МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЗАХСТАНСКО-АМЕРИКАНСКИЙ СВОБОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ БЕРЕМЖАНОВСКИЙ СЪЕЗД ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Сборник докладов международного съезда
(9-10 октября 2014 года)

Часть 1

Усть-Каменогорск
2014

УДК 66: 061.3
ББК 35
В 76

Редакционная коллегия: Е.А. Мамбетказиев
Г.М. Мутанов
З.А. Мансуров
М.К. Наурызбаев
З.М. Мулдахметов
Р.А. Мамбетказиева

В 76 «VIII международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии»: Сб. докл. (9-10 октября 2014 года). – В 2-х ч. – Ч. 1. - Усть-Каменогорск, 2014. – 266 с.

ISBN 978-601-7334-56-7

Сборник публикуется по материалам VIII международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. Тематика статей на казахском, русском и английском языках рассматривает вопросы химии и химических технологий XXI века, переработки минерального и углеводородного сырья и экологии, а также современные проблемы химического образования различного уровня.

Материалы VIII международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии включают доклады, представленные на пленарном заседании и в секциях, посвященных данным вопросам.

Материалы сборника адресованы научным сотрудникам, профессорско-преподавательскому составу и студентам вузов, работникам образования и промышленных предприятий.

УДК 66: 061.3
ББК 35

ISBN 978-601-7334-56-7

© Казахстанско-Американский
свободный университет, 2014

БЛАГОДАРНАЯ ПАМЯТЬ

Мамбетказиев Е.А.
доктор химических наук, профессор, академик НАН РК
президент Казахстанско-Американского свободного университета
Усть-Каменогорск, Казахстан

Посвящается светлой памяти д.х.н., профессора, члена - корреспондента АН КазССР, зав. кафедрой неорганической химии и декана химического факультета Каз Гос Университета им. С.М. Кирова

В моей жизни мне посчастливилось, и я имел честь быть знакомым со многими выдающимися людьми нашего времени, которых могу назвать высоким словом «Учитель». После моего старшего брата Хамита Альхаировича и его жены Райхан Джумагазиевны, которые с детства и юности были для меня мерилом чести и достоинства, хочется отметить как «точкой отсчета» именно Батырбека Ахметовича Беремжанова, который в течение 26 лет являлся бессменным деканом химического факультета Казахского государственного университета.

В то время химфак был самым сильным факультетом ведущего в Республике университета и почти 15 лет завоевывал переходящее почетное звание «Победителя соцсоревнования КазГУ». Здесь работали выдающие доктора наук, профессора, академики, труды которых имели всесоюзное и мировое признание. Это А.Б. Бектуров, Д.В. Сокольский, М.И. Усанович, М.Т. Козловский, В.Ф. Сергеева, О.А. Сонгина, Б.А. Беремжанов, Т.К. Чумбалов, А.Ш. Шарифканов, Х.Д. Мулдагалиев, С.Т. Омаров, Б.А. Жубанов, Е.Ф. Сперанская, В.П. Шмонина, А.И. Зебрева, В.А. Захаров и многие другие, которые создали факультету особый имидж интеллектуальной высшей школы науки и образования Казахстана. И все признавали Б.А. Беремжанова как талантливого администратора, организатора науки и просвещения, как крупного ученого, высокообразованного и культурнейшего человека, восхищались и преклонялись перед его морально - нравственными качествами.

Ведь со дня основания КазГУ в 1934 году и до 1985 года Б.А. Беремжанов работал ассистентом, старшим преподавателем, доцентом, профессором, зав. кафедрой неорганической химии, деканом. Им создана казахстанская школа неорганической химии, в которой разработан бескислотный способ переработки фосфоритов Каратау, детально изучены природные соли Казахстана, исследовано более 100 соленых озер, 15 рек и 39 их притоков, создана теория континентального солеобразования.

На собранном материале более 50 его учеников защитили кандидатские и докторские диссертации. Ряд его соратников стали доцентами и профессорами, заведуют кафедрами и научными центрами, стали проректорами и ректорами ведущих университетов, успешно работают в государственной структуре, промышленном производстве, сфере современного бизнеса. Совместно с сотрудниками Батырбеком Ахметовичем опубликовано более 600 научных работ, несколько монографий и множество научно-популярных статей по линии общества «Знания». Трудно переоценить роль первого в Казахстане учебника по общей химии «Жалпы химия» на казахском языке, по которому несколько поколений студентов высших учебных заведений осваивают сложнейшие понятия современной науки. На базе этого учебника в дальнейшем его учениками созданы по-

собия и учебники для старших классов общеобразовательных школ и колледжей.

Особое внимание следует обратить на то, как Батырбек Ахметович проводил заседания Ученого Совета факультета. Каждое заседание было тщательно продумано и подготовлено. Всегда он поднимал главные проблемы и задачи на текущий период, всегда выступал с энтузиазмом и захватывающе рассказывал о перспективах учебной и научной работы, каждый раз поднимал все новые и новые пласты знаний. Это была настоящая школа повышения квалификации не только для преподавателей, но и докторов и профессоров факультета. Его способность видеть реальную перспективу всегда поражала. В этом проявлялся его талант управленца и организатора науки и образования. На заседаниях Ученого Совета по защите кандидатских и докторских диссертаций Батырбек Ахметович создавал принципиальную, объективную обстановку между членами Совета, оппонентами и выступающими в дискуссиях учеными. При этом непременно сохранялось доброжелательное отношение к соискателю. Трудно сосчитать химиков, которым он помог своим советом, поддержкой, в сложных жизненных ситуациях, в выборе научного направления, в научном руководстве при выполнении курсовых и дипломных работ, кандидатских и докторских диссертаций. Батырбек Ахметович часто курировал своих выпускников и учеников вплоть до достижения ими званий профессора или даже академика Академии наук Казахстана. Будучи прекрасным лектором и оратором, Батырбек Ахметович пользовался непререкаемым авторитетом среди ученых нашей Республики и Советского Союза.

Как активный организатор науки в Казахстане, Б.А. Беремжанов более 20 лет бессменно являлся заместителем председателя Республиканского правления Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. В то время неоднократно проводились выездные сессии правления общества в промышленных регионах, в том числе и в Усть-Каменогорске. Состоялись Всесоюзные съезды Менделеевского общества и в Алма-Ате, на которых происходил обоюдный обмен самыми современными достижениями в области химической науки и промышленности, и наши ученые представляли достойную и равноправную гвардию ученых всесоюзного и мирового уровня. Б.А. Беремжанов являлся одним из республиканских организаторов и участников этих съездов – научных форумов.

Вспоминается один из Менделеевских съездов, проходивших в Санкт-Петербурге (бывший Ленинград), который заслуживает особого внимания в связи с жизнью Батырбека Ахметовича. Его отец Ахмет Корганбекович был из знатного в Казахстане рода «торе». До октябрьской революции он блестяще окончил юридический факультет Казанского университета и достойно представлял интересы казахского народа и народов Средней Азии в I и II государственных Думах Российской империи. В перерыве одного из дней этого съезда Батырбек Ахметович собрал нас, своих учеников, и мы вместе посетили мусульманское кладбище, где находится могила его отца. Мы еще раз были удивлены и восхищены сыновней любовью нашего учителя и его нежностью, с которой он до сих пор следил и ухаживал за этим местом, небольшим кусочком далекой Родины. Вечером он пригласил нас всех на поминальный обед в одном из лучших ресторанов Ленинграда. Из-за своего знатного происхождения Батырбек Ахметовичу пришлось пережить много трудностей в советский период нашей страны, но как сын своего народа и своего времени, он не был сломлен теми обстоятельствами жизни, которые выпали на его долю.

Как пишет профессор Б.Б. Ирмуханов, сегодня некоторые политические деятели «ищут знатных предков, собственную незначимость пытаются компенсировать деяниями своих знаменитых

сородичей. Батырбеку Ахметовичу, его сыну Рустему Батырбековичу, его внуку Даурену Рустемовичу не надо «напрягаться» в поисках такого предка: они соответственно правнук, праправнук и прапраправнук великого казахского просветителя ЫБрая Алтынсарина!». Анеля Абдуловна – его жена, соответствует их статусу (из рода Бокей-хана).

Приближается 50 - летний юбилейный профессиональный праздник в Казахстане под названием «День химика». Впервые на химическом факультете КазГУ он отмечался в 1961 году и был организован при содействии Батырбека Ахметовича. Праздник стал одной из главных традиций химической интеллигенции Республики, на который ежегодно в последнюю субботу или воскресение мая - месяца собираются выпускники различных лет (с интервалом в 5 лет), чтобы «отчитываться» перед руководством, профессорско-преподавательским составом и настоящими студентами об итогах и достижениях в своей личной, научной и производственной жизни, порадоваться встречам со своими преподавателями и однокурсниками, поделиться опытом своей жизни со студентами. Каждый год – это яркие, веселые праздники для всех участников. Спасибо за эти праздники Батырбеку Ахметовичу от всех его учеников, бывших студентов старого, любимого и великого химфака.

С каким благоговением и почтением смотрели на него все студенты, и каким простым и доступным он был для каждого, зная всех студентов персонально, помня их многие годы и при встрече не забывая назвать их по имени. Спасибо за праздники Нового года и 8 Марта, когда Батырбек Ахметович со своей комиссией из лучших преподавателей обходил все кафедры факультета и «восьмогомартовался» со всеми сотрудниками. Как он мог организовать систему соревнования на звание «Лучшей кафедры», «Лучшего преподавателя или сотрудника» факультета, создавать светлую атмосферу радости и веселья, сам обладая при этом неповторимым тонким чувством юмора на любом уровне от солидных академиков до первокурсника! Все успехи химического факультета навсегда связаны с его именем и об этом следует помнить всем, кто сегодня учится и работает на славном химическом факультете Казахского Национального Университета.

Создавая научный и творческий потенциал Казахстана в области химии, Б.А. Беремжанов, как крупный ученый, авторитетный представитель интеллигенции Республики, с присущей ему мудростью и дальновидностью думал о будущем. Он стремился и создавал условия для того, чтобы творческие, целеустремленные, работоспособные ученики, как национальное достоинство Республики, прошли самую передовую блестящую профессиональную школу в лучших научных центрах и университетах Советского Союза под руководством маститых ученых. Сегодня мы понимаем, что он хотел гордиться достойными преемниками отечественной науки и образования. По его непосредственному ходатайству и участию, благодаря огромному всесоюзному авторитету Б.А. Беремжанова, многие студенты и выпускники химического факультета прошли успешную стажировку, аспирантуру, докторантуру в самых престижных университетах Москвы, Ленинграда, Киева, Новосибирска, Ташкента, Днепропетровска, Риги, Таллинна, Казани и других столиц и городов Советского Союза и зарубежья. Батырбек Ахметович мог доверять своим талантливым ученикам, рекомендовал их для дальнейшего повышения квалификации, готовил кадры для будущей научной и педагогической элиты Республики.

Докторантура в МГУ им. М.В. Ломоносова, стажировка в институте электрохимии г. Москвы на ведущих кафедрах химии Ленинградского, Тартуского, Днепропетровского, Казахского госуниверситетов. Кто из нас мог в 60-70 годы мечтать о подобной перспективе? Но именно такую высокую планку поставил передо мной учитель. Помню, с какой

уверенностью Батырбек Ахметович обратился с ходатайством о моей докторантуре к патриарху электрохимического направления в химии академику А.Н. Фрумкину, которого он знал лично. Сколько ответственности, настойчивости, кропотливого труда потребовалось мне для общения с корифеями химической науки на рубеже электрохимии, неорганической, органической, физической химии. Именно эта «высокая планка» послужила для меня своеобразной пробой сил в широком смысле этого слова, позволила приобрести уверенность в своих способностях и возможностях. Сколько великих людей я встретил на своем научном пути! Это – А.Н. Фрумкин, С.И. Жданов, С.Г. Майрановский, Б.Б. Дамаскин, Н.М. Дятлова, Н.С. Лидаренко, В.А. Легасов, В.А. Казаринов, Б.А. Беремжанов, Б.А. Жубанов, А.Ш. Шарифканов и другие.

Успешная единогласная защита докторской диссертации в большом объединенном Ученом Совете химического факультета МГУ стала самой искренней моей благодарностью Батырбеку Ахметовичу за доверие. Скажу больше: это оказанное мне доверие, его поддержка и по сей день незримо ведут меня по жизни. Такое впечатление, что все эти годы он внимательно следил за моими успехами или неудачами, уверенностью или сомнениями, заботами и проблемами, незримо направляя меня к правильным решениям.

Благодарная память возвращает меня к некоторым эпизодам, связанным с ним, заставляя по-новому оценивать Батырбека Ахметовича способность быть уникальной личностью, достойной восхищения. Когда в свое время мне предлагали должности проректора некоторых вузов, Батырбек Ахметович в беседе говорил: «Мне кажется, ты должен быть только первым руководителем. У тебя для этого есть все возможности». И действительно, я стал ректором Усть-Каменогорского пединститута, Восточно-Казахстанского государственного университета, ректором, а затем президентом и председателем попечительского совета Казахстанско-Американского свободного университета международного партнёрства и даже министром образования Республики Казахстан.

Когда в Министерстве образования предложили мне принять руководство УКПИ, Батырбек Ахметович решительно и твердо настоял на необходимости дать согласие: «Не сомневайся, ты сможешь. Ты должен испытать себя». По-отечески заботясь обо мне, он одновременно беспокоился за своего коллегу и единомышленника Ю.К. Увалиева. Его неравнодушное сердце подсказывало ему, что мой приход к руководству пединститутом – это не только посильное для меня поле деятельности, но и реальная возможность предотвратить психологический надлом заслуженного человека.

Таким образом, вся моя дальнейшая судьба связана с Восточным Казахстаном – замечательным промышленным краем, с уникальной природой и прекрасными, талантливыми людьми.

Постепенно удалось наладить морально-психологический климат в коллективе, при хорошей успеваемости студентов мне позволили взять ответственность и в 1991 году ходатайствовать перед Министерством образования СССР о присвоении пединституту статуса государственного университета при проведении принципиальной государственной аттестации.

При поддержке и энтузиазме всего коллектива был создан третий в Республике и первый в суверенном Казахстане Восточно-Казахстанский государственный университет, который в дальнейшем за свою новаторскую сущность получил признание не только у нас, но и далеко за пределами Казахстана. Рядом со мной всегда был мой предшественник, старший друг, коллега, единомышленник Юмаш Каримович, зав. кафедрой технической химии, профессор, первый в республике получивший звание «Почетный ректор» и «Советник ректора».

Это были трудные и сложные годы сомнений и успехов, плодотворного творчества и инновационного поиска, разработки общих целей и философии преобразования современной структуры образования высших учебных заведений. Ряд инновационных технологий образования удалось внедрить в жизнь в период, когда я стал министром образования Казахстана, другие идеи находят понимание и применение по настоящее время.

За это огромная признательность и благодарность первому президенту Республики Казахстан Н.А. Назарбаеву: за его политическую зрелость мирового уровня; за его смелость и решительность в деле развития нашего общества и госструктуры; за его дальновидность и умение своевременно выдвигать перспективные цели и задачи на многие годы, десятилетия вперед; находить профессионалов, выбирать и доверять им внедрение в жизнь инновационных технологий широкого спектра действия в области переустройства общества, промышленности, сельского хозяйства, энергетики, науки, образования и т.д.

Жаль только, что буквально через полгода после моего назначения ректором Батырбек Ахметович ушел из жизни. Но до сих пор меня не покидает ощущение, что он сделал главное дело своей жизни, подготовив огромное количество химиков-специалистов, а также целую плеяду талантливых ученых, организаторов образования, науки, химического производства, государственных управленцев для Казахстана и теперь уже ближнего и дальнего зарубежья. При этом он передал им не только преданность делу, но и высокое чувство порядочности и культуры.

Как часто на сложном профессиональном пути сверял я свои действия с критериями Батырбека Ахметовича! Мне приходилось видеть его в самых разных ситуациях, при которых проявлялись его принципы: чрезвычайно деликатный и непримиримый, великодушный и строгий, хорошо знающий человеческую сущность. Он вовремя мог распознать молодые таланты и был готов помочь их становлению, был настоящим другом и доброжелательным отцом студентов; заботливым и внимательным к нуждам студентов и коллег, но никогда не допускающим унижения, оскорблений или подавления своим авторитетом. Это была великая педагогическая мудрость Б.А. Беремжанова, которой хотелось подражать. Этому человеку не нужно было завоевывать авторитет, он у него был всегда. «Трепетное почтение» - так можно охарактеризовать истинное к нему отношение людей.

Хочется повториться еще раз. Батырбек Ахметович всегда был настоящим лидером, с которым невозможно было не считаться на любом уровне всемерного человеческого признания. Талантливый организатор, научный руководитель, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки, член - корреспондент Академии наук, член правления Всесоюзного Менделеевского общества, автор более шестисот научных работ и монографий по химии, он прекрасно знал, тонко чувствовал, понимал и глубоко разбирался в различных областях знаний: искусстве, народной и классической музыке, литературе, поэзии, истории, психологии, педагогики и т.д. И сейчас трудно поставить рядом с ним кого-либо из современников по широте кругозора, аристократической интеллигентности, высокой образованности, глубине аналитического мышления, прекрасного рассказчика и оратора, по высокой степени тонкого юмора и некоторого сарказма, и при этом общительного, веселого, простого и всем доступного.

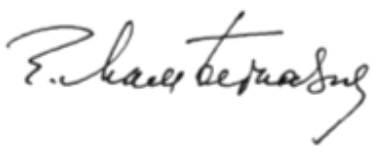
Что касается семьи Беремжановых, то она всегда олицетворяла высочайший эталон человеческих отношений. Это тот случай, когда супруги не только идеально совместимы. Они органично дополняют друг друга, отчего еще более яркими становятся их индивидуальность. Безмерная доброта и некоторая строгость Батырбека Ахметовича дополнялись женским оча-

рованием, обаянием его любимой супруги Анель Абдуловны. Профессионал высшей категории, ведущий нейрохирург Республики, профессор, заведующая кафедрой нейрохирургии, она дома, в семье, была истинной женщиной. Их дом всегда был очень гостеприимным, где часто собирались студенты, аспиранты, коллеги, академики, члены Ученого Совета, научные руководители и маститые оппоненты кандидатских и докторских диссертаций его сотрудников и учеников. По поводу и без повода собирались друзья и родственники. Анель Абдуловна всегда принимала всех с душевной теплотой и сердечностью. И все это при ее огромной занятости на работе и очень ответственной профессией. И особенно поражало ее бережное и внимательное отношение к мужу и сыну Рустему. Ее присутствие в нашей жизни создает ощущение прежних добрых времен. Сумев все эти годы сохранить в семье дух высокого благородства и светлой памяти, она является органичным продолжением своего любимого супруга, его мудрости и величия. Общаясь с ней, их сыном и внуком, мысленно видишь рядом дорогого Батырбека Ахметовича.

Достойную эстафету несут его сын Рустем Батырбекович, кандидат химических наук, ученый, государственный деятель, доцент, проректор вуза, «Почетный профессор КАСУ», бизнесмен. Его внук Даурен Рустемович успешно закончил философско - экономический факультет Казахского Национального университета, успешно работает, недавно женился, и эстафета рода Беремжановых продолжается.

Я действительно счастливый человек. В моей судьбе был не только Б.А. Беремжанов. Но как великую награду я несу по жизни и память о других моих московских учителях и наставников. Это А.Н. Фрумкин, С.И. Жданов, С.Г. Майрановский, Н.С. Лидоренко, Н.М. Дятлова, В.А. Легасов, В.А. Казаринов и др.

Накануне столетнего юбилея, чем дальше время отдаляет нас от живого общения с моим другом, коллегой, учителем Батырбеком Ахметовичем, тем более яркой и значимой становится его особая роль в моей жизни. Казалось бы, за плечами уже собственный профессиональный и жизненный опыт, успехи и признания, уверенность в правоте дел и решений. Но всякий раз, когда приходится в очередной раз осмыслить что-то очень важное, выходить на новые стратегические позиции, я отчетливо осознаю, что мысленно советуюсь со своим наставником, сверяя по нему предпринятые шаги. Я низко кланяюсь памяти дорогого всем нам человека, и сегодня я готов многое отдать за то, чтобы спустя десятилетия он «мог бы почувствовать» искреннюю благодарность моего сердца за все, что связано с его именем. И все эти годы, когда нет со мной рядом дорогого человека, мне так не хватает общения с ним. Как хочется порадовать Батырбека Ахметовича успехами и достижениями его учеников и последователей. Хочется показать все то, что мне удалось сделать за прошедшее и сегодняшнее время. Чтобы в ответ услышать его лаконичное «Я знал, что ты сможешь. Я верил в тебя».

Президент КАСУ,
академик НАН РК  Е. Мамбетказиев

ШКОЛА БЕРЕМЖАНОВА

Шарипова Н.С., Бекмухаметова Ф.С., Мулдагалиева И.Х.
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Батырбек Ахметович Беремжанов. Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Академии наук КазССР, Заслуженный деятель науки КазССР. Это имя знает каждый химик нашей страны. Ученый, педагог, воспитатель, корифей химической науки и образования Республики – он был ярким представителем казахской интеллигенции, славным сыном своего народа, имя которого золотыми буквами вписано в историю Казахского национального университета им аль-Фараби, в историю науки и культуры Казахстана.

В октябре 2014 года в г. Усть-Каменогорске на базе Казахстанско - Американского свободного университета под руководством президента университета, академика Ережепа Альхаировича Мамбетказиева - достойного ученика Батырбека Ахметовича, состоится очередной Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии.

История Казахского национального университета им аль-Фараби и химическая наука Казахстана неразрывно связана с именем Батырбека Ахметовича Беремжанова. В 1934 году он стал одним из первых молодых преподавателей химического факультета, на котором проработал до 7 марта 1985 года – последнего дня своей жизни. Более полувека служения химии, высшему образованию, подготовке химических кадров для страны! Человек государственного мышления, думающий о будущем страны, о развитии, становлении химической науки, образовании и подготовке кадров высшей квалификации, Батырбек Ахметович сумел сохранить, создать условия для совместной творческой созидательной работы с уникальной командой единомышленников – это замечательная плеяда великих ученых и педагогов: А.Б. Бектуров, И.Н. Азербаев, М.Т. Козловский, М.И. Усанович, Д.В. Сокольский, О.А. Сонгина, А.Ш. Шарифканов, Т.К. Чумбалов, Е.Ф. Сперанская В.Ф. Сергеева и др., которая принесла славу факультету. Это была «Эпоха Беремжанова», связанная с эпохой становления и развития химической науки и образования Республики, он – непосредственный активный участник и созидатель этого процесса.

Двадцать шесть лет Батырбек Ахметович был деканом химического факультета, который под его руководством стал общепризнанным ведущим центром науки и образования, центром подготовки химических кадров, центром подготовки химической элиты страны, получившей мировое признание. С именем Батырбека Ахметовича ассоциируется расцвет химического факультета, который был одним из ведущих факультетов Советского Союза и занимал третье место после Московского и Ленинградского государственных университетов.

Апофеозом достижений химической науки в Казахстане было проведение в Алма-Ате представительного форума – XI Всесоюзного Менделеевского съезда химиков, в котором принимали участие ученые из многих стран мира. Это было свидетельством признания ученых и химической школы Казахстана. В большой мере проведению этого форума, в основном, на базе химического факультета, способствовал авторитет, организаторский талант и энергия Батырбека Аметовича, членом Оргкомитета которого он был. Он беззаветно служил химическому образованию и науке, проявляя незаурядный талант руководителя, государственное мышление, масштабность, профессионализм.

Батырбек Ахметович опережал свое время, смотрел в будущее, уже в те годы он думал о подготовке конкурентоспособных специалистов не только республиканского уровня.

На встрече с коллективом КазНУ глава государства Нурсултан Абишевич Назарбаев сказал: «Вы должны готовить в стенах университета не просто высококвалифицированного специалиста, а прежде всего личность, отвечающую требованиям времени». На это и была нацелена вся деятельность Батырбека Ахметовича.

Батырбек Ахметович был известным ученым. Круг его творческих и научных интересов был необычайно широк. Он был выдающимся специалистом в области неорганической химии, физикохимии растворов и технологии неорганических веществ. Ему принадлежат работы, связанные с изучением такого уникума Казахстана, как соленые озера и солевые залежи. В процессе этой огромной работы были исследованы воды озер Балхаш, Алаколь, 100 соляных озер, 15 рек и 39 притоков, которые завершились созданием теории континентального солеобразования.

Он по праву считался «авторитетным знатоком природных вод аридной зоны СССР». Ученый проводил также исследования природных фосфатов Казахстана – фосфоритов Каратау и Актюбинского месторождения с целью переработки их на высококачественные удобрения. Благодаря его усилиям, стратегическому подходу по развитию химического факультета, появились новые кафедры, проблемные лаборатории, увеличилось количество студентов, аспирантов, докторов наук.

Научная деятельность Батырбека Ахметовича была тесно связана с огромной педагогической деятельностью. Необходимо особо отметить его большую роль по созданию учебной литературы по химии, в становлении химической терминологии на казахском языке. Еще в 30-х годах он одним из первых начинает работу по распространению знаний среди молодежи, по созданию учебной литературы на казахском языке. Он стоял у истоков формирования казахской терминологии по химии.

Его перу принадлежит первый фундаментальный учебник «Жалпы химия», который переиздавался трижды. Разработка химической терминологии на казахском языке позволила издать русско-казахский толковый словарь химических терминов, который дополняется и совершенствуется его учениками. Более 30 лет он был членом Государственной терминологической комиссии при Совете Министров КазССР.

Батырбек Ахметович был талантливым воспитателем молодежи. И не только молодежи. Его влияние испытывали на себе многие поколения химиков, коллег, педагогов, научных работников, всех кто общался с ним. Он пользовался искренней любовью окружающих. Ему были присущи огромная доброта, человечность, честность, порядочность, он был примером организованности, требовательности, никогда не терял чувства такта и вежливости. Трогательную заботу Батырбек Ахметович проявлял о студентах, поэтому не одно поколение выпускников химфака помнят своего Учителя, с теплотой вспоминают его доброту, помощь и поддержку.

Человек высокой культуры и интеллигентности, Батырбек Ахметович был одарен многочисленными талантами и достоинствами: блестящий аналитический ум, организаторский талант, исследовательский дар, энциклопедические познания, чувство высокой ответственности, твердость в своих убеждениях, умение ставить цели и решать их, решительность и настойчивость, любовь к жизни, искрометный юмор, а самое главное – большое сердце, уважение и доброе отношение к людям. Невозможно перечислить все его достоинства, но было ясно одно, что на химфаке, в нашем доме есть великий мудрец, и магия его мудрости окружала нас.

Личностные качества Батырбека Ахметовича способствовали созданию единого творческого коллектива, его уважали маститые наши учителя - академики, ценили и прислушивались к его

мнению. Он умел не только работать, но и отдохнуть с коллективом, вдохновлял кафедры на проведение Дня химика, Нового года и других праздников, были задействованы и студенты, и сотрудники, и преподаватели – жизнь на факультете «била ключом».

Вот уже более 50 лет ежегодно в стенах химического факультета в «День Химика» в Малахитовом зале имени Батырбека Ахметовича собирается «род химический», химики разных поколений, чтобы вновь и вновь окунутся в родную ауру нашей «Алма - Матер», вспомнит наших дорогих учителей под девизом Батырбека Ахметовича «Біз химия ғасырының тұргын адамдарымыз».

Школа Беремжанова славится своими учениками - известными педагогами, учеными, которые являются элитой химического образования и науки нашей страны.

В память о Батырбеке Ахметовиче к его 100-летию были выпущены две замечательные фундаментальные книги - «Эпоха Беремжанова» и в серии «Өнегелі өмір» (Жизнь замечательных людей) «Батырбек Беремжанов» (1, 2), характеризующие многогранную научную, педагогическую и общественную деятельность, его вклад в развитие и становление химического образования и науки республики, воспоминания ученых, соратников, коллег, учеников, избранные статьи, доклады и выступления.

Дело Батырбека Ахметовича живет и продолжается его учениками, и память о великом человеке, педагоге и учителе навсегда останется в наших сердцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эпоха Беремжанова. - Алматы, Қазақ университеті, 2011.
2. «Өнегелі өмір» (Жизнь замечательных людей) «Батырбек Беремжанов». – Алматы, Қазақ университеті, 2011.

ТЕКТІ ӘУЛЕТТІҢ ТЕКТІ ҰРПАҒЫ

Кузембаев Қ.К.
химия ғылымдарының докторы, профессор
Қазақстан Республикасына еңбегі сіңген қайраткер, Алматы, Казахстан

Бұл мақаланың негізгі мақсаты бұрын бізге беймәлім болып келген Баташ ағаның шыққан тегіне назар аудара отырып оның рухани болмысын, шыққан ортасы арқылы танып-білу. «Тектіден текті туады, тектілік тұқым қуады», - деген бұрынғылардан қалған тағылымдық сөз 300 жыл бойы халқына адал, үлгілі қызмет етіп келе жатқан белгілі әулет шақшақ Жәнібектің ұрпақтарына арнап айтылған нақылдай көрінеді.

Әрбір тұлғаны халқы оның ел алдында атқарған игілікті ісімен, артында қалдырған рухани мұрасымен бағалайтыны белгілі.

Жаңадан бас көтере бастаған, батысы мен шығысында екі алпауыт империяның қоршау қыспағында тұрған қазақ хандығына 250 жылға созылған жоңғарлықтардың жойқын шабуылдары, онымен қатар казактардың, қалмақтардың, башқұрттар мен хиуалықтардың оқтын-оқтын жасаған жорықтары халқымызды ақтабан шұбырынды алқакөл сұламаға әкеліп, аты мен заты тарих саханасынан мүлде өшіп, жойылып кеткелі қыл үстінде тұрған кезде, елі- жері үшін қол бастап қаһармандық ерліктерімен бүгінгі тәуелсіздікке келуімізге жол ашқан атақты баһадүрлер: қанжығалы Бөгенбай, шақшақ Жәнібек, қаракерей Қабанбай, тама Есет, шапырашты Наурызбай, керей Жәнібек халқымен қайта қауышып, бүгінде елі ардақ тұтатын есімдерге айналды.

Батырлығы, қайраткерлігі, ақылы мен билігі туралы жазба құжаттарда ізі қалған, ауыз-жазба әдебиеттің қаһарман кейіпкеріне, халық жадында аңызға ай-

налған тарихи ірі тұлға Қошқарұлы шақшақ Жәнібек ұстазымыз Б.А. Бірімжановтың жетінші бабасы екенін біздердің біле бастағанымыз 1981 жылдың 10 желтоқсанында өткен мерейтойлық салтанатты кеште той иесі Баташ ағаның айтқан қорытынды сөзінен бастау алады. Айтуынша, шын жүректен үкімет пен партияға достық орденімен марапаттағаны үшін алғысын білдіре келе, марапаттық достық орденінің өзі үшін ерекше Символдық та мәні барлығын, оның Ресеймен достықта болуға ниет білдіріп, алғашқы тарихи құжатқа қол қойған дала билерінің бірі өзінің бабасы тархан Жәнібекті осы кеште есіне түсіріп тұрғанын тебіреніспен айтқан еді. Осыдан бастап Баташ ағаның әулеті - бабалары тұрмақ, өзін толық білеміз деген байырғы химиктердің қалыптасқан пікірлеріне күмән келтіре бастадық. Бүгінімізді толық тану үшін өткенімізді білуіміз керек, ол тәрбиелік мәні бар келешегімізді дұрыс бағытқа жетелейтін өмір заңдылығы. Баташ ағаның бабалары және өзі де адами тұрғыдан да қызығушылық тудырады. Ол заңдылық, өйткені шақшақ Жәнібектен тараған ұрпақ буындарының барлығы да ел басқарып, әділ билік еткен, сондықтан да Халқы құрметтеген ірі қайраткерлер, үлгі болған парасатты ұлы тұлғалар.

Кісілік, парасаттылық, ірілік тектілік арқылы сипатталатын адами болмысының ішкі дүниесінен бастау алатын, бір жұмыр баста сирек тоғысатын оны төрге де, таққа да отырғызатын, ұлықтататын, айналасындағыларға дем, рух беретін, рухты, намысты таптатпай асқақтататын, ер-азаматты саналы түрде халқы үшін құрбандыққа да итермелейтін осы қасиеттер.

Адами киелі қасиеттер әр заманның, әр буындарының кейбірінің ғана еншісіне сирек те болса Алладан нәсіп болып дарыған һәм даритын рух нұры. Ондай тұлғалар ауызбірлікте болса халқының бағы, ірге тасы берік «мәңгілік ел» болмақ, алауыздықта болса оның соры, трагедиясы, халқы азып, ыдырап құл болмақ. Бұл ой түйіні төменгі-жоғарғы лауазымды қызмет тізгінін ұстағандарға да тиесілі, өйткені өркениетті қоғам құрумен оны дамытудың аса қажетті кепілдерінің бірі тәртіп - оның кілті әркезде де бірлік, ынтымақ бола бермек.

Міне, осындай адами қасиеттердің нышанын, оның тамаша үлгілі тұстарын ҚР ҰҒА-ның корреспондент мүшесі, химия ғылымдарының докторы, профессор Б.А. Бірімжановтың өткен өмір жолынан, атқарған қызметінен, кәсібилік іскерлігі мен өнеге-тәрбиесінен, ақыл-кеңесінен, жүріс-тұрысынан оның шәкірттері, аға және іні буын замандастары, әріптестері, ағайын-туыстары, һәм достары да байқады, сезінді және көрді де.

Биылғы (9-10. X. 2014) Өскемен қаласында Қазақ-Американ еркін Университетінің қолдауымен екінші рет өткізілгелі отырған химия және химиялық технологияға арналған Бірімжанов атындағы халықаралық съезд ұлағатты ұстаз, білімғылым қайраткерінің қоғам санасында тұлға ретінде қалыптасып, ұлттық мақтанышымызға айналғандығының жарқын айғағы.

Біздер білетін ұстаз Бірімжанов Б.А. Республика һәм Одақ көлемінде жоғарғы оқу орындарының көрнекті ұйымдастырушысы, іскерлігі шыңдалған кәсіби маманы, өмірлік тәжірибе-тәлімі, қажыры мен жігері, батылдығы мен қайраткерлігі жеткілікті, білім және ғылым әлемінде білікті көшбасшы ретінде танылған тұлға. Өз міндеттерінде жоғарғы жауапкершілікті, атқарған жұмыстарына адал һәм сенімді, уәдесіне берік, шәкірттер, оқытушы-профессорлар корпусы және ғылыми қызметкерлер, тіпті қарапайым халықтың өзімен де күнделікті қарым-қатынаста, жүрек жылуы мол, жаны жайсаң,сабырлы, бірқалыпты кішіпейіл мінезімен оларға қолдау, жігерлендіру, қамқорлық көрсетуде, ақыл-кеңес көмек беруде адами қасиеттердің шапағаты мен қайырымдылығының небір тамаша үлгілерін көрсетті. Ал мәселелер шешу мен адам тағдырына келгенде әділеттілік пен кәсібилік ту етті. Ұжым басқаруда, факультет келешегін айқындауда, кадр мәселелерін

шешуде, талантты жастарды топтастырып, ғылыми бағыт беруде қатал талаптар қоя білді, олардың келешегін болжағанда көрегендік, ал ақыл-кеңес беруде – даналық танытты. Ұлағатты ұстаздың ғалымдық, білімділік, біліктілік, кәсіби іскерлік, қайраткерлік,көрегендік, кең ойлы, үлкен жүректі адами қасиеттері оны зор абырой – беделге көтерді, халықтың сүйіспеншілігі мен шынайы құрметіне бөледі.

Қандай ұлт өкілі болмасын жасына, қызмет бабына қарамастан ұстазға деген олардың ықыласын, сый-құрметін, әркезде айтатын жылы лебіздерін естіп шәкірттері - біздер әруақытта да марқайып, мақтаныш сезіміне бөленіп қалатын едік.

Ұлағатты ұстаздың бақилық болғанына да (03. 07. 1985 ж.) міне,отыз жылдай болып қалыпты. Бірақ қатал уақыт таразысы ұстаздың рухани мұрасының көмескіленетіндігін, қайта уақыт өткен сайын оның білім, ғылым саласындағы іскерлігінің, ірілік пен ізгілікке толы гармониялық болмысының назар аударар тұстарының айқындала һәм жарқырай бере - тіндігін аңғартады. Осындайда ғой «Тау алыстаған сайын биіктей береді» - деген халық даналығының жаңа сипат алып жаңғыруы.

Жүрген ортасына сыйлы кісілерді халқы тану үшін алдымен олардың тегін сұрастырудан бастайтыны ертеден келе жатқан дәстүр.

Сонымен, ауызша, жазбаша шежіре деректеріне сәйкес Баташ ағаның тектік желісі:

Көшей - Шақшақ – Қошқар - Жәнібек - Дәуітбай – Мұса – Шеген –Бірімжан – Қорғанбек – Ахмет – Батырбек – Рүстем - Дәулет.

Баташ ағаның бабаларының барлығының өмір сүрген ортасы (қыстауы) ТОсынның құмы, қысы жылы, отты, малға жайлы, ал жайлауы Орск, Қостанай (Торғай, Тобыл өзендері) маңы болса керек.

Баташ ағаның арғы бабасы Қошқарұлы Жәнібек (1693-1752) 17 жасында Тәуке ханның қолымен жауға шауып, жекпе-жекте қалмақ батырын өлтіреді. (1) Жоңғарлармен 1717 жылы Аягөзде, 1727 жылы Бұлантыда, 1729 жылы Аңырақайда болған ірі-ірі шайқастарда қол бастап көзге түскен даңқты халық батырларының бірі. Шақшақ Жәнібек Әбілқайыр ханмен достықта (2) болған оның кеңесшісі, Нұралы ханға ақыл –кеңес беруші ретінде көрінсе, ал қазақ тарихының Геродоты А.И. Левшин (3) оны қыр қазақтарының аса құрмет тұтар батырлығына ақылы сай, халық арасында ханмен билік дәрежелері тең тұлға етіп сипаттайды. Шоқан Уәлиханов:

«Асқан батырлығына қоса Жәнібек көп тыңдап, аз сөйлейтін, ердің құнын екі ауыз сөзбен тындыратын ақылды, сыншы, тәкаппар кісі болған» - десе, Тәттіқара абыз:

«Қамыстың басы майда, түбі сайда
Жәнібек Шақшақ ұлы болат найза,
Алдынан жар, артынан жау қысқанда,
Ер жігіттің ерлігі осындайда», - деп толғанады.

Халық қамын ойлаған Ш. Жәнібек патша шенеуніктерінің алдында мәселе көтеріп Троицк қаласында, Звериноголовская, Верхнеяицкая бекіністерінде саудасаттық нүктелерін ашып, оның айырбастау түрін дамыту керектігін айтады. Сұраныс Троицк қаласында іске асады. Жәнібек батырға 1743 жылдың 11-ші шілдесінде Ресей патшайымы Елизавета өз жарлығымен тархан (генерал-фельдмаршал) атағын береді.

Баташ ағаның келесі бабасы Шақшақ Жәнібек ұлы Дәуітбай. Батырлығы мен билігі арқылы халқына жаққан, 1759 жылы Тархан атағын алған тұлға.

Торғай шөлейтті өңір. Дәнді дақылдар егіп өсіру үшін аса қажетті су қоймасын (әуіт) салдырған. «Дәуітбай әуіті» көнекөз қариялардың айтуынша тың игеру басталғанға дейін халық қажетіне жарап, қызмет көрсетіп тұрған.

Дәуітбайдан Мұса батыр мен Шеген батыр тарайды. Батырлық атақты оларға заманында халық берген. Арғын руының биі Шегеннің халық арасындағы жоғары беделі мен атағын Орынбор шекаралық комиссиясы да мойындап құрметтеген, һәм онымен санасқан. Кенесары Қасымов-

тың көтерілісіне қосылмаған (4), бірақ патшалық отарлау саясатына қарсы екенін 1845 жылы сұлтан Ахмет Жантөринге «Біз кеңесіп іс қыла алмадық, сондықтан мен өзімді лауазымды би, сені тақтағы сұлтан деп есептемеймін. Өйткені сен жұртшылықтың келісімінсіз бекініс салуға орыстарға рұқсат бердің», - деп жазған айыптау хатынан аңғаруға болады. Орынбор шекаралық комиссиясының арнаулы қорындағы 1849-1864 жылдардағы құжаттарында әскери старшина подполковник Қазыбек Шегенов туралы жазбаларында оның әкесі - Шеген Мусиннің беделі мен атағы Қазыбекке әлі күнге дейін көмектесуде деп жазған.

Шегеннің қызы - Айжан – Бірімжанның әпкесі болып келеді. Айжанды қыпшақ руының биі Балқожаның бласы Алтынсарыға ұзатады. Ол қазақ халқының атақты ағартушысы Ыбырай Алтынсариннің анасы. Сәби кезінде әкеден жетім қалып тәлім-тәрбиені нағашы атасы берсе керек.

Кенесары Қасымов бастаған жасақ мал, азық-түлік, адам бермедің деп Балқожа бидің аулын шауып мал - мүлкін талан – таражға салады. У – шу, азан – қазан тобырдың арасынан бала жетектеген келіншек Кенеге қарай ұмтыла басып «Әй Кене! Сен Абылайдың немересі, мен Шақшақ Жәнібектің ұрпағы. Төс қағысып серттескен, достығымыз ұрпағымызға дарысын деп бабалардың өсиет еткенін ұмыттың ба? Тоқтат! ауылды шапқаныңды. Қайтар елдің дүние-мүлкін», - деген екен. Кене, кешірім сұрап, алғандарын қайтартқан. Ұлы ағартушы, демократ Ыбырай Алтынсариннің «Өсиет» атты өлеңінде нағашыларына берген сипаттамасақ нағашы жұртының атқарған игілікті іс-әрекеттерінің қандай болғанын аңғаруға болады.

Арғыннан сол күндері Шеген шықты
Халайық айбынынан қойдай ықты
Ауызы алты қарыс сан арғынның
Қойдырды тентектік пен бұзықтықты
Бірімжан, Қазыбек би бабалары
Арғынның атасындай даналары
Жігіттер болған ерге тасыр етпе
Жақсылық жер менен көк аралары.

Шақшақ Жәнібектен тараған ұрпақтың барлығы дерлік ұшқыр ойлы, шешендігімен елге танылған билер. Баташ ағаның үлкен әкесі Бірімжанұлы Қорғанбек Орынбор генерал – губернаторы Барабаштың бастауымен Торғайлық делегация құрамында патша ағзамның қабылдауында болады. Жақындай келе патша: «Осы қырғыз-қайсақтардың жаны неге өтірікке құмар?» - деп салады. Қорғанбек:

«Жоғары мәртебелі тақсыр! Келістіріп өтірік айтпасаң орыс чиновниктері шындықты қабылдамайды ғой», - деп жалма-жан жауап қайтарады. Патша: генерал – губернаторға қарап:

«Қымбатты генералым! Енді қақырықты қабылдай бер» - десе керек. Патша алдында тайсалмай, жаңылмай ұтымды жауап берудің өзі батылдық амал емес пе. Тағдырдың мынадай қызық тұстарына да көңіл аудармасқа болмас. 1864 жылы Торғай қаласында Баташ ағаның бабасы билер Бірімжан мен оның ағасы Қазыбек бала оқыту үшін жиені Ы. Алтынсаринге мектеп ашып береді. Ал Баташ ағаның туған нағашысы Альмухамед Күнтөреұлы Сейдалин (1869 – 1898 ж ж.) 1882 ж. Ыбырай Алтынсаринмен бірге Торғай қаласында қазақ - орыс училищесін ашады, ал 1882 ж. ол Ырғыз қаласында қазақ қыздары үшін 4 сыныптық мектеп аштырады. Ол офицерлік шендегі сұлтан – правитель, генерал кавалерии (1866 – 1869 ж.ж.) Торғай уезінің судьясы (1869 – 1888 ж.) қызметін атқарған, ол ағарту ісіне белсене ат салысқан заманының көрнекті қоғам қайраткері болатын. Орыс география қоғамының мүшесі. Оқымысты ориенталистер: В.В. Григорьев, В.В. Вельяминов – Зернов, В.Н. Семенов, Ш. Уәлиханов т.б. достық қарым – қатынаста болды, хат алысып тұрды.

Екінші назар аударатын жайт Баташ ағаның жұбайы – Анель Абдулқызы Букейханова белгілі нейрохирург, медицина ғылымдарының кандидаты, Әбілқайыр

ханның ұрпағы, ал анасы - Гүлжауһар Альмухамедқызы Сейдалина – Бірімжанова да Әбілқайыр ханнан тарайтын төре тұқымынан болып келеді.

Қазақ тарихында айқын із қалдырған ардақты екі тұлға - Әбілқайыр хан мен Шақшақ Жәнібек тарханның – достығының желісі кейінгі ұрпақтары арқылы «мыңжылдық құда» туыстығына айналуы тағдырдың берген сыйы болса керек.

Баташ ағаның әкесі - Ахмет Қорғанбекұлы Бірімжанов (1871 – 1927 ж.ж.) Орынбор гимназиясын, 1896 жылы Қазан Университетінің заң факультетін алтын медальмен бітірген, мемлекеттік I және II Дума депутаты, ұлттық мәселелерді көтерген көрнекті қайраткер, Алаш партиясын құрушылардың бірі. Кеңес үкіметінің Алаш партиясының мүшелеріне жасаған кешірімінен соң олар лауазымды қызметтерге тартылды. Ахмет Бірімжанов наркомюсттің заң шығарушы бөлімін басқарды, біліктілік пен іскерлік танытты, коллегия мүшесі, Қазақстанның жоғарғы сот мүшесі ретінде жауапты міндеттер атқарды, абырой – беделге ие болды, қалыңмал мен әмеңгерлікті жою туралы заң, Республикалық конституция жобаларын жасады, оларды қолданысқа енгізді.

Жоғарыда айтылғандай Баташ аға бабаларынан ұрпақтан ұрпаққа дарып келе жатқан халық мүддесінен туындаған, ірі – ірі істерде танылған қайраткерлік қасиетті өмірлік мұра еткен. Оның қызмет бабындағы білім - ғылым саласындағы қайраткерлігі жетерлік һәм көпшілікке мәлім. Менің айтайын деп отырған әңгімем жалпы жұртқа беймәлім болып қалған ұлттық деңгейдегі ұстаздың өз аузынан естіген қайраткерлік сипаттағы іс - әрекеттері.

Машинада Баташ аға, Е. Ерғожин, Е. Мамбетқазиев рүлде мен Шелек бағытындағы трассамен 1978 ж. көктемде келе жатырмыз. 1964 – 1965ж. ж. Зил маркалы қара көлік түс кезінде келетін де ескі химфак ауласында тоғарылып қалатын. Машинада кім болды екен дегендей біздің сол кездегі қызығушылығымызды мен еске алып едім, ұстаз әңгімені өзі өрбітіп әкетті. Келіп жүрген кісі белгілі мемлекет және қоғам қайраткері И. Омаров (ҚОПК хатшысы, мәдениет министрі, мемлекеттік жоспарлау комитетінің бірінші орынбасары) болып шықты. Келуінің себебі қазақтың ақиық дүлдүл ақыны М. Жұмабаевты ақтап алу туралы ақылдасып, оны шешу жолдарын қарастыру. Бұл қадамға баруға ұйтқы болған белгілі классик жазушымыз С. Мұқановтың үйіндегі болған кездесудің әсері болса керек. Қазақтың біртуар азаматы М. Бутин (қаржы министрі) Баташ аға мен И. Омаровты «бас құда» етіп С. Мұқановтың қызын баласына айттыра барған жолы екен. Ол үйде құдаларды күтіп алу рәсіміне қатысуға бетке ұстар ақын-жазушылар жиналған. Құдаласу рәсімі қызықтты түрде көңілді өтіп жатса керек. Кенет желіге қосылған радиодан өлеңдер мен поэмалардан үзінді оқыған диктордың дауысы отырғандардың назарын аударғаны сонша, гуілге басып отырған жұрт күрт тыныштала қалады.

Оқылған өлеңдер ұстазға бұрыннан таныс болғанымен диктордың атаған авторлары басқалар болып шығады. Батекең «Бұл қалай? Өлеңдер Мағжан Жұмабаевтікі ғой», - дап жан-жағына таңдана қарайды. Ешкім де үндемейді. И. Омаров та таңырқаған кейіпте қалады. Міне, осы отырыстан кейін, И. Омаровтың Батекеңе келуі басталса керек. «Халық жауы», - деп атылған М. Жұмабаевты бала жасынан талай рет көріп, өлеңдерінен үзінділерді жатқа да білетін Баташ ағаны таң қалдырған жәйт Мағжан шығармаларының басқа ақындарға телініп кеткендігі болатын. Батекең Қызылжар қаласында оқып жүрген кезінде сыныптас қыздың үйіне барып, сабаққа онымен бірге дайындалады екен. Үй иесі татар келіншек сұлу болса керек. Мағжан Жұмабаев сол үйге жиі келіп өзінің келіншекке арнап шығарған өлеңдерін халық әні «Жеңешеме»-нің әуеніне салып оқып беретін көрінеді. Екеуі ақылдаса, жан-жақты кеңесе отырып, М. Жұмабаевты жақсы білетін Қызылжарлық Қазақ Мемлекеттік

университетінің орыс тілі кафедрасының меңгерушісі, профессор Махмудовты араластыруды жөн көреді де оны үгіттеп, қиындықпен әйтеуір көндіреді. Белсене кіріскен профессор Махмудов көптеген жұмыстар атқарып, Мәскеудің оң шешіміне жетіп, тек республиканың шешімі қалған кезде қазақ әдебиетінің белгілі қайраткерлері өре түрегеліп, бұл істі тоқтатып тастайды. Көпшілік осы күнге дейін біле бермейтін бұл игілікті жұмыстың басында идеологиялық қылыш қынабына салынбай тұрған кездің өзінде батылдықпен қарымды іске бағыт беруші болып халқымыздың ардақты перзенттері Б.А. Бірімжанов пен И. Омаров тұрды. Ұстаз М. Жұмабаевтан бір ауыз үзіндіні жатқа айтты да осыны сендер өлеңге қосып айтып жүріңдер деді.

Сүйші сәулем, тағыда сүй тағыда,
Жылы булы қан тарады бойыма.
Бұл ләззаттың бір минутын бермеспін,
Күллі әлем, дүние мүлкі тағына.

Поэзия алыбы ақталып, оның 1988 ж. шыққан екі томдық кітабынан көкірегімізде бірден жатталып қалған ұстаз аманаттаған үзіндіні тез-ақ тауып алдық.

Батырлық батылдық нышаны. Батылдық тек соғыс сахнасында ғана көрініс беретін қасиет емес, ол күнделікті бейбіт өмір ағымында үлкенді-кішілі іс-әрекеттерде, тағдырлық адами қарым- қатынастарда, кейде шектен шыға ширыққан жағдайларда да еркін байқалатын көбінде басқалардың есінде қалатын жағымды амалдар. Батылдық сипаттағы қасиеттер әркезде де ұстаз бойынан көрініс табатын. Өзім куә болған кейбір көріністерден мысал келтірсем: 1963-1964 жылдардың бірінде деканымыз 7 –ші аудиторияда ұжым жиналысын өткізіп өзі төрде отырған. Кенет аудитория есігі тарс ашылды да, түрінен адам шошитын, ұзын бойлы 30-дар шамасындағы кавказдық (шешенге ұқсайды) жігіт ұстазға қарай ұмтыла екіүш қадам басты да, кілт тоқтай қалып, жан-жағына алақ-жұлақ қарай бастағанда зал үрейленіп кетті. Тек декан ғана өз тарапынан ешқандай сасқалақтау нышанын байқатқан жоқ, қағазға қарап отырған күйінде саспай байырғы дауысымен «Валько! Мынаны шығарып жібер», - деп факультетте тәртіп жағынан жетекшілік ететін полковникке бұйрық етті. Әруақытта погонсыз әскери киіммен жүретін ол деканға жақын мелшиіп қатып тұрып қалған қандай оймен келгені белгісіз адамның қолтығынан ұстаған бойы жетектеп сыртқа алып кетті.

1977 жылы Баташ аға бастаған Х. Оспанов, Е. Мәмбетқазиев, Қ. Күзембаев, Қ. Шойынбеков балаларымыз Рүстем, Қанат, Ерік, Айдар Берік және Серікті Н. Нұрахметов ауылында Талдықорғанның 3500-4000 м. биіктікте орналасқан субальпілік флоралы атақты Сарноқай жайлауына 10 қанатты киіз үй тіктіріп қонақ етті. Қайтар кезде Баташ ағаға бекітілген рафикке отыра бастадық. Түсетін жолымыз қауіпті. Жолды алдын –ала байқаған рафиктің жүргізушісі рүлді тастай сала, көлік жүргізуден үзілді-кесілді бас тартты (1 кластық маман бола тұра). Балаларды Нұрахметов үлкен машинаға отырғызып айналма ұзақ жолмен алып кетті. Рүлге кезінде Ош-Хорог қауіпті тау жолдарында әскери жүргізуші болып әбден ысылған жергілікті жігіт - Талғат отырғызылды. Жайлаудан түсетін ирелең жол, ол жалғыз машина сиятындай тар. Оның сол жағы жота-жота тау сілемдеріне тірелген. Ал оң жағы 10 км. төмен қарай жолмен жарыса созылған құзды құрдым терең саймен шектелген. Қарасаң болды бас айналып,жүрек дүрсілі жиілеп қорқыныш пен үрей туғызар тік терең құз басталады. Рафик жүріп кетті. Салонда Х. Оспанов, Е. Мәмбетқазиев және мен. Кабинада Баташ аға құз жағындағы орындыққа жайғасты. Жылдамдық үдеген сайын жүрек соғысы жиілеп тамаққа тығылғандай бойды, қорқыныш-үрей сезімдері еріксіз билей бастады. Бетімізді құз жақтан тауға бұрып, көзді жұмып, жаратқаннан сәттілік тілеп, бірақ үрей құрсағында қала бердік. Бір кезде машина төмендегі кішкене өзеннің жағасына келіп кілт тоқтады. Бойымызды билеген қорқыныш дірілі әлі басылар емес, бірақ есімізді жиып сыртқа шықтық. Ойымызды айтпаса да оқып біл-

гендей жүргізуші сөйлей жөнелді. «Осы жолмен көптен бері машина жүргізіп келемін. Кабинада бірге отырғандардың үрейленіп әбігерге түсетіндерін, қорқыныштан жанын шүберекке байлап, жылайтындарын да талай көрдім. Мені де қорқыныш сезімі билейтіні рас. Ағайдың көңіл-күйі қалай екен дегендей көз қиығымен бақылап отырдым. Жүзінен, қимылынан қорқыныштың ешқандай нышанын көре алмадым. Бұл кісіге таңғалып қайран қалдым. Не деген жүректі адам!!!». Ол кезде біздер Баташ ағаның Абылай ханның бас батырының бірі Шақшақ Жәнібектің тікелей ұрпағы екенінен бейхабар едік: Батырлық та тұқым қуалайтын қасиет емес пе, оған таңқалуға да болмайтын шығар.

Қайсарлық мінез батылдықтың баспалдағы. 1981 жылы 27-30 қыркүйекте Баку қаласында жалпы және қолданбалы химия бойынша XII – Менделеев съезі өтті. Съезд қонақтарына мерекелік концерт берілді. Мәдениет сарайына кіргізу, қонақтарды орындарға отырғызу тексеріс елегінен өткізілді. Баташ аға, ҚҰҒА-ның химия-технология бөлімінің академик – секретары, химия институтының директоры Б.А. Жұбанов және мен бос қатардағы орындарға келіп жайғастық. Сол сәтте бір кісі жүгіре басып кірді де «Бұл бюро мүшелері отыратын қатар, отыруға болмайды, бір қатар жоғарылаңыздар», - деді. Болат Ахметович екеуіміз орнымыздан тұрдық, бірақ Баташ аға қозғалған жоқ, бұрынғыша отыра берді. Әлгі кісі беймазалана бастады. Басқа қатарда отырған бізге келіп «ана кісіні қастарыңызға шақырыңыз даршы, сіздерден өтінемін» - деді. «Ол сіздің міндетіңіз» - деп жауап бердік. Басқа амалы қалмаған ол ұстаздың қасына барып: «Кешіріңіз! Жағдайды түсініңіз, орныңызды босатқаныңыз дұрыс болар еді» - деді. Ұстаз: «Қонақты қабылдай алмайтыныңыз бар не үшін бізді шақырдыңыздар» - деді, сірә, лауазымды тұлға болуы керек, ол үнсіз түрде ол жерден шегініп кетті. Сәлден соң сол қатарға енді басқа тұстан Әзербайжан КПОК-нің бірінші хатшысы Г. Алиев бастаған үкімет мүшелері келіп отыра бастады. Солардың қатарында байырғы берекелі байсалды қалпында ұстаз да отырып қала берді. Бұл мінез қайсарлық пен табандылықтың үндесуі ғой. Көшбасшы тұлғаларға аса қажетті табиғи қасиет, батылдықтың нағыз баспалдақтары болса керек.

СОЛ БІР ШУАҚТЫ КҮНДЕРДЕ

Кузембаев Қ.К.
химия ғылымдарының докторы, профессор
Қазақстан Республикасына еңбегі сіңген қайраткер, Алматы, Қазақстан

Солтүстік және шығыс өңірлерде қазақ мектептерінің жабылу үдерісі әлі жалғасып жатқан кезде 1965 жылы Баташ ағаның бастамасымен дәстүрлі орыс тілді химия факультетінде шәкірттерді қазақ тілінде оқытатын топ ұйымдастырылды. Кезінде бұл үлкен резонанс туғызған батылдық қадам болатын.

Қазақстан химиясының әлем деңгейінде шарықтап дамуына Баташ ағаның тікелей бастамасымен жаңадан ұйымдастырылған кафедралар: коллоидтық химия; жоғары молекулалы қосылыстар; жалпы химия; химиялық кинетика және жану; сирек элементтер химиясы және табиғи қосылыстар химиясы өз үлестерін қосты. Кафедра меңгерушілеріне көрнекті ғылым, білім қайраткерлері тағайындалды.

Ұстаз шәкірттерге терең білім, өнегелі тәрбие беруге, қоғамдық жұмыстарда белсенді болуға қатты көңіл бөліп қадағалады, жағдай жасады. Нәтижесінде химия факультеті шәкірттерге берілген білім, олар жүргізген ғылыми жұмыстардың сапасы жағынан Одақ жүргізген

рейтинг бойынша Москва, Ленинград университеттерінен кейінгі үшінші орынды ондаған жылдар бойы тұрақты түрде иеленіп келді.

Ұстаз химияның әр саласынан факультетте жоқ бағыттар бойынша белгілі одақтық орталықтарға жіберу арқылы жоғары дәрежелі (докторлар) кадрлар дайындауға ерекше көңіл бөлді. Мысалы: Е. Мамбетказиев электрохимия, З. Нүркеева полимерлік химия, Қ. Мұсабеков коллоидтық химия бойынша докторлық диссертацияларын ойдағыдай қорғап шықты, аталмыш салалардың республикада өркендеп дамуына ат салысты.

Баташ ағаның тікелей басшылығымен 30 ғылым кандидаттары, 4 ғылым докторлары дайындалды. Бірінші рет жоғары оқу орындары үшін қазақ тілінде «Жалпы химия» (1957 ж.) оқулығын шығарды, ол кейінірек екі рет өңделіп, толықтырылып қайта басылып шықты. Химияның орысша-қазақша терминологиялық сөздігі жасалды, 700-ден астам ғылыми мақалалар жазылды.

Ұстаз қайшылыққа толы кеңестік идеология мен саясаттың құрсауында есейіп ер жетті. Оның әділетсіздік тұстарының дәмін талай рет татты да. Өз үйлерінде А. Байтұрсынов, А. Бөкейханов, М. Дулатов, Х. Ғаббасов, Г. Нұрымов, М. Әуезов, М. Тынышбаев, Қ. Сейдалин, А. Юсупов, Ж. Шанин, Н. Құлжанова сияқты ұлт көсемдері мен зиялыларын жиі көріп тұратын. Олардың ұлтты оятамыз, қазақ мемлекеттігін құрамыз деген идеяларынан бала болса да хабардар болды. Олардың халық алдындағы орасан зор аброй - беделдерін көріп, ұлтжандылық ой-пікірлерін естіп құлағына құйып, көкірегіне түйіп өсті. Олардың жоғары мәдениеттілігі, терең білімділіктері, парасаттылықтары, ұлтжандылық іс-әрекеттері назар аудартып тәнті етті. Осылайша өскен ортасының, тәлім-тәрбиенің, көргендері мен естігендерінің әсерінен жасөспірімнің ой - санасы, рухани дүниесі қалыптасты.

1930-1938 жылдар аралығын қамтыған қазақ халқының басына түскен ауыр трагедиялар Бірімжановтар әулетін де шарпыды. Берлинде 5 жыл оқып, агроном мамандығын игеріп, алған білімінің жемісін бере бастаған кезде ұстаздың немере ағасы Ғазымбек ұсталып Бутыркаға (Москва) отырғызылды. Оны және төрт алаш партиясының белсенді қайраткерлерін (Д. Адилов, Х. Габбасов, т.б.) атуға бұйырылады. Бірақ үкім Ғазымбек Бірімжановтың Беломор каналына жер аударылуына ауыстырылады. Тағылған айып 1937 жылы қайта қоздырылып, 1938 жылы ол атылады.

1937 жылғы науқанға байланысты ұстаз Ленинград университетінде аспирантурада оқудағы кезінде абақтыда 8 айдай отырып, қатал тергеуге алынады. Тағылған айып дәлелденбегендіктен толығымен ақталып шығады. Сол азапты күндердің ізсіз қалмайтыны белгілі ғой. Нәтижесінде көздің нервтік жүйесінің зақымдануы салдарынан (нервный тик) кірпіктің өздігінен жыпылықтауына душар болды. Осы жылдары Баташ ағаның қарындасы Іңкәр Ахметқызы аспирантурадан шығарылып, ол жұмыссыз қалдырылды, Ленинградтағы оқудағы інісі –студент Мұраттың стипендиясын алып тастайды. Осылайша Бірімжановтар әулетінің сергелдеңдік өмірі басталды. Соның әсері болар, Баташ ағаның өзін елден шеткерірек ұстайтыны, ал Хрущевтың жылымығы кезінен кейін ғана оның елмен етене араласа бастағанын байқаған академик М. Қозыбаев психолог-тарихшы ретінде назар аударды (5).

Әр пәнденің жан сыры тұңғиық, құпия, жұмбақ күйінде іште бұғып жататыны белгілі. Оның үстіне Батекең сияқты әділетсіздіктің ащы дәмін талай татқан текті кісінің шешіліп сыр беруі тіпті мүмкін де емес. Ұстаз жұбайы - Анель Абдуловна:

«Өткен ауыр күндер туралы тіс жарып еске түсіру әңгімесі ешқашанда көтерілмейтін, айтылмайтын», – дейді.

Кейде отызыншы жылдарға байланысты шәкірттермен әңгіме-дүкен бола қалса, ұстаз өз әулетінің әділетсіздікке

душар болған тұстарын аттап өтетін, ол туралы тіс жармайтын. Іштегі қатып қалған шердің бет пердесін тек қоғамдық сілкініс (революция) ғана сыпырып тастар. Сонда ғана шындық ағыны басталар, бірақ Ұстаз еліміздің тәуелсіздік алған күндерін көре алмады, өткен һәм кейінгі тарихымыздың ақтаңдақ беттерінен бүгінгі ұрпаққа шындық тұрғысындағы құнды-құнды деректер мен ақпараттар берер еді, алаш көсемдері туралы естеліктер жазар еді, өйткені ол кісінің білгені, тоқығаны көп білікті тұлға еді. Тек әттеген-ай дейсің.

Ой-өрісі кең, ұйымдастырғыш, қайраткерлік қабілеті жоғары, әруақытта адамгершілігі мен ұлықтығын сақтаған Баташ ағаның деңгейіне лайықты мемлекеттік лауазымды қызмет бұйырмапты. Кеңес үкіметінің солақай саясаты аясында оның шыққан тегін ескерген болуы керек, халыққа берері көп, табиғи дипломаттығы жоғары, батыл, еңбек сүйгіш,табанды, қайсар тұлғаны жоғары деңгейде оның бойындағы мүмкіншіліктерін толық пайдаланбағаны, әрине, өкінішті-ақ.

Іскер ұстаз декандық қызметті атқарып жүріп-ақ оны қандай биік деңгейге көтеріп асқақтатты, деканатты жүрек жылылығына толы, халық сыйлап құрмет тұтатын, рухани ізденісті қанағаттандыратын қасиетті орынға айналдырды. Қыдыр дарыған 26 жылдық «Бірімжанов дәуірі» деп аталатын, бүгінде тарих қойнауына кеткен, бірақта ұмытылмас, аңызға айналған, қайталанбас сол бір шуақты күндерді осы күндері Қазақстан химиктері сағынышпен әрдайым еске алады.

Декандық қызметін атқару барысында Баташ ағаның берген жүрек жылуын, тәрбиесін, ағалық әкелік қамқорлығын көптеген химиктер сезінді, өмір жолында оның батасын алды. Олар білім және ғылым министрлері: Ш. Шаяхметов, Е. А. Мамбетказиев; жоғары оқу орындарының ректорлары З.М. Молдахметов, Е. А. Мамбетказиев, Е. Ерғожин, Е.М. Шайхутдинов, М.К. Наурызбаев, К. Күзембай, Т.М. Мұхаметқалиев, Қ.С. Құлажанов, А. Ғазалиев, Д. Қамысбаев, С.Ж. Пірәлиев; Ғылыми – зерттеу институттарының директорлары: Б.А. Жұбанов, К.С. Сулайманкулов, Г.Д. Закумбаева, Н. Нұрахметов, Е. Ерғожин Т. Омаров, М.Ж. Жұрынов, Г. Ксандопуло, З.А. Мансуров, Қ. Тоқмурзин, М.К: Наурызбаев, Г.Д. Досымов және көптеген проректорлар мен декандар.

Химия факультетінің деканы Баташ ағаның қамқорлығын көрмеген 1954-1980 жылдар аралығындағы студенттер жоқтың қасы деуге болар. Кезінде үшінші курс студенті Е. Ерғожинді ұстаз химия институтының директоры академик

А. Бектуровқа ертіп барып, оған жаңа бағыттағы полимерлік химия бойынша курстық жұмыс жүргізуге рұқсат алып беруі, алпысты алқымдаған кезінде (1970) бірінші курстың кешкі бөлімінен күндізгі бөліміне ауыстыру үшін студент С. Пірәлиевті ректоратқа ертіп апарып мәселені оң шештіруі шәкірттердің келешегінен үміт етудің нағыз амалы емеспе деп қарауға болады. Үміт ақталды, осыған орай Е. Ерғожин ҚҰҒА-ның академигі, аль-Фараби атындағы ҚҰУ-нің ректоры, білім мен ғылым министрінің вице-министрі, ал С. Пірәлиев ҚҰҒА-ның академигі, Абай атындағы мемлекеттік педагогикалық университеттің ректоры болды. Осы мысал арқылы ұстаздың басқа да шәкірттерге жасаған ерекше қамқорлығының нәтижелі аяқталғанына, олардың келешегін болжауда нағыз көрегендік сипат танытқанын, ал кейінгі өмір шындығы оны дәлелдей түскеніне таңқалмасқа болмас.

Азаматтық ұстанымы мықты ұстаз Б.А Бірімжанов, атаққұмарлыққа, материалдық құндылықтарға бой алдырмаған, тек тектілік пен рухани байлықты бойына жинаған, оны халқының игілігіне дұрыс пайдалана білген, заман ағымына қарай көрегендік сипаттағы шешімдер қабылдай алған, қайраткерлігі жоғары химия ғылымының патриархы болып танылған жаны таза, адами қасиеттің ең биік өлшемдерімен сипатталатын, ұшқыр ой-

лы, шешен, өткір тағлымды юмор-қалжыңдарымен де мәселелер шеше білетін, абыройлы биік тұлға ретінде ел санасында қала бармек.

Жиырма алты жыл аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық Университетінің деканы бола жүріп-ақ лауазым биігіндегілердің қолынан келе де бермейтін, оған бара да бермейтін деңгейде халқымыздың ұл-қыздарына әкелік қамқорлық жасады, терең білімді шәкірттер тәрбиелеп ұлттық ғалымдар династиясын (әулетін) қалыптастырды, жоғары оқу саласын сапалық жағынан жетілдірді, химия ғылымдарының жаңа бағыттарын ұйымдастырып әрі қарай дамуына жол ашты. Қыруар жұмысты атқара жүріп өзінің бұл өмірдегі үлкен борышы - өткен бабалары сияқты ұлт мүддесін өз мүддесінен жоғары қоя отырып - халқына адал қызмет ету деп санады және оның тамаша үлгілерін білім-ғылым әлемінде, қоғами өмірде адами биіктіктен көрсете білді. Бұл парасатты, текті тұлғаларға ғана тән қасиет. Зиялы қауым арасындағы Баташ ағаның орнын, беделінің қандай екенін 1985 жылдың 7–ші наурызында қаралы жиында қазақтың асыл тұлғаларының бірі, ғұлама ғалым, көрнекті мемлекет һәм қоғам қайраткері академик С. Зимановтың: «Ұлттық ұлы шоғырдың ақырғысын соңғы сапарға шығарып салуда бізбен бірге қазақ елі мен жері күңіреніп қайғыруда», – деп тебірене айтқан сөзінен-ақ байқауға да болады.

Баташ аға көп жылдар бойы химия ғылымдарының кандидаты, доцент бола тұрып декандық қызметте, ғылыми дәрежелері жоғары, атақтары дүние жүзіне мәшһүр, тәкаппарлық пен менмендіктен де құралақан емес академиктер:М. И. Усанович, Д.В. Сокольский (Қаз ССР ҒА-ның вице-президенті), М.Т. Козловский және ҒА-ның корреспондент мүшесі О. А. Сонгина сияқты оқымыстылармен тіл тауып, оқу, білім, ғылым, кадр мәселелерін қарастыруда ұлттық мүдде тұрғысынан саясат жүргізіп оларды басқаруы, іске жұмылдыруы, ығына жүргізуі таңқаларлық жағдай; бұл кәсіби іскерліктің шыңы, мәдениет пен дипломатияның үндесуінің құдіреті, терең ой-сананың жемісі, тектіліктің нағыз көрінісі. Сондықтан болар, біреуді мақтауға келгенде сараңдау болатын академик М.И. Усановичтің өзі: «Не был, нет и не будет такого декана», - деп ағынан жарылуы сегіз қырлы, бір сырлы ұстазды мойындаудың тамаша айғағы емес пе.

Бұл қысқа мақалада қадірлі ұстазамыздың арғы бабаларынан келе жатқан тектілік қасиетінің заман құбылыстарында да үзілмей ұрпақтан ұрпаққа жеткенін көрсеттік, оның көшбасшы өкілдерінің халыққа қалай қызмет етудің тамаша үлгілерін байқатқандығында көз жеткіздік. Тарихқа көз жүгіртсек дәл Баташ ағаныкіндей сонау 1700 жылдан бастап үш ғасыр бойы келе жатқан қайраткерлік, билік айтып ел басқарған белгілі әулет галереясын кездестіру мүмкіндігі жоқтың қасы. Сондықтан тарихи деректерге үңіле отырып біз білетін ұстазымыз Батырбек Ахметұлы Бірімжановтың адами келбетін басқа қырынан тануға назар аударып қалам сілтедік. Баташ ағаның келешек ұрпақтарына ата-баба дәстүрін жалғастыруды тілейміз.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Дайрабай Т. Түркістан // 21 сәуір, 2011 ж.
2. Бекмаханова Н. Легенда о невидимке. - Алма-Ата: «Казахстан», 1968.
3. Левшин А.И. Описание киргиз - казачьих или киргиз-кайсацких орд и степей. - Алма-Ата, 1998.
4. Бекмаханов Е. Казахстан в 20-40 годы XIX века. - Алма-Ата: «Қазақ университеті», 1992.
5. Эпоха Беремжанова. - Алматы: «Қазақ университеті», 2011.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ НАУКИ В КАЗАХСТАНЕ

Мулдахметов З.М.
Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

Развитие науки требует наличие ориентиров на людей, жизнь которых была бы образцом искреннего служения ей и высокого морального авторитета. История такого человека является возможностью для остальных ощущать преемственность и единство научного сообщества. Это крайне актуально, когда открываются новые возможности в интеграции с мировым научным сообществом, где необходимо не потерять «свое лицо». Поэтому целью данного очерка является анализ особенностей жизненного пути такого ученого, как Беремжанов Батырбек Ахметович.

Несмотря на уход из жизни Батырбека Ахметовича Беремжанова, его имя до сих пор служит химической науке нашей страны. Яркий пример тому периодически проводимые научной общественностью Международные Беремжановские съезды по химии и химической технологии. Диапазон научных интересов Батырбека Ахметовича был широк, его отличала способность видеть стратегические направления развития химической науки. Б.А. Беремжанов своими научными изысканиями многое успел сделать для развития неорганической химии в Казахстане

Вся его жизнь была посвящена развитию химической науки и образования в Казахстане. Достаточно вспомнить тот факт, что с момента основания КазГУ в 1934 году и до 1985 он работал ассистентом, старшим преподавателем, доцентом, заведующим кафедрой неорганической химии, профессором. В течение 26 лет был деканом химического факультета, более 20 лет – заместителем председателя Республиканского правления Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Заслуженный деятель науки, член-корреспондент национальной Академии наук, кавалер орденов Ленина и "Знак Почета", награжден 6 медалями.

Б.А. Беремжанов внес неоценимый вклад в развитие неорганической химии. Ведущим направлением научных исследований, проводившихся под руководством ученого, является изучение минеральных ресурсов химического сырья Казахстана. В 40-50-х гг. занимался бескислотной переработкой фосфоритов Каратау. В 1946 году, совместно с профессором И.Н. Лепешковым, занимался детальным изучением природных солей Казахстана. Результатом научных изысканий явилось создание физико - химической теории континентального солеобразования.

Другое направление научных исследований, начатых под руководством Б.А. Беремжанова – химические и физико-химические основы технологии получения продуктов с удобрительными свойствами. Им были предложены технологические схемы переработки солей (хлоридов натрия, калия, магния, сернокислых и борнокислых калиево-магниевых солей) в различные продукты: фосфорные, калийные, борсодержащие удобрения, сернистый натрий. Результаты систематических исследований были внедрены в производство. Под его руководством впервые в Казахстане получили развитие квантово-химические методы исследования свойств неорганических соединений. Установлено влияние примесных атомов на электронную структуру и свойства полифосфатов и силикатов.

Все перечисленные факты из жизни Б.А. Беремжанова показывают важность профессионализма, творческого подхода к решаемым научным проблемам, определяемым нуждами экономики страны. Он активно занимался подготовкой молодых ученых. Под руководством Б.А. Беремжанова защищено более 50 диссертаций, создана авторитетная научная школа, деятельность которой вносит весомый вклад в развитие современного

Казахстана

Все эти тенденции нашли отражение и в развитие химической науки в Центральном Казахстане. Многие выпускники Алматинских вузов составили костяк зарождающих научных коллективов. Это привело к появлению многочисленных научных институтов, которые сейчас являются признанными лидерами в области своих исследований.

Можно отметить интенсивное развитие спектроаналитических методов [1] для решения задач структурной химии, так или иначе взаимосвязанной с квантово-химическими методами. Нам удалось концептуально увязать результаты теоретических и экспериментальных исследований [2-9] и рассматривать их с позиций множественности электронных состояний молекул. При этом основное внимание уделялось условиям формирования этих состояний и возможности их влияния на механизм химических превращений. В итоге были разработаны новые методы кинетической спектроскопии и динамической голографии, которые позволяют получать уникальную информацию о поэтапном формировании и развитии всей совокупности фотофизических и фотохимических процессов трансформации энергии электронного возбуждения молекул и комплексов в растворах. Были созданы новые квантово-химические методы для теоретического изучения электронно-возбужденных состояний молекул и комплексов, изучения влияния спин-орбитального взаимодействия (СОВ) на спектральные характеристики молекул и механизмы химических реакций. Созданный пакет программ на основе МЧПДП/3 удобен для анализа тонкой структуры спектральных переходов в молекулах и спиновой перестройки в ходе химических реакций.

В 80-е годы мы значительное внимание стали уделять квантовой электрохимии [10]. Становится возможным с помощью методов квантовой химии рассчитать геометрическую и электронную структуру, энергетические уровни, теплоты образования, потенциалы ионизации, частоты колебаний, электрические и магнитные свойства любых молекул металлов и даже адсорбционных комплексов типа металл-адсорбированное вещество.

Используя концептуальные преимущества квантово-полевого подхода в методе функционала плотности (ФП), мы развили метод аппроксимирующих квазичастичных ФП, с аббревиатурой АКФП. Этот метод стал с успехом применяться в теории активных каталитических центров с начала 80-х годов при описании трансформаций электронной структуры реагирующих молекул на маршрутах химических реакций в активированном комплексе. Цикл работ по квантовой химии и кинетике каталитических реакций гидрирования органических молекул был выполнен в научной лаборатории катализа Казахского химико-технологического института и Института катализа и электрохимии Академии наук КазССР. Было показано, что в активированном комплексе катализа химической реакции возникают открытые электронные связи между реагентами. Они имеют короткий радиус действия внутри кластера активного центра реакции между молекулами. Концепция открытых связей позволила построить теорию элементарных стадий катализа гидрогенизации бензола в присутствии атомов переходных металлов (Ni, Rh, Ru) [11].

Результаты разработки концепции квантово-полевой химии и приложения ее методов в области квантовой теории строения вещества и в катализе были рассмотрены в монографии [11]. Впервые в мире были предложены и развиты квантово-полевой и информационно - топологический подходы к построению «квантовой химии в физическом пространстве». Приложения теории иллюстрированы расчетами активных центров в процессах образования кластерных дефектов твердых тел и катализа реакций органических молекул.

Большой цикл работ проведен в ис-

следованиях в области структурной химии природных соединений [12], механизмов каталитических реакций гидролитических превращений нитрилов [13].

Сочетание методов молекулярной спектроскопии и квантовохимических методов было использовано при синтезе и исследовании нового класса нематических жидких кристаллов на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов (АПЭФ) [14-17]. Однако управление мезогенными свойствами органических соединений сталкивается с проблемой отсутствия теории мезоморфизма, способной из структурных особенностей строения молекул предсказывать изменения их физико-химических характеристик. Это стимулировало исследования в области компьютерного моделирования методом молекулярной динамики таких систем. При таком подходе учитывается межмолекулярное взаимодействие, что приближает саму постановку вопросов к реальным условиям и требует большой конкретности в знаниях о механизмах взаимодействия.

В результате проведенных исследований удалось установить особенности моделирования методом молекулярной динамики в приближении агрегатного состояния жидких кристаллов различного типа, нано композитных систем, содержащих НЖК и такие нано структуры, как графен подложки, нано трубки, молекулы фуллеренов. Предложена методика определения температур фазовых переходов гипотетических соединений методом молекулярной динамики в приближении жидкого агрегатного состояния. Обнаружено и изучено течение НЖК, находящихся на графен риббон подложке, а также эффекты «кристаллизации», «переориентации» нематических жидких кристаллов при воздействии температуры и электрического поля [18-23].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мулдахметов З.М., Бобров А.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния света – Алма-Ата: «Наука», 1981. - 153 с.
2. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Кецле Г.А. Оптические магнитные свойства триплетного состояния. - Алма-Ата: «Наука», 1983. - 264 с.
3. Minaev B.F., Muldakhmetov Z.M., Irgibaeva I.S.// Int. J. Quantum Chem., 1982. V. 22, P. 863-869.
4. Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М. // Оптика и спектр, 1984. Т. 56, №1, С. 48-52.
5. Мулдахметов З.М. // Вестник АН КазССР, 1985, №3, С. 48-53.
6. Minaev B.F., Buketova A.E., Muldakhmetov Z.M.// Int. J. Spectr. Letters, 1988, V. 21, N3, P. 211-236.
7. Минаев Б.Ф., Иванова Н.М., Мулдахметов З.М. // Хим. физика, 1990, №4, С. 435-442.
8. Minaev B.F., Lunell S., Kobsev G.I. // Int.J.Quantum Chem., 1994. V.50, P.279- - 292.
9. Minaev B.F., Agren H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1997, V. 93, P. 2231-2239.
10. Мулдахметов З.М., Журинов М.Ж., Минаев Б.Ф. Квантовая электрохимия алкалоидов. - Алма-Ата: Наука, 1986. - 176 с.
11. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. Электронная теория строения молекул. Новые аспекты. - Алма-Ата: Наука, 1988.
12. Turdybekov K.M., Adekenov S.M., Raldugin V.A., Muldakhmetov Z.M., Struchkov Yu.T. // Mendeleev Commun., 1995. №1. P. 42-44.
13. Джумакаев К.Х., Джумадуллаева С.А., Май И.И., Махметов Е.Х., Мулдахметов З.М. // ДАН СССР, 1991. Т. 317. №6. С. 1405-1408.
14. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Щелкунов С.А. // Ж. прикл. спектр., 1992, Т. 56, №5-6, С. 729-733.
15. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С. // Ж.Физ.Хим., 1999. Т.73, С.2085.
16. Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. // Ж. физ.

хим. 2002. Т. 76, С. 1891.
17. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е. // Доклады НАН РК, 2000, №6, С. 43-46.
18. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., В.В. Поликарпов, Яковлева О.А. //Жур. физ.хим., 2008, Т.82, №5, С. 902-907
19. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. //Molecular Crystals and Liquid Crystals- 2008-Vol. 494-pp. 339–352.
20. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. //Ж. физ. хим. 2010, том 84, № 7, с. 1280–1284.
21. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. //Ж. прикл. спектр., 2009, Т. 76, №5, С. 682-691
22. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. // Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2011, V. 545, № 1, pp. 36-43
23. Agelmenev M.A., Muldahmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. // 25 Intern. Liquid Crystals Conf., Dublin, Ireland, June 29 - July 4, 2014, Book Abstract, P. 3.097

СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ВИДА *HERACLEUM VOROSCHILOVII* (Apiaceae = Umbelliferae)

Сүлеймен Е.М.[1], Дудкин Р.В.[2,3,4], Горовой П.Г.[2],
Wang M.[5], Khan I.[5], Ross S.A.[5]

[1] *Институт прикладной химии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

[2] *Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток, Россия*

[3] *Ботанический сад-институт ДВО РАН, Владивосток, Россия*

[4] *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

[5] *National Center for Natural Products Research and Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, the University of Mississippi, Oxford, USA*

Heracleum voroschilovii Gorovoi описан в 1964 году по экземплярам растений, собранных в Лазовском районе Приморского края у берега Японского моря в зарослях кустарников около устья реки Та-Чин-Гоуза, и является эндемиком морских побережий в Лазовском, Ольгинском и Тернейском районах. На территории всего ареала отличается беловойлочной нижней стороной листьев, анатомическим строением плодов и сильно вздутыми основаниями верхних листьев [1, 2].

Компонентный состав эфирного масла *H. voroschilovii* изучался при использовании для исследования растений, выращенных в окрестностях города Санкт-Петербурга (в культуре), и результаты этих исследований с указанием основных компонентов представлены в таблице 1 [3].

Нами изучен состав эфирных масел дикорастущих растений, собранных недалеко от locus classicus *H. voroschilovii* (26 июля 2011 г. на морском побережье бухты Киевка, Лазовского р-на Приморского края).

Таблица 1 – *Компонентный состав эфирного масла интродуцированного вида H. voroschilovii*

Основные компоненты	Соцветия	Листья	Корни
1.	Октилацетат 53,0	Лимонен 7,9	β-Пинен 23,0
2.	Октилгексаноат – 10,9	*транс*-Анетол 6,2	*транс*-Аллооцимен 22,5
3.	β-Мирцен 6,2	*п*-Цимол 5,9	Оцимен 20,0
4.	*н*-Октилбутаноат 5,7	β-Пинен 5,6	Мирцен 3,1
5.	1-Октанол 4,1	Сабинен 3,6	
6.	Гермакрен D 3,5		

Гербарный код *H. voroschilovii* – 103593. Образцы растений хранятся в гербарии лаборатории хемотаксономии Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН (г. Владивосток).

Эфирное масло получали из подсушенной измельченной надземной массы растений (стебли, листья, цветочные корзинки) и корней методом водной дистилляции на аппарате Клевенджера в течение 2-х часов [4]. Выход составил для всех образцов в среднем 0,2%.

ХМС-анализ эфирных масел *H. voroschilovii* проводили в условиях аналогичным [5].

Летучий состав *H. voroschilovii* содержит в качестве основных компонентов в стеблях – октиловый эфир УКсусной кислоты - 74,9%, винилциклогексан – 10,7% и гексиловый эфир бутановой кислоты – 3,0%; цветочных корзинках – гермакрен Д – 22,6%, спатуленол – 16,0% и кариофиллен – 6,4%, в листьях - октиловый эфир уксусной кислоты – 29,6%, спатуленол – 8,4%, октиловый эфир гексановой кислоты – 5,8% и гермакрен Д – 5,4%; в корнях – октиловый эфир уксусной кислоты – 24,3%, β-мирцен - 12,3%, α-терпинолен – 9,0% и спатуленол – 8,7% (таблица 2).

Таблица 2 – *Компонентный состав эфирных масел H. voroschilovii*

RT (min)	Name	Peak Type			
		A	*B*	*C*	*D*
3,404	1-Methylethyl ester of 2-methylpropanoic acid	0,2	-	-	-
5,587	1-Methylethyl ester of 2-methylbutanoic acid	0,6	-	-	-
5,861	1-Methylethyl ester of 3-methylbutanoic acid	1,6	-	-	-
7,171	a - **Pinene**	-	0,4	0,3	**4,7**
7,84	Camphene	-	-	-	0,2
8,716	Isopropyl ester of 3-methyl-2-butenoic acid	0,7	-	-	-
8,907	Sabinene	-	-	-	0,2
9,065	b - **Pinene**	-	1,2	1,0	**3,9**
9,666	b - **Myrcene**	-	-	**3,6**	**12,3**
10,63	Octanal	1,9	-	0,7	0,6
11,14	Hexyl ester of acetic acid	0,6	-	-	-
11,604	*p*-Cymene	-	0,8	0,7	0,9
11,738	**Limonene**	-	**3,8**	2,3	**8,0**
12,185	*cis*-Ocimene	-	-	0,3	0,7
12,728	β–Ocimene	-	-	0,8	2,0
13,019	Butyl ester of 3-methyl butanoic acid	0,1	-	-	-
13,44	γ–Terpinene	-	0,7	-	0,9
14,572	1-Octanol	1,7	-	**4,5**	-

14,945	a - **Terpinolene**	-	1,8	2,2	**9,0**
21,991	**Hexyl ester of butanoic acid**	**3,0**	-	1,4	0,2
22,313	**Vinylcyclohexane**	**10,7**	-	1,7	-
23,558	**Octyl ester of acetic acid**	**74,9**	-	**29,6**	**24,3**
25,303	Hexyl Isovalerate	0,3	-	-	-
27,68	Lavandulyl acetate	-	-	0,4	-
32,407	Cyclosativene	-	0,9	0,2	-
33,017	α–Copaene	-	0,9	0,2	-
33,455	β–Bourbonene	-	0,4	1,1	0,7
33,488	Cyclohexylethylene	-	-	0,3	-
33,774	Methyl ether of (Z)-4-Decen-1-ol	0,2	-	-	-
34,635	Octyl ester of butanoic acid	1,6	-	2,5	1,0
35,599	**Caryophyllene**	**-**	**6,4**	1,2	0,8
36,315	β–Cubebene	-	1,6	0,4	-
37,608	β–Selinene	-	-	0,5	-
37,81	α–Humulene	-	0,9	-	0,3
38,065	*cis*–β–Farnesene	-	-	2,3	-
37,989	g - **Curcumene**	**-**	-	-	**4,0**
38,075	b - **Curcumene**	-	2,5	**5,2**	-
38,286	*epi*-Bicyclosesquiphellandrene	-	0,7		-
38,579	Geranyl butyrate	-	-	0,2	-
38,988	α–Amorphene	-	-	0,3	0,9
39,19	γ-Cadinene	-	0,3	-	-
39,431	**Germacrene-D**	**-**	**22,6**	**5,4**	**4,6**
39,627	*ar*-Curcumene	-	-	0,4	
40,262	Bicyclogermacrene	-	2,8	2,5	2,1
40,267	Cubedol	-	-	0,3	-
40,474	*cis*-Muurola-3,5-diene	-	0,6	-	-
40,642	α–Muurolene	-	1,1	0,8	0,4
40,868	Cuparene	-	-	0,6	0,4
40,94	β-Elemene	-	0,2	-	-
41,199	γ–Muurolene	-	-	0,5	-
41,637	4-*epi*-Cubedol	-	0,7	0,3	-
41,796	δ–Cadinene	-	1,6	0,8	0,7
42,07	β–Sesquiphellandrene	-	-	0,3	-
45,118	**Spathulenol**	**-**	**16,0**	**8,4**	**8,7**
45,243	**Caryophyllene oxide**	**-**	**4,1**	1,0	-
45,349	Globulol	-	-	0,4	-
45,936	Salvial-4(14)-en-1-one	-	1,7	0,3	-
46,092	Octyl ester of hexanoic acid	1,7	-	**5,8**	-
46,018	***n*-Heptyl hexanoate**	**-**	-	-	**4,2**
46,883	*cis*-Z-α-Bisabolene epoxide	-	1,5	-	-
47,315	γ–Elemene	-	-	0,4	-
47,685	*cis*-Isoapiole	-	-	0,6	-
47,95	Dillapiole	-	1,4	-	-
48,363	Isospathulenol	-	0,5	0,6	0,5
48,969	δ-Cadinol	-	-	0,5	-
49,129	α–Copaene	-	-	-	0,5
49,195	**Torreyol**	**-**	**3,7**	-	-

49,421	α–Cadinol	-	-	0,2	-
49,618	Aromadendrene	-	1,9	-	-
50,401	Isoaromadendrene epoxide	-	-	0,3	-
51,2	7R,10R-Carota-1,4-dien-14-ol	-	2,9	-	-
51,522	**5,7-Dihydroxy-8-methoxyl-1,4-naphthoquinone**	**-**	**4,1**	-	-
56,411	Octyl propionate	-	-	0,8	-
59,786	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	-	-	0,2	-
59,974	Phthalic acid, isobutyl nonyl ester	-	0,6	-	-
65,892	**5-Dodecyldihydro-2(3H)-furanone**	-	**4,7**	1,8	1,2
65,914	10-Methylundecan-4-olide	0,2	-	-	-
69,07	Hexadecane	-	-	0,8	-
69,144	Eicosane	-	-	-	0,6
71,926	Heptadecane	-	-	0,2	-
	Итого	**100**	**96**	**98,1**	**99,5**

A – стебли, B - соцветия, C – листья, D - корни

Нами также проведено изучение антимикробной и антималярийной активности эфирного масла *H. voroschilovii* по методикам [5-6], соответственно. Эксперименты показали, что у эфирных масел очень низкая антималярийная и антимикробная активность (таблицы 3-4).

Таблица 3 – Антимикробная и антифунгальная активность эфирных масел *H. voroschilovii*

Эфирные масла/ препарат сравнения	*C. albicans*	*C. glabrata*	*C. krusei*	*A. fumigatus*	*C. neoformans*	*S. aureus*	MRS	*E. coli*	*P. aeruginosa*	*M. intracellulare*	Тест-концентрация (мкг/мл)
Амфорецин В	100	99	100	99	100	-	-	-	-	-	5
Ципрофлоксацин	-	-	-	-	-	89	96	98	97	85	1
HV-1	2	6	13	9	0	2	11	8	0	3	2
HV-2	1	5	16	4	2	5	5	8	0	0	1
HV-3	3	8	22	8	0	0	2	6	0	0	3
HV-4	2	4	5	0	1	0	0	1	8	6	2

Таблица 4 – Антималярийная активность эфирных масел *H. voroschilovii*

Эфирные масла/препарат сравнения	*P. falciparum* D6 % Inh.
Хлорохин	94
HV-1	6
HV-2	9
HV-3	3
HV-4	0

Эфирное масло *A. cincta* было испытано на цитотоксическую активность (таблицы 5-7) в отношении рачков *Artemia salina* по методике [7].

Таблица 5 – Цитотоксическая активность эфирного масла *H. voroschilovii,* 10 мг/мл

Параллель	Количество личинок в контроле		Количество личинок в образце			% выживших личинок в контроле	% выживших личинок в образце	Смертность, А,%	Наличие нейротоксичности, %
	выж.	погиб.	выж	погиб.	пар.				
1	25	0	0	24	0	96	0	96	0
2	27	2	0	26	0				
3	21	1	0	21	0				
Ср	24	1	0	24	0				

Таблица 6 - Цитотоксическая активность эфирного масла *H. voroschilovii,* 5 мг/мл

Параллель	Количество личинок в контроле		Количество личинок в образце			% выживших личинок в контроле	% выживших личинок в образце	Смертность, А,%	Наличие нейротоксичности, %
	выж.	погиб.	выж	погиб.	пар.				
1	25	0	0	25	0	96	0	96	0
2	27	2	0	26	0				
3	21	1	0	25	0				
Ср	24	1	0	25	0				

Таблица 7 - Цитотоксическая активность эфирного масла *H. voroschilovii,* 1 мг/мл

Параллель	Количество личинок в контроле		Количество личинок в образце			% выживших личинок в контроле	% выживших личинок в образце	Смертность, А,%	Наличие нейротоксичности, %
	выж.	погиб.	выж	погиб.	пар.				
1	25	0	0	24	0	96	0	96	0
2	27	2	0	24	0				
3	21	1	0	23	0				
Ср	24	1	0	24	0				

На основании проведенного эксперимента можно предположить, что эфирное масло *H. voroschilovii* во всех испытанных концентрациях проявляет острую летальную токсичность – все личинки погибают.

Эфирное масло *H. voroschilovii* было испытано на антилейшманиозную активность.

Антилейшманиозную активность образцов определяли по способности ингибировать *Leishmania donovani,* простейшего мухи, которое вызывает висцеральный лейшманиоз.

Первичный скрининг. Экстракты изначально тестировали *Leishmania donovani* в первичном скрининге дважды при 80 мкг/мл, и процент ингибирования (% инг.) рассчитывали по отношению к отрицательному и положительному контролю. Извлечение, показывающее ≥ 50% ингибирования, изучали на вторичном скрининге.

Вторичный скрининг. Все образцы тестировали при 40, 8.0 и 1.6 мкг/мл и IC_{50}s а также IC_{90}s (тест концентрациях, что дает 50 и 90% ингибирования относительно простейших с контрольной группой, соответственно). Образцы, которые имели IC_{50} <1.6 мкг/мл на вторичном скрининге антилейшманиозной активности, передавали на третичный анализ. Все IC_{50}s и IC_{90}s рассчитывали с использованием программного обеспечения XLfit.

Третичный скрининг. Образцы по-

вторно тестировали на 40, 8, 1.6, 0.32, 0.064, 0.0128 мкг/мл и IC_{50}s и IC_{90}s пересчитывали снова. Все IC_{50}s и IC_{90}s рассчитывали с использованием программного обеспечения XLfit.

Исследования показали, что эфирное масло *H. voroschilovii* не обладает антилейшманиозной активностью.

Благодарность

Авторы выражают благодарность доктору M. Jacob (Университет Миссисипи, США) за помощь в исследовании антимикробной, доктору Sh. Khan - за помощь в исследовании антималярийной, доктору B. Tekwani – за помощь в изучении антилейшманиозной (грант № AI 27094 NIH, NIAID, Division of AIDS, грант № 58-6408-1-603 USDA Agricultural Research Service Specific Cooperative Agreement), кандидату химических наук Искаковой Ж.Б. – за помощь в исследовании цитотоксической активности эфирных масел.

Работа выполнена по грантам МОН РК по бюджетной программе 055 «Фундаментальные и прикладные научные исследования» по темам «Фитохимическое изучение растений Казахстана и Сибири. Создание модифицированных производных на основе моно- и сесквитерпеноидов, флаваноидов и их биоскрининг» и «Создание образцов продукции под брендом «Ароматы степей Казахстана», а также по гранту РФФИ 12-04-01325.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горовой П.Г. Два новых вида из семейства зонтичных // Новости систематики высших растений, 1964. – С. 252-257.
2. Горовой П.Г. Зонтичные Приморья и Приамурья. – М.-Л. «Наука», 1966. – 236 с.
3. Ткаченко К.Г. Эфирные масла и систематика рода Heracleum L. // Turczaninowia, 2010. - 13(4). – С. 74–87.
4. Государственная Фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье МЗ СССР. 11-е изд. - М., 1990. - 400 с.
5. Сүлеймен Е.М., Дудкин Р.В., Горовой П.Г., M. Wang, I. Khan, S.A Ross. Состав и биоактивность эфирного масла *Artemisia umbrosa* // Химия природ. соедин., 2014. – 3. – С. 471-472.
6. Киханова Ж.С., Искакова Ж.Б., Джалманбетова Р.И., Сейлханов Т.М., Ross S.A., Сулеймен Е.М. Компоненты Artemisia austriaca и их биологическая активность, Химия природ. соедин., 2013. – 5. – С. 826-827.
7. Suleimenov Ye. M. Components of Peucedanum morisonii Bess. and their Antimicrobial and Cytotoxic activity, Chemistry of Natural Compounds, 2009. - 45(5). – P. 710-711.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ РЕАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ПРОНИЦАЕМОГО ХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГРУНТОВЫХ ВОД ОТ ПРОТЕЧЕК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Мамытбеков Г.К.[1], Буленова К.Ж.[1], Беремжанов Р.Б.[1], Есимканова У.М.[1], Яковлев И.Л.[2]

[1]ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Казахстан
[2]ТОО «МАЭК-Казатомпром», Актау, Казахстан

В настоящее время является актуальным разработка и испытание технологии создания опытного проницаемого химического барьера для предотвращения загрязнения грунтовых вод при протечках емкостей хранения жидких радио-

активных отходов, образованных в результате эксплуатации и вывода из эксплуатации РУ БН 350. Продукты деятельности этой установки хранятся в специальных резервуарах с обеспечением необходимых условий радиационной безопасности, включающих периодический радиоэкологический мониторинг вблизи емкостей.

Учитывая опасность подобного рода хранилищ для окружающей среды и ограниченный срок службы материалов, из которых изготовлены емкости, существует достаточно высокая вероятность их разгерметизации и попадания наработанных за время эксплуатации установки искусственных радионуклидов (прежде всего цезий-137 и стронций-90) в грунтовые и подземные воды. Подобная ситуация может грозить экологической катастрофой, в особенности, учитывая близость расположения установок к населенным пунктам и крупным водным резервуарам.

В США, а также в ряде стран Европы и Азии весьма перспективным методом защиты природной среды считается использование проницаемых геохимических барьеров (англ. Permeable Reactive Barriers), разработанных в начале 90-х гг. XX века [1, 2]. Permeable Reactive Barriers (сокр. PRB) – это траншеи, вырытые перпендикулярно потоку подземной или грунтовой воды, заполненные подходящим проницаемым реактивным материалом. Загрязненная грунтовая вода протекает через реактивную среду, в которой происходит процесс ее обработки, при этом резко уменьшается интенсивность миграции токсичных или радиоактивных компонентов. Однако барьеры остаются проницаемыми для воды и ее природных компонентов, т.е. в них искусственным образом воспроизводятся или дополняются природные защитные процессы. Метод относится к группе пассивных методов защиты природной среды и может быть значительно дешевле и эффективнее, чем метод PumpandTreat. В настоящее время геохимические барьеры в Казахстане – это, прежде всего, противомиграционные и противофильтрационные барьеры [3, 4].

Важнейшим этапом при создании барьеров является выбор реактивного материала. При выборе подходящего сорбента необходимо учитывать ряд факторов [5]:

- Селективная способность сорбента по отношению к извлекаемым радионуклидам;
- Проницаемость сорбента;
- Состояние радионуклидов в водной среде;
- Природа сорбционного материала и форма его использования (гранулированная, мелкодисперсная, волокнистая и т.д.);
- Природа и концентрация солей других элементов в среде;
- Скорость извлечения вещества;
- Механическая, химическая и радиохимическая устойчивость сорбента в водной среде;
- Безопасность и стабильность сорбента;
- Простота получения сорбента, его доступность и стоимость;
- Возможность дальнейшей переработки или длительного хранения отработанного сорбционного материала.

Для исследования в качестве реактивного материала проницаемого барьера были взяты полимерные соединения. Полимеры и материалы, полученные на их основе, проявляют большую сорбционную эффективность по отношению к радионуклидам.

Полимерные ионообменные сорбенты представляют собой твердые нерастворимые, ограниченно набухающие в растворах электролитов и в органических растворителях полимеры, способные к ионному обмену в водных и водно-органических растворах. По знаку заряда обменивающихся ионов различают катионообменные смолы (катиониты), анионообменные смолы (аниониты) и амфотерные ионообменные смолы [6].

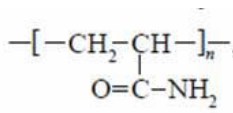
К наиболее распространенным катионообменным смолам относятся ка-

тиониты с карбоксильными, фосфорнокислотными и сульфогруппами, а также, винилпиридиновые ионообменники. В России выпускают следующие ионообменные смолы: КУ-1, КУ-2, АНКБ-2 и КБ-4П2 [5]. Однако использование данных сорбентов для извлечения радионуклидов ограничивается одним существенным недостатком, а именно, малой избирательностью по отношению к радионуклидам, особенно, при высокой концентрации солей других элементов. Среди анионообменных смол наибольшей популярностью пользуется анионит АВ-17. Этот сорбционный материал показал высокую эффективность извлечения технеция из водных сред [5].

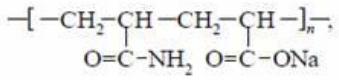
Полимеры - химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

Широкое применение находят водорастворимые полимеры на основе акриламида (АА) [7], которые объединены общим названием "полиакриламиды".

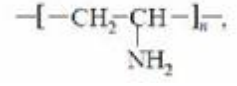
В эту группу входят полиакриламид (ПАА) - неионогенный полимер



его анионные производные, например, частично гидролизованный ПАА



и катионные производные, например, поливиниламин



а также сополимеры АА с различными ионогенными и неионогенными мономерами. Полимеры и сополимеры с разной молекулярной массой (ММ), молекулярно-массовым распределением, химическим составом и распределением звеньев исходных мономеров вдоль цепи, линейные, разветвленные и сшитые имеют разное функциональное назначение и различные области применения.

Полимеры АА обладают уникальным комплексом полезных свойств и широко используются в различных областях техники и технологии [8].

В работе [9] была сделана попытка использования гидрогелей в качестве сорбента для очистки сточной воды от ионов тяжелых металлов. Полимерные гидрогели представляют собой гидрофильные сшитые макромолекулярные системы, способные удерживать значительные количества воды, с сохранением при этом свойств, присущих твердым телам (определенная форма, механические модули, характеризующие свойства материала при деформациях растяжения и сдвига).

Лабораторные испытания сорбентов на модельных растворах солей стронция и цезия включали следующие работы:

- определение степени сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из подготовленных модельных растворов соответственно азотнокислого цезия ($CsNO_3*H_2O$) и хлорида стронция ($SrCl_2*6H_2O$) проводилось сравнением концентрации (мг/л) Cs^+ и Sr^{2+}до и после использования сорбентов. Количественное определение Cs^+ осуществлялось методом масс-спектрометрии, Sr^{2+} - атомно-эмиссионным.

Для проведения испытаний синтетических сорбентов были подготовлены следующие модельные растворы:

- Раствор $SrCl_2*6H_2O$ с концентрациями $1{,}88\cdot10^{-5}$моль/л; $3{,}75\cdot10^{-5}$ моль/л; $1{,}88\cdot10^{-4}$ моль/л;

- Раствор $CsNO_3*H_2O$ с концентрациями $2{,}35\cdot10^{-5}$ моль/л; $4{,}69\cdot10^{-5}$ моль/л; $2{,}35\cdot10^{-4}$ моль/л.

Выбор растворов с указанными

концентрациями был произвольным и приготовление модельного раствора, содержащего то максимальное количество цезия 160 мкг/л, что и в ЖРО, считаем нецелесообразным, т.к. ЖРО – это смесь очень сложная по своему химическому составу и моделировать ее 100 %-но не было целью лабораторных испытаний на модельных растворах. Целью лабораторных исследований процесса сорбции на модельных растворах, содержащих Cs+ и Sr2+, является выбор сорбента/ов, которые принципиально демонстрируют наилучшую сорбционную способность в отношении вышеназванных ионов.

В качестве сорбентов были исследованы следующие синтетические полимеры-гидрогели (Таблица 1).

Таблица 1. Исследуемые сорбенты

№	Обозначение	Наименование	Структура
1	ААМ-ААс	Сополимер акриламид - акриловая кислота	
2	5 АА- 0,5 ГМА	5 Акриловая кислота – 0,5 гумат натрия	0,5 г гумата натрия, распределенного в акриламиде. Взаимопроникающая сетка. Акриламид – каркас.
3	5 АА- 5 ГМА	5 Акриловая кислота – 5 гумат натрия	5 г гумата натрия, распределенного в акриламиде. Взаимопроникающая сетка. Акриламид – каркас.
4	У1 4,95	Акриламид - активированный уголь	Композиционная сетка
5	5 АА- 3 ГМА	5 Акриловая кислота – 3 гумат натрия	3 г гумата натрия, распределенного в акриламиде. Взаимопроникающая сетка. Акриламид – каркас.
6	У2 4,71	Акриламид - активированный уголь	Композиционная сетка
7	ПЭИ-МХ 8	Полиэтиленимин – ацилированная монохлоруксусная кислота	8% - степень ацилирования монохлоруксусной кислоты
8	ПАК – Na	Полиакрилат натрия	
9	ПАК - ПВП	Полиакриловая кислота – поливинилпиридин	Поливинилпиридин, распределенный в полиакриловой кислоте. Взаимопроникающая сетка. Полиакриловая кислота – каркас.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что лучшими сорбционными свойствами при извлечении и Sr^{2+} и Cs^{1+} из модельного раствора (С $(SrCl_2 \cdot 6H_2O)$ = $1{,}88 \cdot 10^{-4}$ моль/л; С $(CsNO_3 \cdot H_2O)$ = $2{,}35 \cdot 10^{-4}$ моль/л) характеризуется ПАК-Na. При этом все сорбенты демонстрируют эффективную сорбционную способность в отношении цезия.

Таким образом, обобщая данные проведения исследований сорбционной способности синтетических гидрогелей в модельных растворах следующих концентраций:

С $(SrCl_2 \cdot 6H_2O)$ = $1{,}88 \cdot 10^{-5}$ моль/л; С $(CsNO_3 \cdot H_2O)$ = $2{,}35 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

С $(SrCl_2 \cdot 6H_2O)$ = $3{,}75 \cdot 10^{-5}$ моль/л; С $(CsNO_3 \cdot H_2O)$ = $4{,}69 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

С $(SrCl_2 \cdot 6H_2O)$ = $1{,}88 \cdot 10^{-4}$моль/л; С $(CsNO_3 \cdot H_2O)$ = $2{,}35 \cdot 10^{-4}$ моль/л

можно констатировать, что все синтетические полимеры демонстрируют сорбционную способность в отношении ионов Cs^{1+}. Что касается Sr^{2+}, то наилучшие сорбционные свойства проявили:

ПАК-Na; ААМ-ААс 1:1; 5 АА- 5 ГМА.

Для проведения испытаний полимерных сорбентов были выбраны следующие реальные растворы:

- ЖРО из ёмкости Б-02/1 – низ;
- ЖРО из ёмкости Б 02/3 – середина;
- ЖРО из ёмкости Б-02/6 – низ (щёлочь);
- грунтовая вода из скважины 22;
- грунтовая вода из скважины 25.

Выбор этих растворов был обусловлен следующим: максимальная концентрация солей в ЖРО (низ Б-02/1), средняя концентрация солей (середина Б-02/3), раствор щёлочи (низ) Б-02/6, грунтовые воды с максимальной активностью по цезию-137 (скважины 22 и 25).

Гамма-спектрометрия растворов (до сорбции) и фильтратов (после сорбции) показала, что удельная активность растворов снижается примерно на 10%.

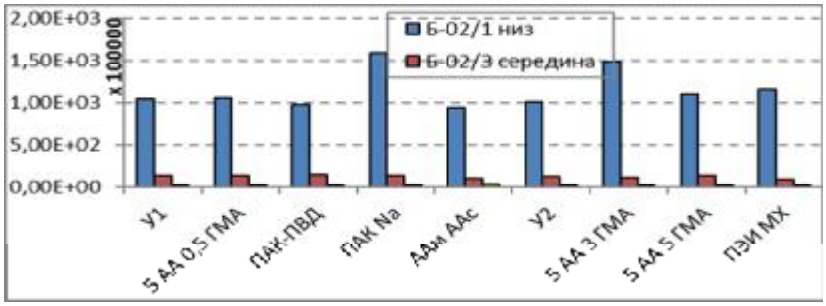


Рисунок 1. Сорбционная способность сорбента

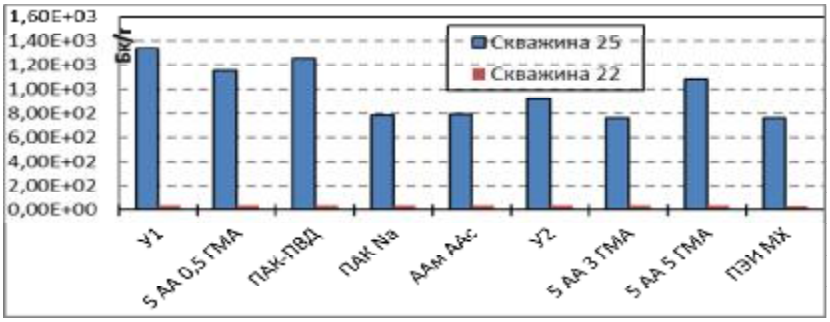


Рисунок 2. Сорбционная способность сорбента в грунтовых водах

Учитывая вышеизложенное, а также то, что при использовании синтетических гидрогелей удельная активность цезия-137 в концентрированных водных растворах (ЖРО) в среднем снижается примерно на 10% и то, что для грунтовых вод снижение оказалось более существенным - до 30%, выявлено, что наилучшую сорбционную способность в концентрированных растворах ЖРО проявляют сорбенты: ПАК-Na и 5АА-3ГМА.

Таким образом, применение сорбентов на основе синтетических гидрогелей в качестве реактивного материала геохимического барьера является весьма перспективным для защиты подземных вод от попадания в них радионуклидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В.С., Гарабяну А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. - М.: Наука, 1968.
2. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. М., Энергоиздат, 1981.
3. Sullivan, E.J., R.S. Bowman, and I.A. Legiec. 2003. Sorption of arsenate from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolite. J. Environ. Qual. 32:2387-2391.
4. Sergeyev V.I., Stepanova N.Yu. et al. // Proceeding of 2-th All-Russian Conference “Ecology and conservancy Problems and roads their solution”, Ulyanovsk, 2004, p.p.208-218.
5. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорб-

ционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. Рос. хим. ж., 2006, №5
6. Bowman, R.S. 2003. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. Microporous Mesoporous Mat. 61:43-56.
7. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. - 1997, №5 - с. 48-53.
8. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. - М.: Химия. - 1992. - 192 с.
9. Миниязова Г.Ж. Сравнительное изучение процессов сорбции тяжелых металлов сорбентами разной природы. – Усть-Каменогорск, 2011.

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ТҰЗ БАЙЛЫҚТАРЫН ТАЛМАЙ ЗЕРТТЕУШІ

Танашева М.Р.[1], Сулейменова О.Я.[1], Мәмбетқазиев Е.А.[2]
[1]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы
[2]Қазақстан-Американдық еркін университет, Өскемен, Қазақстан

«Біз - химия ғасырының тұрғын адамдарымыз», - осы бір қанатты сөздерді Батырбек Ахметұлы зор ықыласымен айтқан болатын.

Көрнекі ғалым-ұстаз, физик-химик, Қазақстандағы химия білімін ұйымдастырушы, қазақ тіліндегі тұңғыш «Жалпы химия» оқулығының авторы, химия терминологиясының қазақ тіліндегі құрастырушысы Батырбек Ахметұлы Бірімжановты еске ала отырып шәкірттерінің атынан «Ұстаз, Сіздің мәртебеңіздің алдында тізе бүгіп, бас иіп, тағзым жасауға рұқсат ет» деп айтқымыз келеді.

Батырбек Ахметұлы туралы керемет ойлар, эмоциялар, алғыс сезімдер жүректі кернеп толтырып кетеді, және де бүкіл өмірін химия ғылымына, білімге, химия мамандарын дайындауға, химия факультетіне, жастармен жұмыс жасауға арнаған осындай ҮЛКЕН АДАМНЫҢ алдында тағзым етіп, біздің барлық құрметімізді, сүйіспеншілігімізді білдіруге сөз жетпейді.

Осыған орай, академик И.Н. Лепешковтың 1986 ж. химия факультетінің ғылыми Кеңесіне, өзінің замандасәріптесі Батырбек Ахметұлы Бірімжанов жайлы жазған хатынан үзінді келтіруді жөн көрдік: «Б.А. Бірімжанов - Қазақстан ғылым академиясының корреспондент мүшесі, химия ғылымдарының докторы, көптеген жылдар бойы С.М. Киров атындағы Қазақ мемлекеттік университеті бейорганикалық химия кафедрасының меңгерушісі болған адам, Батыс Қазақстанның мол минералды суларын, тұзды өзендер мен көлдерін зерттеуде бағаланбас үлкен үлес қосты. Ол кісіні теориялық ережелерді және көптеген ФХА әдістерді қолданған, Курнаков жасаған физика-химиялық талдаудың химиялық мектебінің лайықты өкілі деп заңды түрде айтуға болады».

Сондай-ақ, қазақтың әйгілі ақыны Мәриәм Хакімжанова да Батырбек Ахметұлына өзінің ыстық ықыласын келесі өлеңімен жолдап еске алған:

Аяулы азамат ең жаның жарқың,
Ақ көңіл ардағым деп сүйген халқың.
Шарықтап шабыттана есіп едің,
Ғылымның дариясын кешіп едің.
Жар болдың, әке болдың балаларға,
Бала болдың мейірімді аналарға,
Шәкірттерің алдыңнан тарап жатты
Бөліп ап сенен алған шапағатты.
Жаңа келдің жайсаң жан жетпіс беске,
Дос жараның басын иіп алады еске!

Батырбек Ахметұлы Бірімжанов 1911 жылдың 10 желтоқсанында дүниеге келген. Батырбек Ахметұлының студенттік өмірі 1928 жылдан басталды. Осы жылы ол Орынбордағы Халықтық білім беру практикалық институтының (ХБПИ) студенті атанды. Көп кешікпей (1930ж) ХБПИ Алматыдағы Қазақ мемлекеттік университетімен бірікті, содан соң 1932 жылы ҚазМУ Қазақ педагогикалық институты (КазПИ) болып өзгерген кезде осы институтты бітірді.

Батырбек Ахметұлы өз заманының, өз халқының қалаулы ұлы бола білді. Әкесі Ахмет Қорғамбекұлы үлгілі отбасынан шыққан, Қазан университетінің заң факультетін үздік бітірген, Торғай облысының қазақтарының қалауымен Ресейдің I және II Думасына сайланған танымал азамат болған.

Ата-бабасынан берілген ерекше қасиеттерімен, даралығымен Б.А. Бірімжанов өз заманының ағартушысы ретінде қайталанбас тұлғасы болып қала бермек. Б.А. Бірімжанов 1934-1936 ж.ж. Ленинград мемлекеттік университетінің экстернаты болды. Профессор С.А. Щукаревтің жетекшілігімен 1946 жылы «Қазақстандық шикізаттан термофосфаттарды алудың оңтайлы жағдайлары» атты тақырыпта кандидаттық диссертациясын қорғады. Ол 1949 жылы профессор И.Н. Лепешковпен Арал экспедициясына қатысып, табиғи тұздар бойынша ғылыми жұмысын бастайды. Қазақстанның көптеген тұзды өзен мен көлдерін аралап, Балқаш пен Алакөл сияқты үлкен көлдер мен жүзге жуық кішігірім көлдерін, 20-дан астам өзендер және сол сияқты 40-қа жуық ағын суларын, сондай – ақ, Сырдария, Іле, Шу, Тобыл, Шардара және т.б. су қоймаларының табиғи тұздарының генезистік үдерістерін зерттеді.

Б.А. Бірімжанов 1954 - 1980 жылдары аралығында С.М. Киров атындағы ҚазМУ-де химия факультетінің деканы қызметін атқарып, 1954-1984 жылдары жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының меңгерушісі болған. Батырбек Ахметұлы химия факультетін ескі гимназия ғимаратынан жаңа, жарық ғимаратқа көшіру үшін (1972 ж) үлкен күш жұмсады. Жаңа ғимаратты салуға тікелей басшылық жасап, химия факультетіне лайықты құрал жабдықтармен жабықтаудың барлық жұмысын өз қолына алып мұқият қадағалап отырды.

Б.А. Бірімжанов көптеген жылдар бойы Кеңес Одағы кезіндегі Мәскеудің Н.С. Курнаков атындағы ЖБХИ табиғи тұздардың химиясы және технологиясы зертханасымен тығыз байланыста болып, теңіз табиғи тұздарының технологиясын ғылыми негіздеу мақсатында сілтілік және сілітілік жер металдардың хлоридтері мен сульфаттары және де басқа тұздардың сулы – тұзды жүйелеріндегі фазалық тепе-теңдіктерді зерттеуге зор көңіл аударды. Батырбек Ахметұлының жетекшілігімен кафедраның проблемалық зерттеу қызметкерлері жүйелерде түзілетін қатты фазаларды сипаттауға термиялық талдауды кеңінен қолданды. Осыған орай, Г.М. Секуновпен бірлесе термиялық талдауға арналған жаңа қондырғы ұсынылды. Тұздардың ерігіштігімен қатар жүйелердегі ерітінділер мен балқымалардың электрөткізгіштігімен балқығыштық қасиеттері де зерттелді.

Мочевина мен оның кешенді қосылыстарына үлкен практикалық мән бере отырып, Б.А. Бірімжанов карбамид пен оның тұздарының термиялық сипатына да ойдағыдай назар аударды. Алуан түрлі кешенді қосылыстарды синтездеу мақсатында әртүрлі диметилкарбамид – қышқыл – су жүйелеріндегі фазалық тепе-теңдіктер зерттелді. Координациялық қосылыстардағы байланыстарды анықтай отырып диметилкарбамидтің бейорганикалық қышқылдармен қосылыстарының ИҚ-спектрлері зерттелінді.

Сонымен қатар, хлорсыз калий, магний және фосфорлы күрделі тыңайтқыштар алуға маңызды мән бере отырып, Б.А. Бірімжанов бір топ қызметкерлерімен Шилісай фосфор кедей кен орындары мен табиғи полигалиттің өзара әрекеттесулерін 14000С –та балқыта пісіру зерттеулерін жүргізді. Осы зерт-

теулердің нәтижесінде Қазақстан мен Орта Азия мемлекеттеріне тән сортаңтопырақта өсетін ауылшаруашылық өсімдіктеріне өте тиімді калий-магний-фосфор тыңайтқыштары алынды.

Н.С. Курнаковтың физика-химиялық талдау мектебінің лайықты өкілі ретінде Б.А. Бірімжанов өзінің ғылыми еңбектерінде физика-химиялық талдау мен көптеген эксперименттік әдістердің теориялық ережелерін орынды басшылыққа алып отырды. Ол Қазақстан және Кеңес одағының басқа регионларының минералды қорларын зерттеу мен қолдану мәселелеріне арналған әртүрлі бүкіл одақтық, республикалық кеңестерге белсенді қатысып отырды.

Бүгінгі таңда Б.А. Бірімжановтың физика-химия ғылыми мектебі бейорганикалық химияның алуан түрлі салаларында іргелі іздену жұмыстарын табысты жалғастырып келеді:

– Б.А. Бірімжанов қалыптастырған Балқаш көлі суының метаморфизациясы мен генезисін зерттеулеріндегі континенталды тұз қалыптасу мен тұздың жиналуының жаңа теориясының практикалық дәлелдеріне қол жеткізілді. Алғаш рет сілтілік жер металдар карбонаттары балансының есептеулері жүргізіліп, бірқатар ішкісу қоймалық үдерістерінің биогенді және органикалық заттардың қатысуымен болатын ерекшеліктері анықталып, Қазақстан Республикасы су қорларының гидрологиясы мен гидрохимиясының практикасына қажетті диффузия, сорбция – десорбция үдерістері зерттелуде (проф. С.М. Романова);

– күрделі органикалық катиондармен тұздардың жаңа класын синтездеудің теориялық және практикалық негіздері ұсынылып, ғылым мен техникада қолдану мақсатында олардың құрылымы мен пайдалы қасиеттері анықталды (проф. Н.Н. Нұрахметов, А.К. Ташенов, Р.Ш. Еркасов, Р.А. Омарова, Г.В. Абрамова);

– берілген қасиеттерімен фосфаттарды модификациялау мен синтездеудің жағдайларын болжаудың теориялық негіздері жасалып, сызықты фосфаттарды модификациялау мен гидрологиялық тұрақтылығын болжаудың жаңа әдістемесі практикалық сынақтан өтті (проф. Г.С. Қуанышева, Г.Р. Макашева);

– радиациялық химия әдістерімен VA – топ элементтері қосылыстарының тотығу үдерістерінің ерекшеліктері мен жалпы заңдылықтары анықталып, соңғы үлгідегі құралғылары мен аппараттармен жабдықталған радиациялық экология лабораториясы құрылды (доцент М.Б. Мұратбеков, проф. М.М. Бүркітбаев);

– эксперименттi жоспарлауға, экстракциялық тазарту үдерісін оңтайлауға, таралған компоненттердің іріктелуінің максималды аймағын болжауға мүмкіндік беретін үштік (су – тұз – экстрагент) және төрттік (су – тұз – бейорганикалық қышқылдар – экстрагент) жүйелері фазалық диаграммаларының технологиялық трансформациясының сызбасы ұсынылды. Фосфор, бор қосылыстарын сулы ерітінділерден іріктеп алу үшін экстрагенттердің синергетикалық қоспаларын бағытты ізденудің әдіснамасы дайындалып, өнеркәсіп қалдықтарынан фосфор, бор, кальций, магний құрамды күрделі микротыңайтқыштар алудың технологиясы жасалды (проф. М.Р. Танашева, О.Я. Сулейменова, Ж.Р. Төрегожина, Ж.Е. Жақыпова, Л.К. Бейсембаева, М.К. Касенова).

Батырбек Ахметұлы басқарып отырған кездегі химия факультетінің негізгі жетістіктерінің бірі студенттерге қазақ тілінде білім беру болды. Сол жылдары Қазақстанның жоғарғы оқу орындарының ешқайсысында қазақ тілінде білім берілмейтін. Қазақ тілінде оқулықтар, қазақ тілінде сабақ жүргізетін қабілетті оқытушылар жетіспейтін. Алғаш рет 1966 жылы Батырбек Ахметұлының зор еңбегінің арқасында химия факультетінде қазақ тілінде оқуға бір топ (12 адам) студенттерді қабылдауға рұқсат алынып, келесі жылдары ана тілінде оқимын деген студенттердің саны арта бастады. Осы бастамаға жол ашқан, 1962 жылы алғаш рет Қазақстанда Б.А. Бірімжановтың «Жалпы химия» оқулығы қазақ тілінде басылып шықты. Содан кейін

1970 жылы ол қайта басылымнан өтті. Ал 2001 жылы Б.А. Бірімжановтың 90-жылдығына орай оның шәкірттері «Жалпы химия» оқулығының үшінші басылымын өңдеп шығарды. 2002 жылы (оның оқушылардың қуанышына орай) Қазақстан республикасының ЖОО Ассоциациясы Б.А. Бірімжановты Алтынсарин атындағы медалмен марапаттап, жаңа стандартқа сай келешек ұрпаққа оқулық жазғаны үшін «Саңлақ автор» атағын берді.

Батырбек Ахметұлының арнайы курстары мен бейорганикалық химия курстарынан оқыған дәрістері өз алдына бір бөлек. Ол химия ғылымының қиын бөлімдерін, түсінікті, әрі нақты етіп жеткізе білген. Дәрістері мен зертханалық сабақтарында, әсіресе диплом жұмыстарына жетекшілік еткенде Б.А. Бірімжанов студенттермен етене араласып оларды білімге баулып, химия ғылымына деген қызығушылығын арттыра білді. Ол студенттерді жай сатыдан күрделі сатыға жетелеп, пәннің логикалық мәнін ашып, қиын химиялық формулаларды біріңғай ретке келтіре отырып, оларға ғылыми қызықты, әрі түсінікті түрде аша білді. Батырбек Ахметұлы әрқашан жастарды ғылымға еліктіре білген, қазақ тілінде әр түрлі қызықты тарихи деректерге сүйеніп, күлдіре отырып, химия ғылымының жан-жақтылығын және әрбір химиялық теория мен эксперименттің астарында қандай үлкен зерттеу жұмысы жатқанын жеткізе білді. Адам бойындағы жеке қасиеттерді анықтап, сендіріп, жастарды тура жолға бағыттай білді. Б.А. Бірімжанов химия факультетінің түлектерін кәсіби білімімен қатар, шығармашылық, өзін-өзі дамыту, инновация рухында тұлға етіп қалыптастыруға бар күш жігерін сала білді. Б.А. Бірімжанов химиялық терминологияны жетілдіру және химиялық байланыс атауларын қазақ тілінде дамыту үшін көп жылдар бойы аянбай еңбек етті. Осы зор еңбегінің нәтижесінде «Орысша-қазақша химиялық сөздік» және «Орысша-қазақша химиялық терминдердің түсіндірме сөздігі» басылымға шықты. Ол химиялық терминдердің қазақша сөздігін жазған алғашқы химик-ғалым. 1965 жылы 4500 сөзді қамтитын «Химиялық терминдердің терминологиялық сөздігі» жарық көрді. Б.А. Бірімжановтың еңбегі өте жоғары бағаланып, 1945 жылы «Құрмет белгісі», 1961 жылы «Ленин» орденделімен, т.с.с. Қазақстан Республикасының әр түрлі медалдары мен грамоталарымен марапатталды.

Б.А. Бірімжанов тек химиядан ғана емес, өмірдің барлық салалары бойынша білім деңгейі өте жоғары, қазақтың аса ірі интеллигент ғалымдарының қатарына кіреді. Білім деңгейі өте жоғары болғандықтан бұл кісінің әрбір айтқан сөзі мақал сияқты, әрбір жазған еңбегі көлемді шығарма болып, Қазақстанның тарихында қалды. Осыған дәлел ретінде Батырбек Ахметұлының өзі туралы айтқан ой толғауына тоқтала кетуге болады:

«Мне скоро исполняется 75 лет, из них 50 я преподаю химию здесь, в КазГУ. Интересно! Скажу, вам, это уже теперь не секрет, мне предлагались различные должности научной и административной работы. Я не перешел. Почему? Потому, что я люблю Университет, наш Х.Ф. (химический факультет). Здесь мне все родное, каждая кафедра, каждая лаборатория организовывалась и становилась с моим участием. 90% преподавателей и сотрудников факультета учились, росли, выдвигались на ту или иную работу с моим участием. Все люди здесь и вся материальная база мне родные. Но, пожалуй, главное не в этом. Главное на педагогической работе - это возможность передачи знаний молодому поколению. У этого процесса передачи знаний молодым есть свое обязательное следствие - нужно самому пополнять, обновлять знания. В педагогической работе есть еще одна прелесть - педагог все время общается с молодежью, а это держит педагога в определенном, я бы сказал, омолаживающем тонусе... За эти 50 лет сделано кое-что полезное. Но если подумать и серьезно взвесить, то оказывается, можно было бы сделать и больше. И вот последнее деся-

тилетие я старался работать интенсивнее. Если сопоставить сделанное по десятилетиям оно так и получается, последние десять лет прошли более плодотворно...» «...На здоровье, слава богу, я не жалуюсь. К больнице Совмина я был прикреплен в 1934, за 47 лет я один раз там лежал. Больничными листами соцстрах не обременяю, надуманными, капризными болезнями не маскирую...».

«Я, наверное, не смогу назвать и поблагодарить всех хороших людей, с которыми встречался, у которых я много брал хорошего, но назову некоторых крупных химиков, с которыми мне посчастливилось в разное время встречаться, работать и учиться хорошему. Это академики: Фаворский, Тищенко, Курнаков, Уразов, Черняев, Вольфкович, Спицин, Щукарев. Считаю счастливым везением, что судьба меня свела работать в одном коллективе с такими замечательными современниками как Михаил Ильич Усанович, Михаил Тихонович Козловский, Абикен Бектурович Бектуров, Дмитрий Владимирович Сокольский, Ольга Альфредовна Сонгина, Таир Кукашевич Чумбалов, Иван Никонович Лепешков, Хайрулла Дощанович Мулдагалиев, Ердан Нигметович Азербаев и многие другие».

1996 – жылдан бастап әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті химия факультетінің ұсынысымен 2-3 жылда бір рет химия және химиялық технология бойынша халықаралық Бірімжанов съезін өткізу дәстүрге айналды. Бірінші съезд INTAS (Брюссель қаласы) қолдауымен 1996 жылы Алматы қаласында өтті, 132 баяндама жасалды, II-съезд (142 баяндама) 1999 жылы Алматыда; III-съезд (205 баяндама) 2001 жылы Өскеменде, IV-съезд (185 баяндама) 2004 жылы Алматыда, V-съезд (215 баяндама) 2006 жылы Алматыда, VI-Бірімжанов съезі (285 баяндама) 2008 жылы Қарағандыда өтті, VII- съезі Алматыда 2011 жылы Батырбек Ахметұлы Бірімжановтың дүниеге келгеніне 100 жылға толғанына арналды. Міне, кезекті VIII - съезі Өскеменде өтіп отыр. Сөзсіз, мұндай съездер ғалым – химиктер үшін өте маңызды, қажет, сондай-ақ, бұл съезді ұйымдастыру және өткізу жалғастырыла бермек.

Өзге адамдарға қашан да болса қол үшін беруге дайын тұратын ұстамды, адамгершілік қасиеті жоғары, мінезі жұмсақ атақты ғалым, ұлағатты ұстаз, шебер ұйымдастырушы, ұлтжанды азамат ерекше тұлға ретінде біздің есімізде мәңгі қала бермек.

Ұлағатты ұлы ұстазымызға арналған осы бір ойды Батырбек Ахметұлының шәкірті профессор, химия ғылымдарының докторы Әзімбек Қоқанбаевтың арнауымен аяқтауды ұйғардық:

Асыл тұлға

Жүруші едің бәрімізді алға бастап,
Біз жүрдік көңіл шалқып, әрі асқап,
Ойламаппыз бірақта «Батыр аға»
Кетеді деп бір күні бізді тастап.
Деуші едік біздер сені «Батыр аға»
Кім бере алады өзіңе әділ баға,
Сен емеспең, ағажан, қамқор болған
Кішіге де, үлкенге, ортаға да?
Сен емеспең шаңырақтың тірегі,
Сен емеспең бұл химфактың білегі?
Сен емеспең тыным таппай күндіз-түн,
Соғып тұрған факультеттің жүрегі?
Сайрап тұрған факультеттің үні едің,
Тек осылай сені халық біледі.
Сен кеткенде ұжымың батты мұңға,
Жан едің ғой бергісіз жүзге, мыңға.
Жақсыларды жинадың ұжымыңа
Өзің болып ішінде асыл тұлға.
Қамқоршы болдың ұжымдағы барлық жанға,
Еңбегің сіңді білімге де, ғылымға да.
Бірімжанов съезін дәстүрлі етіп
Бүгінде мақтанамыз ел алдында.
Есімің аян елдегі қыз бен ұлға,
Даңқың да арта бермек жылдан жылға.
Химиктердің естен кетпес мақтанышы –
Ол сенсің Батыр аға – асыл тұлға!

Батырбек Ахметұлының ғылыми мектебінің шәкірттері атанып, оның ұлы идеяларын жалғастырушы болғанымыз-

ды әрқашанда мақтан тұтамыз.

Көрнекі химия тарихшысы Г.В. Быковтың ғылым әлемінде өте әйгілі сөзі бар: «Одни деятели науки умирают при жизни, а другие живут после смерти». Егерде осы тұрғыдан алып қарасақ Батырбек Ахметұлы Бірімжанов бізбен бірге ұзақ өмір жасай береді және мәңгілік болып қала бермекші.

ШЫҒЫС ҚАЗАҚСТАН ОБЛЫСЫНЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЫ

Бейсенова Ә.С.
ҚР ҰҒА-ның академигі
Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Шығыс Қазақстан табиғатының алуан түрлілігімен ерекшеленеді. Облыс Ертіс өзенінің жоғарғы ағысында, Алтай тауы мен Сарыарқаның шығыс бөлігін алып жатыр. Ертіс өзені облыс аумағын оңтүстік - шығыстан солтүстік – батысқа қарай кесіп өтеді. Қазақстандық Алтай Нарым өзені арқылы Кенді Алтай және Оңтүстік Алтай болып екіге бөлінеді. Климаты шұғыл континентті. Қысы суық, әрі ұзақ. Қаңтар айының орташа температурасы тау бөктері мен жазық жерлерде - 13-160^{0}С, шілде айының орташа температурасы 18-200^{0}С. Жауын-шашынның мөлшері тау алды аймақтарында 300-400 мм, жауынның мол түсетін аймағы биік таулы аудандарда 1000-1500 ммге дейін жетеді. Шығыс Қазақстан – Қазақстандағы жауын-шашынның ең көп түсетін аймағы. Облыстың ірі өзендеріне Ертіс, Үлбі, Бұқтырма, Күршім т.б. өзендер жатады. Бұл аймақ көлдерге бай, олардың ірілері Марқакөл, Зайсан, Тұранғы, Ақ Берел т.б.

Жер бедерінің ерекшелігіне байланысты таулы аудандарда негізінен қара-қоңыр, ашық-қоңыр және шалғынды топырақтар таралған, ал жазықты, тауаралық ойпаттарда сұр топырақ тараған.

Таулы аймағының 70% орманды алқап, орман негізін құрайтын ағаш тұқымдары – қарағай, майқарағай, шырша, самырсын және балқарағай. Бұталы өсімдіктерден итмұрын, ұшқат, тобылғы, қараған, жануарлар дүниесінен елік, бұғы, күдір, сілеусін, тиын аю, таутеке, қасқыр, көртышқан, арқар, құстардан тоқылдақ, ұлар, құр, шіл, кекілік, сауысқан, байғыз, бүркіт т.б. мекендейді.

Шығыс Қазақстанның жер бедерінің қалыптасу ерекшелігіне байланысты табиғи қорларға өте бай. Әсіресе Кенді Алтайда минералды ресурстардың негізгі қоры шоғырланған. Олар: мырыш, қорғасын (Малеев, Риддер, Тишин, Грехов, Зырян кен орындары), титан, магний, алтын (Бақыршық, Большевик), күміс, мыс (Николаев), сирек металдар (Бакен, Ақтау, Юбилейный, Ахмет), көмір және тақтатас (Қаражыра, Кендірлік, Бобровка, Белокаменка) кенді емес шикізаттар (отқа төзімді шикізат, керамзит және бентонит батпағы, әк, кірпіштік және цементтік саз-құмды тау жынысы, шыны шикізаты және құрылыс материалдары). Оңтүстік Алтай мен Қалба жотасында қалайы, вольфрам кен орындары кездеседі. Республикадағы жалпы қорғасын қорының 27%, мырыштың 47,7%, мыстың 47,9% баланс қорлары облыс аумағында шоғырланған.

Сондай-ақ бұл аймақ минералды жерасты сулары (Өскемен, Риддер, Богатырев, Құлынды, Рахман қайнарлары) мен ауыз судың мол қорына бай.

ЖӨӨ (жалпы өңірлік өнім) – 91456,3 млн. теңге (2010-жылы Республика бойынша 6-орын, үлесі - 5,7%). Облыс экономикасының негізін түсті металлургия кешені құрайды. Мұнда түсті металдарды өндіру және байытудан бастап, оларды металлургиялық қорыту,

қорғасын, мырыш, мыс, кадмий т.б. таза металдарды бөліп алу сатыларына дейін жүзеге асады. Шығыс Қазақстанда түсті металдардың 32 түрі өндіріліп, 17-сі өңделеді. Полиметалл өнеркәсібі түсті металлургияның басты саласы. Мұнда ірі кәсіпорындары: Өскемен қорғасын-мырыш, Риддер полиметалл комбинаттары, Ертіс мыс балқыту, Белогор кен байыту, Зырян қорғасын зауыты орналасқан. Облыстағы қорғасын, мырыш, мыс өндірумен ‘‘Қазақмырыш“ және “Қазақмыс” корпорациялары айналысады. Шығыс Қазақстан республикадағы негізгі алтын өндіретін аудан. Қазақстандағы 141 алтын кен орнының 62-сі осы аудан аумағында. Алтын өндірумен “Алтай“, “Бунашам“, “Суздаль“, “Андас-алтын“ т.б. кәсіпорындары айналысады. Энергетика жүйесінде Ертіс өзеніндегі Үлбі және Бұқтырма СЭС-ның, Өскемен және Риддер ЖЭС-ның маңызы зор.Сонымен қатар ірі машина жасау зауыттары, жеңіл, орман және ағаш өңдеу, тамақ өнеркәсібі және құрылыс индустриясының кәсіпорындары, өңдеуші өнеркәсіптер шоғырланған.

Шығыс Қазақстан облысының ауыл шаруашылығындағы жетекші орынды мал шаруашылығы (негізінен етті-сүтті бағыттағы қой өсіру және етті-сүтті бағыттағы ірі қара) алады. Сонымен қатар, бұғы-марал шаруашылығы дамыған бірден бір облыс. Егін шаруашылығында жаздық бидай, арпа, сұлы, тары, қарақұмық көкөніс, картоп, күнбағыс, бақша дақылдары егіледі. Техникалық дақылдардан күнбағыс өсіру жетекші орында. Мұнда республикадағы күнбағыс егісінің 80%- дан астамы егіледі. Сонымен қатар Алтай бөктері мен Тарғабатайдың оңтүстік баурайында омарта шаруашылығы дамыған. Республика бойынша жиналатын балдың 50% - ы осы аймақ-тың үлесіне тиеді.

Шығыс Қазақстан облысы жағдайында экологиялық проблемалар жеткілікті. Республикадағы экологиялық апатты аймақтарға – экологиялық жағдайдың нашарлауына байланысты халық денсаулығына айтарлықтай зиян келтірген, флора мен фаунасы деградацияға ұшырап, табиғи экологиялық жүйелері бұзылған әскери полигондары болған аймақтар жатады. Олар негізінен - Семей, Нарын, Азғыр, Тайсойған, Сарышаған сынақ полигондары және Байқоңыр сынақ полигоны мен космодром аймақтары. Республика жерінде әскери полигондары болған аймақтар 30 млн. Гектардан асады. Осының ішінде Шығыс Қазақстанның 19 млн. гектар жері 40 жыл бойы ядролық сынақ аймағы болды. 1949-1989 жылдар аралығында мұнда атмосферада - 27, жер бетінде - 183, қалғаны жердің астында өткізілді (жалпы 18,5 мың км^2 аумақта 470 ядролық сынақ жасалған).

Полигондардың ішінде Семей - өңірі ең көп зардап шеккен аймақ. Мұнда атом қаруын сынаудың ғылыми орталығы Курчатов қаласы, ал бұрынғы Семей облысының Абай, Бесқарағай, Жаңасемей, Абралы аудандарының аумақтары атом сынақтарының ордасы аталып, ең көп зардап шеккеннен экологиялық апатты аймаққа айналды.

Семей ядролық полигоны КСРО ядролық сынақ полигондарының ішіндегі алғашқы және ірі стратегиялық нысаны (объектісі) “СЯСП” (Семей ядролық сынақ полигоны) атауымен белгілі. Ол әлемдегі ядролық полигондардың ішіндегі халық қоныстанған және ауыл шаруашылық мақсатында қолданылатын жалғыз полигон.

Қазіргі таңда бұрынғы Семей полигонына жақын аудандарда халық арасындағы өлімнің және онкологиялық аурулардың, жаңа туған нәрестелердегі қан айналу жүйесінің аурулары мен жүрек ауруларының жоғары деңгейі байқалады.

Зардап шеккен аумақтың жалпы көлемі 304 мың гектар жерді алып жатыр, ал ресми мәліметтер бойынша ядролық сынақтан зарлап шеккен адамдар саны 1323000, алайда жәбірленгендер деп 1057000 ғана адам саны көрсетіледі.

Семей ядролық полигоны 1991 жылы 29 тамызда Қазақстан Республи-

касы үкіметінің №409 бұйрығы шешімімен жабылды, бірақ бұрынғы қауіпті аймақтағы полигонның радиоактивті фоны әлі күнге дейін сағатына 10-20 миллирентгенге дейін жетеді.

Полигондардың зардабын шешу мәселесі күн тәртібінде тұр.

Олардың қоршаған ортаға, жергілікті халыққа тигізетін зардабын және радиоактивті қалдықтарды жою мәселелері халықаралық, мемлекеттік деңгейде жүргізілуі керек. Күн талабындағы келесі экологиялық мәселе - түсті металлургия, вольфрам, қорғасын, мырыш өнеркәсіптері елді мекендер мен қала тұрғындарына апат әкелуде. Өнеркәсіптерден шығарылған химиялық заттар Шығыс Қазақстан бойынша жылына 5 млн. тоннаға жетіп отырғаны тіркелген.

2012 жылы облыста тұрақты көздерден 2717 мың тонна зиянды заттың шығарылғаны есепке алынды. Оның 2577 тоннасы немесе 94,8% ұсталып, залалсыздандырылады. Атмосфераға шығарылған ластаушы заттардың көлемі 140 мың тоннаны құрады. Орташа алғанда облыстың бір тұрғынына келетін зиянды заттың мөлшері - 100 кг, бұл өткен жылға қарағанда 5 кг-ға аз. Сонымен қатар Өскеменнің әрбір тұрғынына 192 кг-нан, Зыряндықтарға - 146 кг-нан, Риддерліктерге -166 кг-нан, Семейліктерге 83 кг-нан келеді.

Соңғы 5 жыл ішінде облыста атмосфераға ластаушы заттарды шығаратын кәсіпорындар саны 4,5%. – ға, тастал ындының тұрақты көздерінің саны 1,3 %. – ға азайды.

2012 жыл ішінде тасталынды көздерінің ең көп саны –жалпы санының 36,8%.–ы - Өскемен қаласында шоғырланды, Семей қаласына – 23,4%, Зырян ауданына 8,2%, Шемонаиха ауданына 4,3%, Риддер қаласы мен Глубокое ауданына 4,0 %-дан келді.

Атмосфераға шығарылған қауіпті заттардың ішінен ең жырғары үлес – 35,0% күкіртті ангидрид, 28,2 %-ды көміртек оксиді, және 10,6%- ды азот оксиді алады. Аталған заттар көздің шырышты қабығы мен жоғарғы тыныс жолдарының тітіркенуіне, көмірсулар мен белок алмасуының бұзылуына, миядағы тотығу үдерісінің нашарлауына, бауыр, көк бауыр, бұлшық ет, тері аурулары мен эндокринді ауруларға әкеп соғады.

Табиғи ресурстарды пайдаланатын кәсіпорындар бойынша табиғат қорғауға жұмсалған ағымдағы шығындар 2012 жылы 12,7 млрд. теңгені құрады. Ластаушы заттардың нормативті тасталынды (шығарылымы) үшін 2,1 млрд. теңге; нормативтен тыс тасталынды үшін 136,6 млрд. теңге төленді.

2012 жылғы табиғат қорғау заңнамасын бұзу салдарынан келтірілген зиянды өтеуге кәсіпорындар мен лауазымды тұлғаларға 139,8 млн. теңге сомасына талап пен айыппұл салынып, өтелді.

Облыстың солтүстік, солтүстік - шығыс және шығыс аудандары ауыл шаруашылық қатынасында жерді пайдалану ауданы, батыс және оңтүстік аудандары - жайылымдық пайдаланудағы аудандар болып келеді. Аграрлы - өнеркәсіпті кешеннің дамуы табиғи ландшафтардың антропогендік әсерге әлсіздігін және ауылдық аумақтардың экологиялық ахуалға тұрақсыздық деңгейінің жоғарылығы алдын ала анықталды. Ауыл шаруашылығына тағайындалған жерлердегі қазіргі заманғы ландшафттық-экологиялық ахуал табиғи және антропогендік факторлардың әсерінен қалыптасады, олардың ішіндегі маңыздысы тау-кен өндіру және өнеркәсіптің кен өңдеу салалары мен энергетика болып табылады. Пайдалы қазбаларды өндіруді үдете түсу (кенді, кенсіз, құрылыс материалдарын), алынатын және өңделетін шикізаттың агрессивтілігінің артуы ландшафтың құраушыларының барлығының қарқынды ластану үдерісіне әсер етеді (атмосфераның ауасы, жер үсті, жер асты, ыза сулары, топырақ және өсімдік жамылғысы). Қоршаған ортаның қазіргі заманғы ахуалы кейбір шамада Семей ядролық сынақ полигонының қызметіне негізделген.

Бүгінгі таңда Өскемен қаласы

дүниежүзіндегі экологиялық лас қалалар қатарына жатады. Бүгінгі күні экология мәселесі Өскемен қаласы үшін ең өзектілердің бірі болып табылады, өйткені Өскемен қаласы бірегей урбанизацияланған жүйені көрсететін Қазақстанның өте ірі өнеркәсіптік орталықтарының бірі болып табылады.

Қалада қалыптасқан экологиялық ахуалды ескере отырып, жергілікті атқарушы билікпен экология мәселелеріне және қоршаған табиғат ортасын жақсарту мен тұрақтандыруға бағытталған табиғатты қорғау іс- шараларының орындалуына көп көңіл бөлінеді, олар облыстық және жергілікті бюджет есебі қаражатындағыдай, табиғат пайдаланушы кәсіпорындардың жеке қаражаты есебінен де жоспарлануда және жүзеге асырылуда.

“2008-2010 жылдарға арналған ШҚО қоршаған ортаны қорғау“ өңірлік бағдарламасының аясында Өскемен қаласына шарт бойынша жоспарға сәйкес 2010 жылы облыстық бюджет қаражатынан 54,6 млн. теңге бөлінді, олар жыл қорытындысы бойынша 100 % мөлшерінде игерілді.

2010 жылға арналған шарт бойынша нақтыланған жоспарға сәйкес Өскемен қаласын көріктендіру бойынша табиғатты қорғау іс-шараларын жүзеге асыруға жергілікті бюджет қаражаты есебінен 12,1 млн. теңге бөлінді, олар 100% мөлшерінде игерілді .

Өскемен қаласының табиғатты пайдаланушы – ірі кәсіпорындарымен (“Қазмырыш” ЖШС, “ҮМЗ“ АҚ, “ТМК“ АҚ, “АЭС Өскемен ЖЭО“ және “АЭС Согралық ЖЭО“ ЖШС) 2010 жылы жоспарланған табиғатты қорғау іс-шаралары жыл қорытындысы бойынша жоспарланғанның 108% игерілді.

Өскемен қаласы әкімінің төрағалығымен экология мәселесі бойынша жұмыс тобы құрылды, оның құрамына облыс жұртшылығы Кеңесінің сарапталық комиссия өкілдері кіреді. 2010 жылы жұмыс тобының 12 отырысы өткізіліп, оның жұмыс барысында қала үшін бірінші кезектегі келесі экологиялық мәселелер зерделеніп, қарастырылды :

Аймақ экономикасын экологизациялау аясында бірқатар шаралар әзірленуде, атап айтқанда облыстағы өндірістердің қуат және ресурс тиімділігін арттыру, энергияның балама қайнар көздерін дамыту; облыстағы кәсіпорындарды экономикалық тұрғыдан қоршаған ортаны қорғауға ынталандыру, өндірістің экономиялық тұрғыдан сенімділік деңгейін көтеру, экологиялық аудит амалдарын енгізу; экологиялық бейтарап өндірістер мен жергілікті экологиялық бағытталған және орташа қорғалған технологияны дамыту, шағын және орташа бизнес кәсіпорындарының іс-қызметінің экологиялық қауіпсіздігін қамтамасыз ету облыстың басты мақсаттарының бірі болып отыр.

1. 2005-2009 жылдар аралығындағы қала атмосферасының ластануына талдау жүргізілді:

2. Қаланың орталық бөлігінде көлік құралдарының ағынын шектеу арқылы қаланың орталық көшелері босатылды;

3. Қаланың жолаушылар тасымалдау кәсіпорындарының жылжымалы құрамы шығындылар нормасына сәйкес тексерілді;

4. Су деңгейінің төмендегені үшін Ертіс алабын егжей-тегжейлі зерделеу бойынша жұмыс жүргізілді, оның қорытындысында Ертіс алабы су деңгейінің төмендеуі табиғатты-климаттық өзгерістерге байланысты болатындығы анықталды;

5. Атмосфера ауасының ахуалын мониторигтеу, зиянды заттарды бейтараптау және су арнасын тазалау бойынша басқа елдердің тәжірибесі зерделенді және оларды Өскемен қаласына енгізу мүмкіндіктері қарастырылды.

Б.А. БІРІМЖАНОВТЫҢ КОНТИНЕНТАЛЬДЫ ТҰЗДАРДЫҢ ТҮЗІЛУІ ДЕГЕН ЖАНА МЕТАМОРФИЗАЦИЯ ТЕОРИЯСЫ

Романова С.М., Смагулова Д.А., Бейсембаева Л.К., Танашева М.Р.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

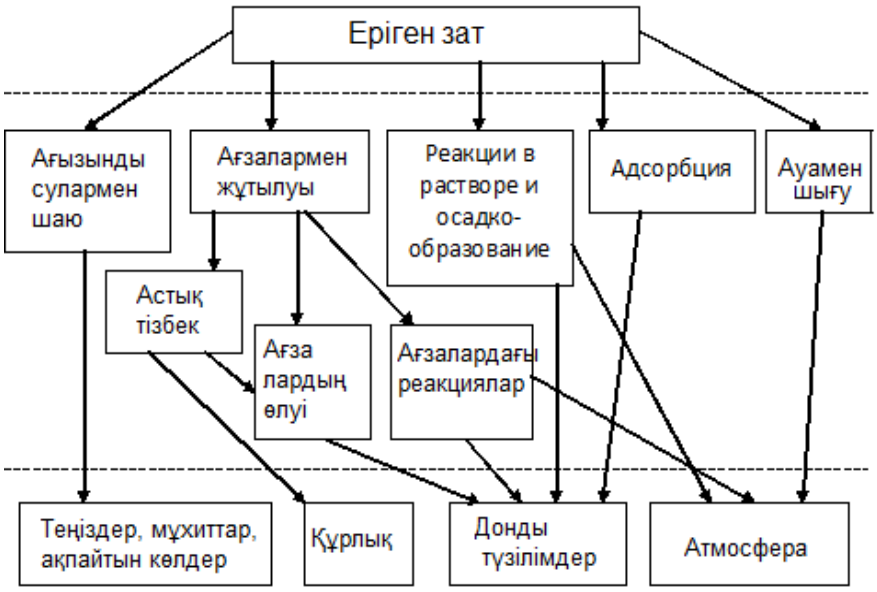
Қазақстан территориясында өзендер, көлдер, жер асты сулары сияқты мол су қорлары шоғырланған. Мәліметтер бойынша (Б.А. Бірімжанов жұмыстарынан /2, 5, 7 - 11/) Республика территориясында 7557 өзен жалпы ұзындығы 206610 км құрайды. Өзен жүйесі біркелкі таралмаған. 50%-дай таулы және тауға жақын аймақтардан келеді, олардың ұзақтығы өзендер жүйесінің жалпы ұзындығының 40% құрайды. Республикада 3 маңызды көл – Балқаш, Арал және Каспий теңізі, 2 – үлкен көл – Алакөл мен Теңіз, сонымен қоса 38 мың үлкенді-кішілі көлдер орналасқан. Көл суларының жалпы көлемі 12 млрд. $м^3$ жуық. Атап айтсақ, біздің республикада профессор Б.А. Бірімжанов қана Балқаш, Алакөл, 100 –деген тұзды көлдер мен 15 өзен және 39 құйылма тармақтарға зерттеу жүргізген. Біздің еліміз табиғи сулардың көздеріне бай. Белгілі химик Б.А. Бірімжанов Қазақстанның табиғи суларының бассейндерін ұзақ уақыт зерттеді.

Еліміздегі су бассейндерін зерттеу арқылы табиғаттағы тұздардың түзілу процесі, тұздардың кристалдану реттілігімен тығыз байланыстылығы анықталды. Табиғаттағы тұздардың кристалдану ерекшеліктеріне сүйене отырып, Б.А. Бірімжанов континентальды тұздардың түзілуі деген жаңа теориясын ұсынды.

Табиғи сулардан еріген заттардың шығуы табиғи сулардың гидрохимия түсінігі үшін үлкен мағынаға ие екені сөзсіз. Суда еріген заттарағысының сызба - нұсқасы 1 суретте көрсетілген. Ағыстардың кең тараған және негізгі түрлеріне жан-жақты тоқталайық, олар: ақпа сулармен шайылу,ағзалармен жұтылуы, ерітіндідегі реакциялар және тұнба түзілу, взвесьтердегі адсорбциялану, желмен ілесіп шығу. Қазақстанның су ресурстары маңызды табиғи байлықтардың бірі және халық шаруашылығында кеңінен қолданылады.

Б.А. Бірімжанов алғаш рет табиғи сулар мен өзендердің метаморфизациялануының себебі әртүрлі типті және әртүрлі концентрациядағы сулардың араласуынан екенін, сонымен қатар өзен суының құрамында сіңіріп (жұтып) алатын кешені бар, коллоидты балшықты материал пайда болатынын анықтаған.

Осындай зерттеулер нәтижесі континентальды тұздардың түзілу теориясымен қорытындыланып, өзінің «Балқаш маңындағы тұздар түзілу үдерісінің физика-химиясы және олардың қолданылуы» (1967 ж.) тақырыбындағы докторлық диссертациясын қорғады. Континентальды тұздардың түзілу процесін зерттеу (тұздардың түзілу химиясы) қазіргі таңда ғылымдағы, әсіресе Қазақстан үшін ерекше маңызға ие өзекті мәселелердің бірі.



1-сурет. Суда еріген заттардың стоктарының сызбасы

Гидрохимия – бұл табиғи сулардың химиялық құрамы туралы, сонымен қатар, олардың жаратылыс (химиялық, физикалық және биологиялық) әсерінен және антропогенді факторлар мен процестер әсерінен өзгеруін қарастыратын ғылым. Қазақстанның табиғи суларының гидрохимиясын зерттеу кезінде табиғи суларға, ерітінділерге және тұздарға академик Н.С. Курнаковтың физика-химиялық талдауы басшылыққа алынды, одан әрі оның оқушылары мен ізбасарлары Ресейде (А.Г. Бергман, М.Г. Валяшко және басқалары), сондай-ақ Қазақстанда (Б.А.Бірімжанов, А.И. Мун, Р.Е. Жаймина, С.М. Романова, М.А. Ибрагимова және басқалар) дамытты.

Көп жылдық зерттеу нәтижесінде қазақстандық ғалымдар Б.А. Бірімжанов жетекшілігімен жүргізілген және С.М. Романованың лайықты жалғастыруымен маңызды ғылыми жетістік дәрежесіндегі құрлық гидрологиясы, гидрохимия, галургия, табиғи тұздарды табу және өңдеу үшін маңызы бар жаңа бағыт дамыды, сонымен қатар, алғаш рет шөлейтті территориялардағы ірі ағызынды сулар бассейнінің экожүйесіне антропогенді әсерді бағалауға мүмкіндік туды.

Табиғи су – жаратылысы бойынша табиғи қосылыстардың ерітінділері, сондықтан оларды зерттеушілер судан және ондағы еріген заттардан тұратын табиғи тепе-теңдіктегі физика-химиялық жүйе деп қарастырады. Оларға ерітінділерге және жеке заттарға арналған заңдар мен теориялар (әрекеттесуші массалар заңы, термодинамика заңы, гетерогенді тепе-теңдік, эквиваленттер заңы, күшті және әлсіз электролиттер теориясы, электролиттік диссоциация теориясы, зат құрылысы, химиялық байланыс) қолданылады.

Балқаш маңы Қазақстандағы ғана емес ТМД бойынша ірі континентальды тұзды аймақтардың бірі болып табылады. Балқаш көлі және Сасық-Алакөл өзіне бұлақ суларын, жерасты суларын және жауын-шашынды жинайды. Олардың өзара осы көл суларымен араласуы жай ғана араласу емес, химиялық үдеріс сипатында, яғни көлдің қазіргі тұзды құрамының қалыптасуына әкеледі. Бұл үдерістер (процесс) жалпы метаморфизация түсінігіне біріктірілген.

Зерттелетін көл суларының жалпы минералдануын арттырған кезде жекелеген иондардың концентрациясы ба-

тыстан шығысқа қарай айқын өзіндік өзгереді. Балқаш үшін хлор коэффициенті бойынша батыстан шығысқа қарай карбонат - иондардың құрамы артатынын көрсеткен, бұл кезде батыс бөлік аймағында олар жоқ, Тасаралдан саяз жеріне дейінгі аймақта пайда болады, ал, шығыс жартысында судың карбонаттармен қарқынды баюы байқалады. Бикарбонат және кальций иондарының хлорлы коэффициенті үздіксіз төмендеп отырады. Ең шеткі батыс бөлігінде сульфат және магний иондарының көрсеткіші төмен мәнге ие, шығыс бағытқа қарай біртіндеп артып отырады, шығыс Тасаралда жоғары мәнге ие болады және осы деңгейді көлдің бар бойында ұстайды, тек қана шеткі шығыс иірімде біраз төмендейді.

Кальцийдың шөгуіне алып келетін бикарбонат және кальций иондары қатысында өтетін үдерістер бірге жүреді, ал магний карбонаты немесе доломиттің шөгуіне алып келетін магний ионы қатысында болатын үдерістер тек қана шығыс жағында жүреді. Әртүрлі иондардың концентрациясының жоғарылауымен және жалпы минералданудың жоғарылауы арасындағы аналитикалық сәйкессіздіктің туындауы метаморфизация үдерісінің пайда болуын білдіреді.

Б.А. Бірімжанов және оның қызметтестерімен бірге Балқаш көлінің маңызды гидрохимиялық параметрлерінің көпжылдық динамикасына және антропогенді іс-әрекет жағдайындағы тасымалдануына жүйелі талдау жасалды. Оларға ұсынылған жұмыстар: метаморфизацияның құрамы мен себебін анықтау арқылы кеңістікті-уақытта минералдану динамикасының ерекшеліктерін білу, сонымен қатар метаморфизация үдерісі әсерінен болатын судың химиялық құрамының өзгеруі мен су бассейндерінің тұзданuын анықтау.

С.М. Романованың еңбегінде органикалық, биогенді қосылыстардың және ауыр металдардың көл режиміндегі деңгейлері және антропогенді әрекеттің әсер ету заңдылықтары, судағы органикалық көміртек концентрациясын есептеу коэффициенті, тұзды көлдер суындағы органикалық көміртек концентрациясын есептеу коэффициентін анықтау үшін пайдалануға болатындығын экспериментті түрде анықтады.

Балқаш көліндегі еріген газдардың, органикалық және биогенді заттар мен микроэлементтердің, соның ішінде ауыр металдардың кеңістікті-уақытта таралуы судың физико-химиялық қасиеттеріне, суқойманың морфометрлік ерекшеліктеріне, «су-гидробионт» жүйесінің ішкі суқойма процестеріне, су түсу көздеріне, жылдың сулы болуына байланысты. Көрсетілген компоненттер акваторияның химиялық құрамына және көлдің тереңдігіне байланысты бірдей көлемде таралмаған. Ауыр металдармен биогенді элементтердің концентрациясының төмендеуі су массасында және шөгінді лай болатын жүзгіндердің аспалы күйдегі табиғи сорбенттермен (кальцит, арагонит, силикаттар және т.б.) сорбциялану процестерінің нәтижесі ғана емес, олардың гидробионттармен және бентостардың пайдалануы нәтижесінде де болады.

Биогенді элементтермен (фосфат ионы) ауыр металдардың (Mn, Cu, Zn, Cd) жұтылу шектері табиғи сорбенттер және олардың статикалық және динамикалық режимдегі сорбциялық сыйымдылығын сандық анықтаумен белгіленген. Сорбциялық процестердің су массасының өздігінен тазалану қабілетіне әсері егжей-тегжейлі зерттелген. Бұл элементтердің миграциясын анықтайтын судан қатты фазаға және керісінше өту факторлары қарастырылған. Келесі, 1 және 2 кестелерде Қазақстан ірі өзендерінің гидрометриялық мәліметтері келтірілген. Шөлейтті және гумидтік аймақтардағы табиғи сулардың құрамы судың шығатын жері мен қоршаған ортада болуының физика-химиялық жағдайын көрсетеді.

1 кесте. Қазақстан мен Ресей өзендерінің салыстырмалы мәліметтері

№	Өзен	Ұзындығы, км	Су алабы, км^2
1.	Енисей	3350	548
2.	Волга	3690	255
3.	Ертіс	4450	95,0
4.	Амударья	2325	42,0
5.	Сырдарья	2200	17,0
6.	Іле	1100	12,6
7.	Орал	582	11,0

2 кесте. Іле Алатау өзенінің солтүстік баурайының гидрохимиялық сипаттамасы

Өзен	Ұзындығы, км	Су жиналу ауданы, км^2	Өзен құламасы, м	Су шығыны, м^3/с	
				Таудан шығатын кезде	Сағада
1. Шелек	240	5349	3449	32,5	30,5
2. Түрген	104	929	3323	6,88	4,10
3. Есік	110	1140	3144	4,82	3,00
4. Талғар	108	648	3479	10,8	5,40
5. Қаскелең	153	4170	3369	3,90	15,2
6. Үлкен Алматы	60	461	2963	4,73	2,30
7. Кіші Алматы	108	1240	3379	2,26	2,60
8. Ақсай	66	570	2758	1,85	2,60
9. Шамалған	72	553	3059	1,60	1,40

Қазақстан үшін мысал ретінде профессор Б.А. Бірімжановтың бастауымен Балқаш көлі қарастырылған, оның табиғи тұздарының генезисі, континенталды құдықтарда тұздардың жиналуы, сульфатты көлдердің тұздарын тиімді пайдалану жолдары қарастырылған. Зерттелген нәтижелер бойынша алғаш рет А.Б. Бірімжановтың қатысымен континенталды тұз түзілуінің жаңа теориясының негізі қаланды.

Б.А. Бірімжанов Балқаш, Алакөл және Сасықкөлдердегі суқоймалардың тұзденуына әкелетін метоморфизациялану механизмі мен себептерін көрсетті. Бұл құбылысты түсіндіру үшін Балқаш көлі суының тұздарының сіл-тілену, тасымалдану және шоғырлану сипаттамасын түсіндіру қажет.

Б.А. Бірімжанов Балқаш, Алакөл, Сасықкөл көлдеріндегі судың химиялық құрамының өзгеруіне әкелетін, соның нәтижесінде су қоймалардың тұзденуына әкелетін метаморфизация үдерісінің механизмін және себептерін көрсетті.

С.А. Щукарев еңбектерінде кеңінен дамыған катиондық алмасу идеясын, Т.А. Толмачевамен бірге ойлап тапқан тұзды көлдердің коллоидты-химиялық теориясын қолдана отырып Балқаш және Сасықкөл суындағы кальций иондарының құрамының азаю себептерін түсіндіре алды.

Балқаш көлінің суында тек қана қосарлы алмасу емес, сонымен қатар түбіндегі катион алмасу, жағалаулы тектес және коллоидты-балшықты материалдардың да алмасуы жүреді. Осы аталған үдерістер (процесс) кальций карбонатының пайда болуы мен шөгуіне және натрий сульфатының құрамының жоғарылауына септігін тигізеді. Н.С. Курнаковтың химиялық диаграммасын пайдалана отырып, изотермиялық булану үдерісінің физика-химиялық талдауын және көлдердің тұзденуының политермиялық салқындауы, сонымен қатар Балқаш суы құрамының өзіндік ерекшелігі тұздану құрамы мен тұзды көлдердің қатты қалдықтары туралы болжам

айтылған.

Балқаш көліне сульфатты, сульфатты-карбонатты өзен сулары, карбонатты және сульфатты жерасты сулары, сонымен бірге сульфатты және карбонатты атмосфералық қалдықтар түседі.

Бұл сулардың араласуы кезінде карбонатты және сульфатты сулардың араласуы бастапқы болады, оның нәтижесінде, химиялық құрамының қайтымсыз өзгеруіне алып келетін, яғни сулардың метаморфизациясына алып келетін, қосарлы алмасу реакциялары жүреді.

Карбонатты сулардың құрамында (әсіресе жер астындағы сулардың) натрий карбонаты болады. Ол сордың тұздармен қанығуы үдерісінен және дала шпаттарының желге мүжілуінен кейін түзіледі, содан кейін жер астындағы сулармен шайылады да, сульфатты сулардағы кальций және магнийдің сульфаттарымен әрекеттеседі. Соның салдарынан кальций және магний карбонаттары тұнбаға түсіп, ал Балқаш және Алакөл көлдерінің сулары натрий сульфатымен байытылады:

$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$
$CaSO_4 + Na_2CO_3 + nH_2O = Na_2CO_3*CaCO_3*5H_2O + Na_2SO_4 + (n-5)H_2O$
$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4$

Барлығына мәлім, жалпы түрде сулар мен тұздықтардың метаморфизация – лануының бағыты (М.Г. Валяшко бойынша) келесі сызба нұсқа бойынша көрсетіледі:

$P_1 + P_2 = P_3$ + ол не?

(мұнда, P_3 – метаморфизделген су).

Айта кету қажет, мұндай реакциялар тек көлдерде ғана емес, сонымен қатар, сәйкес жағдайлар орнаған кезде өзендерде және жер астынғы суларда орын алуы мүмкін. Көлдің минералдығы төмен бөліктерінде немесе көлді қорландыратын су ағындарында бұл реакциялар өте баяу жүруі мүмкін, бірақ ұзақ араласудың нәтижесінде кальций мен магнийдің карбонаттары тұнады да, көлдің суы натрий сульфатымен байытылады. Аталып отырған суларда кальций бикарбонаты болады. Осы уақытқа дейін бұл тұздың метаморфиздеуші әрекеті әдебиеттерде келтірілген қосарлы алмасудың әр түрлі реакциялармен байланыстырылған болатын:

1. Валяшко реакциясы:
$Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = CaSO_4 + Mg(HCO_3)_2$
$CaSO_4* 2H_2O$ x $Mg(OH)_2$*y $MgCO_3$*z H_2O+CO_2
2. Гайдингерреакциясы:
$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = Ca, Mg(CO_3)_2 + CaSO_4*2H_2O + 2CO_2$
3. Мариньякреакциясы:
$2Ca(HCO_3)_2 + MgCl_2 = Ca, Mg(CO_3)_2 + CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2$
4. $2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 + Na_2SO_4 = Ca\,Na_2(SO_4)_2 + Mg(HCO_3)_2$
x $Mg(OH)_2$*y $MgCO_3$*z H_2O+CO_2

Жоғарыда келтірілген реакцияларды зерттелетін ащы көлдердің суларына қатысты жүйелі түрде қолдану барлық реакциялар жүзеге асатынын көрсетті, бірақ түзілетін қатты фазалардың мөлшеріне байланысты бірінші реакция негізгі мәнге ие. Бұл реакцияда түзілетін гипс және магнийдің негіздік карбонаты жаңадан түзілген тұнбаның 99% құрайды. Ерітінді құрамында магний сульфатының аз мөлшерінің болуы кезінде реакция жүрмейді, тек кальций бикарбонаты ыдырайды. Бірақ, негізгі массада, Балқаш суында, бикарбонат және карбонат иондарының мөлшерінің көп болуына байланысты, иондардың магний

сульфатының тұздарына бірігудің шартты әдістемесі бойынша есептеген кезде, аз түзіледі; сондықтан бұл жағдайда кальций бикарбонатының қарапайым ыдырауы орын алуы тиіс.

Бұдан басқа, көлдерге келіп құйылатын сулар өздерімен бірге, құрамында катионды алмасуға түсе алатын бөлшектері бар, минералды заттарды көп мөлшерде алып келеді. Карбонатты типті жер асындағы және өзен суларының құрамында коллоидты-сазды бөлшектер бар, ал олардың жұтушы кешені кальций-дің көптігімен сипатталады. Коллоидты-сазды бөлшектердің құрамындағы жтылу кешен су қоспасына түсіп, катионды алмасуды жүзеге асыруы мүмкін, ал ол өз кезегінде қиын еритін тұздардың тұнбаға түсуіне және сульфаттардың салыстырмалы концентрацияларының артуына алып келеді, ол төменде келтірілген бір немесе бірнеше сызбалардың бірі бойынша:

$1Ca\,SO_4 + Na_2CO_3 = Na_2\,SO_4 + CaCO_3$

$2Ca\,SO_4 + MgCO_3 = Mg\,SO_4 + CaCO_3$

немесе

$3CaCl_2 + Na_2CO_3 = 2NaCl + CaCO_3$

немесе

$CaCl_2 + MgCO_3 = MgCl_2 + CaCO_3$

Осылайша, ион алмасу реакцияларымен шартталатын судың метаморфизациясы, сонымен қатар, кальций карбонатының тұнуына алып келеді. Балқаш көлін жан-жақты зерттеу бойынша жұмыстар Б.А. Бірімжановтың шәкірті, профессор С.М. Романовамен жүргізілді. С.М. Романова және оның әріптестерімен Балқаш көлінің суында әр түрлі типті және концентрациялы сулар шоғырланатыны көрсетілген. Көпжылдық цикл (1958-2004 жж.) ішінде минералданудың (4-7 есе арту) және иондық құрамның (біркелкі артпауы (2-15), ал Ca^{2+}иондары үшін 2-4 есе кемиді) өзіндік горизонтальді стратификациясы сақталады. Оттегімен және коллоидты бөлшектермен қаныққан су массаларының желмен қарқынды араласатындықтан, вертикалды стратификация өте сирек байқалады.

Na^+ және Cl^- иондарынан басқа, барлық басты иондардың айқын қатысуымен әр түрлі типті процесстердің жүруіне алып келетін басқа бір бірегей ерекшелік - химиялық құрамның ашық байқалатын метаморфизациясы. Карбонаттардың түзілуі аса қарқынды жүреді (құрғақ аймақтардағы басқа су қоймаларына қарағанда 10 есе күштірек). Мысалы, 1985 ж. өзінде судан 4,47 млн.т кальций мен магний карбонаттары тұнбаға түскен, ал олар бос көміртек диоксидінің аз мөлшерінің қатысында немесе ол жоқ кезде су қоймасының түбінде сақталады.

Метаморфизация үдерістері күшті антропогенді әсер заманның өзінде өзінің қарқындылығын жоғалтпады. Көл суының метаморфизациясы жайлы айтқанда көл суының құрамының өзгеруіне тура әсер ететін жағалау маңындағы метаморфизацияны тасадан тыс қалдырмау керек. Балқаштың жағалау алқабының иректігіне байланысты көптеген үлкен және кіші шығанақтар ескерілмей қалып отыр (жағалау маңындағы метаморфизация терминін алғаш рет Б.А. Бірімжанов ұсынды).

Көл суы деңгейінің периодты түрде өзгеру салдарынан, су деңгейінің келесі ретті төмендеуі кезінде Балқаштан бөлінген шығанақтар, шағын мүйістер және көлдер жеке тіршілік етеді. Ондағы сулар біртіндеп концентрленеді де, ауадағы көмірқышқыл газымен, жағадағы және су түбіндегі жыныстармен және келіп түсетін беттік және жер астындағы сулармен әрекеттеседі. Егер олардың кейбіреуі кеуіп кететін болса, онда олардың құрамындағы бикарбонаттар карбонаттарға айналады. Бұл процесстердің барлығы бөлініп кеткен көлдердегі сулардың метаморфизациясына алып келеді.

Балқаштағы су деңгейінің келесі ретті жоғарылауы кезінде бөлініп кеткен көлдері су басып кетеді де, олардың құрамындағы тұздар ериді. Бірақ негізгі көлдің суына бастапқыда одан бөлінген

тұздар келіп қосылмайды. Бөлініп кеткен көлдерде болып жатқан процесстердің тереңдігіне, негізгі көлден бөлініп кеткен уақыт аралығына байланысты, және егер олар өзінің түрін өзгертіп үлгерсе, онда Балқаштағы сумен қайта қосылғанда оған метаморфизациялаушы әсер көрсетуі мүмкін.

Бөлініп кеткен көлдерде жинақталған коллоидты сазды материал және олардың құрамындағы жұтушы кешен (ж.к.) балқаштағы сумен араласқанда катионды алмасу арқалы оны метаморфиздейді.

Атап кету қажет, көпжылдық үлкен циклдерден басқа, осы циклдардың ішінде деңгейдің қысқа периодты жоғарылаулары мен төмендеулері бар. Мұның барлығынан басқа, жылда қайталанатын көктемдегі судың тасуы мен тартылуы байқалады. Осы ұзақ және қысқа уақытқа созылатын Балқаш көлінен су бөліктерінің, кіші немесе үлкен көлдер түрінде бөлінуі оның толық немесе ішінара метаморфизациялануына алып келеді. Б.А. Бірімжанов бойынша бұл процесс көл суының жағалау маңындағы метаморфизациясы деп аталады.

Мұндай түрдегі метаморфизация жайлы бұрында баяндалмағанына қарамастан оны ескермеуге болмайды, себебі, соңғы есептеулер бойынша жыл сайын Балқаш көлінің 7% дейін суы жағалауға инфильтрациялауына (сіңірілуіне) жұмсалады.

Сипатталған, Балқаш және Сасық, Алакөл көлдерінде өтіп жатқан метаморфизация процесстері басқа құрлықтық су алқаптарында орын алуы мүмкін, соның нәтижесінде құрлықтық көлдердің тұзды құрамы өзіне тән, теңіз суларынан өзгешелейтін, ерекшеліктерге ие болады.

Балқаш маңындағы зерттелетін өзендер мен көлдер кең тараған «өзен – көл» жүйесіне жатады (мысалы, Волга, Орал – Каспий; Амудария, Сырдария – Арал; Нұра – Теңіз; Құлұнды, Кучук – Кучук; Бурла – Анжбулат және т.б.).

Табиғи суларда орын алатын, барлық «өзен – көл» жүйелердің жағдайында, шығу тегі толық құрлықты болғанның өзінде, сульфат иондарының мөлшерінің азаюы орын алады деген фактіні белгілеу қажет. Атап өту қажет, осы күнге дейін әдебиеттерде бұл құбылысты түсіндіріп беретін мәліметтер жоқ. Мүмкін, кальций бикарбонатының магний сульфатымен әрекеттесу реакциясы және биохимиялық процесстер мұның дәлелі болады. Құрлықтық су қоймаларында метаморфизация, ең алдымен, карбонатты және сульфатты сулардың әрекеттесуі арқылы жүру салдарынан магний мен кальций карбонаттары иондарының кемуі орын алады.

Магний мөлшерінің азаюын Балкаш, Алакөл, Анжбулат, Кучук көлдері суларының анализі нәтижелерінен байқай аламыз. Қарастырылған мәліметтерден өзендер су қоймаларын сумен және тұзбен қамтамасыз етуде ең басты роль атқарғанымен, олардың құрамдарында белгілі бір ұқсастықты табуға тырысу қажет емес деген қорытынды шығады. Атмосфералық жауын-шашын және, әсіресе, минералдығы жоғары жер астындағы сулар және қоршаған ортаның үлкен әсері су қоймасының суының химиялық құрамының әрдайым жүретін метаморфизациясына алып келеді.

Метаморфизация салдарынан сумен алып келінген тұздардың құрамы өзгереді. Метаморфизацияның бағыты мен тереңдігі метаморфиздеуші агенттердің құрамына байланысты, бірақ теңіз немесе аралас типті (Каспий) су қоймаларында сульфаттардың кемуі орын алады, ал құрлықты су қоймаларында (Балқаш) бұл құбылыс онша байқалмайды.

«Өзен – көл» жүйелерінің барлығында метаморфизация салдарынан магнийлі индекстің кемуі байқалады. Ащы көлдердің тұздықтарының түзілуі ұзақ және күрделі процесс, оның орындалуы көптеген шарттармен шартталады. Құрлықты су қоймаларына тән, сульфатты және карбонатты сулардың әрекеттесуі және ионалмасу процесстері нәтижесінде Балқаш және Алакөл көлдерінің қазіргі суларының тұзды құрамы түзілді. Жо-

ғарыда айтылғаннан, бұл көлдер суларының құрамында оларды сипаттайтын ерекше өзгешіліктері болуы тиіс.

Зерттелетін көлдер суларының ерекше өзгешіліктерінің бірі олардың құрамында ас тұзының мөлшерінің салыстырмалы түрде аз болуы. Ас тұзының Балқаштық және Алакөлдік судағы мөлшері Каспий және Арал суымен салыстырғанда екі еседен астам, ал Қара теңіз және мұхит суымен салыстырғанда екі жарым еседей төмен.

Суда ас тұзының аз мөлшерінің болуымен қатар, онда сульфат – хлор коэффициентінің SO_4^{2-}/Cl^- мәні жоғары болып табылады. Бұл көрсеткіштің мәні Балқаш суы үшін Арал суынан 1,5 есе, Каспий суынан 2,5есе, мұхит және Қара теңіз суынан 10 есе асып түседі, ал Алакөл суы үшін бұл мән одан да жоғары.

Атап өту қажет, магний ионының барлық иондар арасындағы мөлшері, шамамен, Каспий және Арал көлдерінің суларындағыдай, бірақ $MgSO_4$ мөлшері Балқаш суында 2 есе, ал Алакөл суында 8 есе төмен. Бұл өте қызықты ерекшелік болып табылады.

Зерттелетін көлдер суларының тағыда бір ерекше өзгешілігі, олардың құрамында еріген кальций сульфатының жоқ болуы. Су құрамының аталған ерекше өзгешіліктері басқа қасиеттермен үйлесіп, осы сулардан түзілген ащы көлдердің құрамын да шарттау керек. Су қоймасы-суытқыш суының құрамының қалыптасу процессінде оның жеке құраушыларының қатынасында өзгерістер орын алатындықтан, тура және кері бағытта судың химиялық құрамының метаморфизация процесстері жүреді.

С.М. Романованың жұмыстарында Қазақстанның ағынсыз су қоймаларының иондық су құрамы мен минералдығының байланыс теңдеулері қорытылып шығарылды.

Табиғатта тұз түзілуі тұз түзуші алап суының булануы кезінде тұздардың кристалдану ретімен тығыз байланысты. Минералдығы төмен сулардан (1%-дан төмен), әсіресе, құрлықтағы сулардан тұздардың кристалдануы аз зерттелген. Аз еритін тұздардың (кальций мен магнийдің әр түрлі карбонаттары) кристалдану шарттарын зерттеу литологияның кейбір сұрақтарына жауап беруі мүмкін.

Аталған кристалданудың түрі бұрында баяндалған теңіз жүйесі суларынан тұздарды бөліп алу әдістерінен ерекшеленеді. Балқаш суының 1,005 г/мл дейін булану кезінде (25-300^0 С) аз еритін тұздардың бөлінуі басталады: алғашқы болып арагонит бөлінеді (кейін ол кальцитке ауысады), содан соң тығыздық 1,070 г/мл және 1,121 г/ мл дейін жеткенде несквегонит ($MgCO_3*3H_2O$) кристалданады.

Оңай еритін тұздардан қатты фазаға тығыздығы 1,121 г/мл кезінде тенардит (Na_2SO_4) өтеді. Тенардиттан кейін және бір уақытта галит (NaCl) бөлініп шығады.

Булану кезінде тұздардың кристалдануының реті анықталғаннан кейін Балқаш маңындағы емдік қасиеті бар ащы суды (рапа) суытқанда тұздардың бөлінуінің жолы бақыланды.

Балқаш көлінің жағалауында, басқа да су алаптарының (Каспий, Арал және т.б.) айналатындағыдай, ұзақ уақытқа созылған буланудың әсерінен минералдығының концентрациясы жоғары көптеген бөлініп кеткен шығанақтар мен көлдер бар. Мұндай көлдер олардың булануы кезінде және қысқы салқындауы кезінде тұздарды алудың көздері ретінде қызмет ете алады.

Тұз түзілу процесстерінде қызықты мәселенің бірі тенардиттің түзілуі болып саналады. Рапты кезеңнен құрғақ көлдер жағдайына өтетін ащы көлдерде келесілер орын алатыны анықталды:

1. Кіші кристалды тенардиттің тәуліктік циклде:

- көл рапасында мирабилиттің ащы көлдерден алынған ас тұзының инконгруэнтті балқуының арқасында;
- температураның өзгерісінен ерігіштігінің айырмашылығының арқасында;
- қанықкан рапаның бетінде қалқып жүретін мирабилитті ащы көлдерден алынған ас тұзының желдетуінің арқа-

сында;

- фигуративті нүктесі тенардиттің аумағында орналасатын рапаның булануының арқасында түзілуі.

2. Каверналы тенардиттің жылдық циклде түзілуі. Құрғақ көлдерде белгілі бір құрамы бар рапаның сорғытушы әсерінен жылдың жылы маусымында мирабилиттің тенардитизациясы жүреді. Мысалы, ас тұзымен қаныққан Қарашығаң көлінің 1 литр рапасы мирабилиттің 0,8 кг дейін сусыздандыра алады

Б.А. Бірімжановпен зерттелген тұзды рапа басқа зерттеушілермен сыналған рапа (тұзды көл мен теңіз қойнауының емдік қасиеті бар ащы суы) қарағанда тиімді болып шықты. Сондықтан, Мирабилитті көлдердің рапасын «тұздау» мирабилитті көлдердегі табиғи тенардитизацияны атайтын және қарқындататын эффективті құрал ретінде қызмет ете алады.

Құрлықты Балқаш суынан түзілген ащы көлдердің қатты шөгінділерінің қалыпты стратиграфиялық колонкасының сызбанұсқасы ұсынылған. Колонка бізге келесі қабаттармен ұсынылады: 1) арагонит – кальцит; 2) несквегонит; 3) а – тенардит, б – мирабилит; 4) а – тенардит + галит, б – тенардит; 5) галит; 6) рапа (тұзды көл мен теңіз қойнауының емдік қасиеті бар ащы суы).

Балқаш маңындағы ащы көлдердің (47 ірі типті көлдер) жүргізілген физико-химиялық сипаттамасы Б.А. Бірімжановтың тұздықтар мен тұзды шөгінділердің құрамы жайлы болжамының, сонымен қатар галитпен ластанбаған тенардиттің (мирабилиттің) тұнуына алып келетін құрлықты тұз түзілу мен тұз жинақталу процесстерінің дұрыстығын дәлелдеді.

Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде Балқаш маңындағы сульфатты көлдердің тұздарын тиімді пайдаланудың жолдары ұсынылды:

а) мирбалитті көлдердің рапасын тұздау;

б) «күн сәулесінің қазанында» мирабилиттің тенардитизациясы арқылы техникалық талаптарғы сай сапалы тұздарды алуға мүмкіншілік туды.

Жоғарыда қарастырылған Б.А. Бірімжановтың құрлықты тұз түзілу теориясының жалғасы болып саналатын жаңа және аса маңызды ғылыми бағыттарды қорытындылай атап өтейік. А.А. Тұрсынов гидроэкология тұрғысынан табиғи және қоғамдық құбылыстарды бір-бірімен байланысқан объекттерден тұратын күрделі жүйе ретінде қарастыра отырып, судың осы жүйедегі объеттер мен құбылыстар арасындағы масса -, энергия - және мәліметтер алмасу процесстеріндегі ерекше ролін атап өтеді. Демек, профессор А.А Тұрсыновтың құрғақ су қоймаларының гидроэкологиясы бойынша жеке қорытынды-лары, зерттемелері және болжамдары Б.А. Бірімжановтың құрлықты тұз түзілудің негізгі теориялық ережелерін толықтырады және дамытады. Әсіресе, жағалау бойымен салындылардың орын ауысуы мен таяз су қоймасының суының жатық жағалармен әрекеттесуі, сонымен қатар жел ағындары көл мен су қоймаларының суының химиялық құрамының метаморфизация процесстерінің жүруіне әсер етуі тиіс деп болжайды.

С.М. Романованың ғылыми зерттеулері профессор А.А. Тұрсыновтың гидроэкологиялық зерттеулердің теориясы мен практикасына жаңа көзқарастар мен елеулі түсінктемелер енгізді.Әсіресе, Қазақстанның көлдері мен су қоймалары суларының химиялық құрамының ерекше өзгешіліктерін (эмерджентігі, морфометрия, жел ағындары, гидрохимия және гидробиология) түсіндірген кезде, оның ғылыми зерттеулері Балқаш маңы және Ертіс маңы қоршаған ортасының мониторинг жүйесін дамыту үшін анықтамалық материал ретінде қолданылуы мүмкін, сонымен қатар құрғақ су қоймалары бойынша заманауи деректер қорын толықтырады.

Қазіргі уақытта оның жұмыстарының бірқатарының нәтижелері сұранысқа ие. Олар Ресейдің ОГСНК гидрохимиялық ақпараттың деректер қорына, беттік сулардың сапасы және 1987-1990

жж. аралығындағы Қазақ УГКС қызмет аймағы бойынша жүргізілген іс-шаралардың тиімділіктері жылдықтарына және мемлекеттік «Құрлықтағы беттік сулардың сапасы жылдық мәліметтер» атты су тізімдемесіне енгізілген.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Бірімжанов Б.А. Химиялық терминдердің терминологиялық сөздігі– Алматы, 1965. - 245 б.
2. Беремжанов Б.А. Солеобразование в некоторых континентальных бассейнах Казахстана. – Алма-Ата: «Казахстан», 1968. – 162 с.
3. Валяшко М.Г. Геохимия и генезис рассолов Иркутского Амфитеатра. - М.: «Наука», 1965.
4. Тарасов М.Н. Гидрохимия озера Балхаш - М.: Изд.АН СССР, 1961.- 227 с.
5. Беремжанов Б.А. Химия природных солей. – Алма-Ата, Мектеп, 1987. – 174 с.
6. Турсунов А.А. От Арала до Лобнора. (Гидроэкология бессточных бассейнов Центральной Азии). – Алматы. «Каганат», 2003. – 382 с.
7. Романова С.М. Солеобразование и соленакопление в континентальных бассейнах Казахстана (на примере Прибалхашья) по Б.А. Беремжанову/ В кн. Химия природных вод. Алматы: ТОО «Школа 21 века», 2004.- 198 с.
8. Романова С.М., Таранина Г.В. Гидрохимия и физикохимия водохранилищ-охладителей Казахстана (учебное пособие). Алматы: Қазақ. ун –ті. – 2007.
9. Романова С.М. Бессточные водоемы Казахстана. Том 1. Гидрохимический режим. Алматы: Қазақ. ун –ті. – 2008.- 250 с.
10. Романова С.М. Бессточные водоемы Казахстана. Том 2. Качество воды: учебное пособие.- Алматы: Қазақ университеті, 2012.- 165 с
11. Романова С.М., Рыскалиева Р.Г. Континентік түзілу теориясы.- КазМУ хабаршысы Химия сериясы. №1(53), 2009. - 78-81 б.

ИСТОРИЯ БЕРЕМЖАНОВСКИХ СЪЕЗДОВ

Мансуров З.А.
Лауреат Государственной премии РК
Генеральный директор Института проблем горения, Алматы, Казахстан

Первый Беремжановский съезд состоялся в связи с 85-летием со дня рождения в декабре 1996 года при поддержке ИНТАС (ИНТАС – Международная ассоциация по содействию сотрудничества с учеными новых независимых государств бывшего Советского Союза).

В июне 1996 года я стал представителем Казахстана в Ученом Совете ИНТАС на 3 года. Первое заседание состоялось в Брюсселе 21 сентября 1996 года под председательством доктора Жерара Ривьера (Франция). Секция химии состояла из 5 человек. Рассматривали научные проекты и финансирование конференций. В конце заседания я предложил провести Беремжановский съезд в Алматы. Жерар Ривьер сказал: «Вы поддержали наши предложения, и мы поддержим Беремжановский съезд». Благодаря данной поддержке, был проведен съезд, и выпущены материалы съезда.

Являясь в течение 26 лет бессменным деканом химического факультета, профессор Б.А. Беремжанов приложил большие усилия для подготовки кадров высшей квалификации, развития различных приоритетных направлений химии и в целом для признания факультета как одного из крупных научных центров в стране.

Профессор Б.А. Беремжанов был основоположником крупных исследований по практическому применению природных солей Республики Казахстан. Он подчеркивал актуальность рационального

использования богатств Республики и охраны окружающей среды.

В материалах 1-го съезда «Современные проблемы экологически чистых технологий и материалов», посвященного 85-летию член-корреспондента АН КазССР профессора Б.А. Беремжанова, освещены достижения химиков Республики Казахстан и стран ближнего зарубежья в области новых экологически чистых технологий переработки минерального и растительного сырья, органического синтеза, химии физиологически активных веществ, химии полимеров и катализа.

Специальный раздел посвящен проектам ученых Казахстана, выигравших конкурс, объявленный совместно ИНТАСом и Казахстаном по программе экология.

В последние годы своей жизни Б.А. Беремжанов высказывал идеи об организации крупного научно – исследовательского института на базе химического факультета. Большой научных потенциал, созданный под руководством профессора Б.А. Беремжанова, позволил в 1991 году открыть «Институт проблем горения» (директор академик РАНТ Г.И. Ксандопуло), в 1993 году - Научно-исследовательский институт «Новых химических технологий и материалов» (директор, член-корр. НАН РК К.А. Жубанов), Центр физико-химических методов анализа (директор, д.т.н., академик АН ВШК М.К. Наурызбаев), успешно работающие в настоящее время в области актуальных проблем химии.

Позже Беремжановские съезды проводились в Алматы, Усть–Каменогорске и Караганде. Настоящий VIII съезд по инициативе академика Е.А. Мамбетказиева снова, во второй раз, проводится в Усть–Каменогорске.

Хочу выразить благодарность Ережепу Альхаировичу и его команде за проведение VIII Беремжановского съезда.

СИНТЕЗ-ГАЗҒА ДЕЙІН МЕТАНДЫ ТОТЫҚТЫРУ РЕАКЦИЯСЫНА НИКЕЛЬҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Досумов К[1]., Чурина Д.Х[1]., Мылтыкбаева Л.К[1]., Ергазиева Г.Е[2]
[1] *Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Физико-химиялық әдістерінің зерттеу орталығы*
[2] *ҚР БҒМ, Жаңу проблемаларының Институты, Алматы, Қазақстан*

Кіріспе

Өндірістегі химиялық заттар үшін табиғи газ ең таза шикі зат көзі болып табылады. Өндірісте синтез газды табиғи газдан булы реформинг тәсілі арқылы өндіріп келеді, бірақ бұл процесс жоғары эндотермиялық процесс болғандықтан, кейінгі жылдары метанның жартылай тотығу тәсілін қолдану кең өріс алуда [1]. Бұндай жолмен алынған заттардың құны (H_2, этилен, формальдегид, бензол сияқты синтез газ) бастапқы газдардан қарағанда 10–100 есе үлкен. Синтез газ химия өнеркәсібінің дамуында метанол, полиэтилен, спирттер мен қышқылдар, сұйық мотор отындарын және жүздеген басқа да қосылыстар алу үшін негізгі шикізат көзі болып табылады [2, 3].

Метанның жартылай тотығу реакциясын практикада қолдану үшін басқа бағалы металдармен салыстырғанда экономикалық арзан, экологиялық тиімді, тұрақтылығы жоғары, Ni/γ-Al_2O_3 катализаторы белсенділік танытады [4-6].

Бұл жұмыста γ-Al_2O_3-ке отырғызылған никель негізіндегі катализаторлар метанның синтез газға дейін жартылай тотығу реакциясында зерттелді, сонымен қатар никель катализаторының физико-химиялық қасиеттері сипатталды.

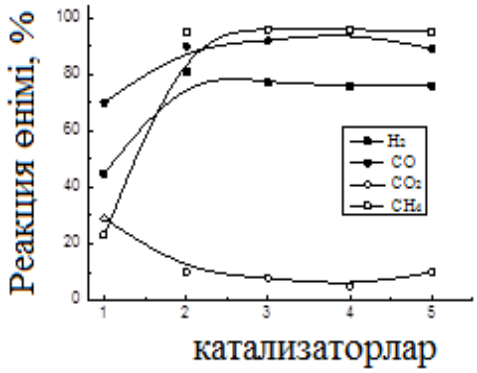
Тәжірибе бөлімі

Синтезделген катализаторлардың метанды жартылай тотықтыру реакциясындағы белсенділігі ағынды режимінде автоматты каталитикалық қондырғыда зерттелді. Қондырғы негізгі үш бөліктен тұрады: бастапқы газдар құрамын дайындау, каталитикалық кварцты реактор және газдарды анықтауға арналған хроматограф. Бастапқы газдардың құрамын, реактор температурасын белгілеу, анализді бастау барлығы компьютерлік бағдарлама арқылы жүзеге асады. Реактордан шыққан өнім және бастапқы заттар (CH_4, O_2, CO, H_2 CO_2) хромотографиялық анализ арқылы "ХРОМОС ГХ-1000" қондырғысымен анықталды. Катализатордың көлемі барлық реакцияда 1,9 $см^3$ құрады. Реакция 0,1 МПа, температурасы 600-850^{0}С және көлемдік жылдамдығы 1000-4500 $сағ^{-1}$ аралықтарында жүргізілді.

Катализаторлар тасымалдағыштың ылғалдылығы бойынша капиллярлы сіңіру әдісімен дайындалды.

Эксперименттің алғашқы сатысында табиғаты әр түрлі тасымалдағыштарға (γ-Al_2O_3, θ- Al_2O_3, цеолит (СВК), NaH, Al_2O_3ZSM-5) отырғызылған 3% Ni катализаторының каталитикалық белсенділігі метанның парциалды тотығу реакциясында (Тр = 750^{o}С, W=4500 $сағ^{-1}$ және CH_4:O_2: Ar=2:1:3.6) зерттелді. Алынған мәліметтер бойынша барлық тасымалдағыштарда сутегі және көміртек монооксиді тузіледі. Сонымен қатар ең белсенді катализатор3% Ni - γ- Al_2O_3 болды [7, 8].

Процесс бағытындағы γ- Al_2O_3 тасымалдағышына отырғызылған концентрациясы 1-10% аралығындағы никель оксидтерінің әсері зерттелді. Алынған нәтижелер бірінші суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай γ-Al_2O_3–не отырғызылған никель оксидінің каталитикалық қасиеті жоғарлайды. Никель концентрациялары 1-10% аралығындағы метан конверсиясы 95-96% құрады. Барлық реакцияда H_2/CO шығымы бірге тең. Сонымен қатар, 1%Ni-γ-Al_2O_3 H_2шығымы 13-ке тең болса, 3% никель отырғызғанда H_2 шығымы 49%-ке дейін артады.



1- 1%Ni; 2- 3%Ni; 3 - 5%Ni; 4- 7%Ni; 5 - 10%Ni / γ - Al_2O_3

Сурет-1. Реакция температурасы 750^0С-тағы метанның тотығу реакциясында тузілген онімдердің әртүрлі никель концентрацияларына тәуелділігі

Ni/γ-Al_2O_3 катализаторының каталитикалық белсенділігі көлемдік жылдамдыққа тәуелділігі зерттелді. Бірінші кестеде көрініп тұрғандай, нәтижелердің ішінде қолайлы көлемдік жылдамдығы 2000 $сағ^{-1}$ болды. Метанның конверсиясы 97%, сутек пен көміртек оксидінің шығымы сәйкесінше 73 және 76% құрады.

Кесте 1. Катализатордың белсенділігінің көлемдік жылдамдыққа тәуелділігі.

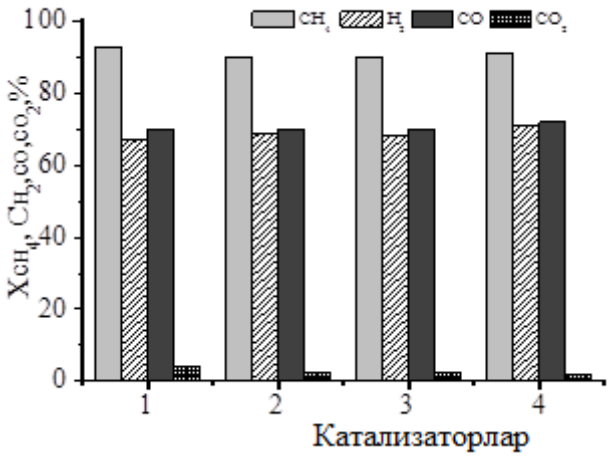
Көлемдік жылдамдық, ($сағ^{-1}$)	Хсн4,%	Сн2,көл.%	Ссо, көл.%	Ссо2,көл.%
Ni/ γ -Al_2O_3				
1500	95	69	76	3
2000	97	73	76	2
2500	95	68	76	3
3000	95	71	74	4
4500	95	72	75	2

Ni/γ-Al_2O_3 катализаторының қолайлы көлемдік жылдамдықтың (2000 $сағ^{-1}$) реакция температурасына тәуелділігі зерттелді. Екінші кестеде нәтижелер көрсетілген. Реакция температура 600-ден 850^0С–қа көтерілген сайын бағалы өнімнің концентрациялары өсетіні көрсетілген: сутегі 48-ден 73 көл.% және көміртек оксиді 21- ден 77 көл.%. Көміртек екі оксидінің шығымы 21-ден 1,9 көл.% төмендейді.

Кесте 2. Катализатордың белсенділігінің реакция температурасына тәуелділігі.

Т,°С	Хсн4,%	Сн2,көл.%	Ссо, көл.%	Ссо2,көл.%
Ni/ γ -Al_2O_3				
600	51	48	21	21
650	69	58	48	11
700	79	64	60	5
750	86	69	69	3
800	93	72	75	2
850	96	73	77	1,9

Ni/Al_2O_3 катализаторының белсенділігіне модифицирлеуші қоспалардың әсері (Со, Се және La оксидтері) зерттелді. Зерттеу барысында модифицирлеуші қоспалардың әсерінен өнімдегі түзілетін CO_2 мөлшерінің азаятыны байқалды. Реакция жағдайы: бастапқы реакция қоспасы аргонсыз, 0,1 МПа, температура 750^0С және көлемдік жылдамдығы 1000 $сағ^{-1}$ және CH_4:O_2=2:1. Нәтиже қорытындысы екінші суретте көрсетілген.

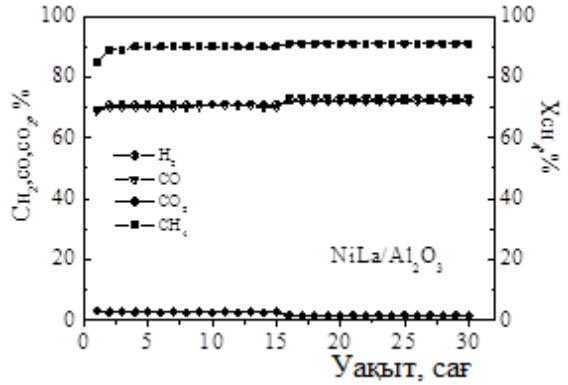


1-Ni/Al2O3; 2- NiCo/Al2O3; 3- NiCe/Al2O3; 4- NiLa/Al2O3

Сурет-2. Реакция температурасы 7500С-тағы метанның тотығу реакциясында тузілген онімдердің катализаторлардың белсенділігіне тәуелділігі

Процесс барысында аргонсыз реакция өнімдері сутегі мен көміртек оксидінің шығымдары 20%-ға дейін артатыны дәлелденді. Сонымен қатар модифицирлеуші қоспалардың әсері реакция өнімі көміртек екі оксидінің концентрациясын төмендететіні анықталды. Ni/Al_2O_3 катализаторын $NiLa/Al_2O_3$ катализаторымен салыстырғанда сутегінің концентрациясы 67-ден 71 көл.% және көміртек оксиді 70–ден 72 көл.% артып, CO_2 концентрациясының 4,1-ден 1,8 көл.% кемитіні анықталды.

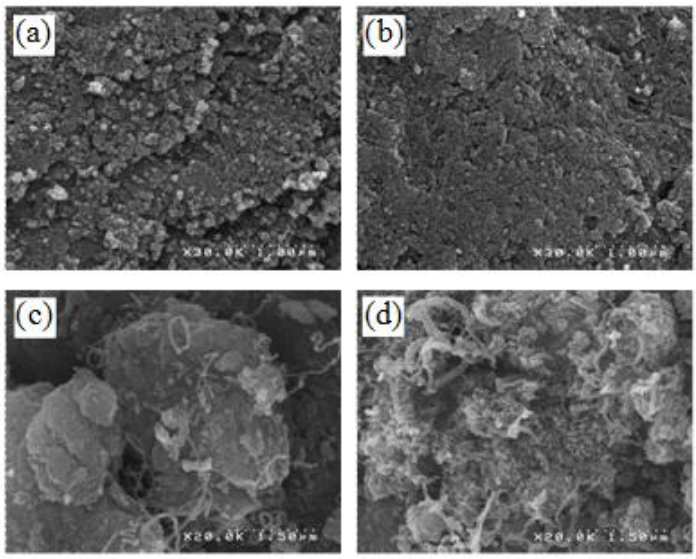
$NiLa/Al_2O_3$ катализаторының метанның жартылай тотығу реакциясындағы тұрақтылығы зерттелді (сурет 3). Реакция жағдайы: 0,1 МПа, температура 750^0С және көлемдік жылдамдығы 1000сағ$^{-1}$ және CH_4:O_2=2:1.



Сурет –3. Катизатордың белсенділігіне процестің жүргізілу ұзақтығының әсері

Суреттен көрініп тұрғандай, катализатордың белсенділігі лабораториялық жағдайда 30 сағат жүргізілді. Негізгі реакция өнімдері сутегі, көміртек оксиді, аз мөлшерде көміртек екі оксиді болып табылды. Катализатор 30 сағат бойы өзінің белсенділігін жоғалтпады. Тәжірибе барысында метанның конверсиясы 95% болды сонымен қатар синтез газдың көлемдік үлестері 50%- ға дейін жетіп, көміртек екі оксидінің көлемдік үлесі 0,2%-ға дейін төмендеді.

Катализатордың физика-химиялық қасиетін электронды микроскоп әдісімен зерттелді (сурет 4).



(a) $NiLa/\gamma\text{-}Al_2O_3$, (b) $NiCe/\gamma\text{-}Al_2O_3$,
(c) $NiCo/\gamma\text{-}Al_2O_3$, (d) $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Сурет-4. Катализатордың ЭМ анализі

Суреттен көрініп тұрғандай, метанның тотығу реакциясында 30 сағат зерттелген $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторының бетінде көміртек жолақтары пайда болғанын байқаймыз. Сонымен қатар кобальт металымен модифицирленген катализаторында да кокс түзілгендігі ЭМ әдісімен анық көрінді. Лантан мен серий металдарының Ni/Al_2O_3 катализаторына модифицирленуі катализатордың беттік дисперттілігін арттырып, кокс түзілуін төмендетті.

Қорыта келе, метанның жартылай тотығу реакциясына әртүрлі тасымалдағышқа енгізілген никель негізіндегі катализаторлар зерттелді. $\gamma\text{-}Al_2O_3$-не отырғызылған никель катизаторының реакция температурасы өскен сайын белсенділігі өсетіні анықталды. Катализатордың каталитикалық белсенділігімен беттік ауданына термоөңдеу температурасының әсер ететіні анықталды. Никель катализаторына лантан оксидін енгізу барысында бағалы өнімнің концентрациялары өсіп, катализатордың тұрақтылығы 30 сағат бойы сақталатыны тәжірибе жүзінде зерттелді.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Popova NM and Dosumov K. Catalysts for selective oxidation and decomposition of methane and other alkanes. Nauka Almaty 2007.
2. Dossumov K., Churina D. Kh, Myltykbaeva LK, Tungatarova SA. Oxide catalysts for hydrogen production from natural gas-methane in one stage. European Applied Sciences 2013; 7: 92-94.
3. Dossumov K., Tungatarova S.A., Baizhumanova TS, Myltykbaeva LK. Processing of methane of natural gas to C_2-hydrocarbons and hydrogen-containing compounds. International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies Journal 2013; 7:11-16.
4. Kai Tao, Lei Shi, Qingxiang Ma, Ding Wang, Chunyang Zeng, Chunlong Kong, et al. Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel–alumina composite catalyst. Chemical Engineering Journal 2013;221:25–31.
5. Ezgi Bayrakdar, Tuba Gürkaynak Altınçekiç, M. Ali FarukÖksüzömer. Effects of PVP on the preparation of nanosized Al_2O_3 supported Ni catalysts by polyol method for catalytic partial oxidation of methane. Fuel Processing Technology 2013;110:167–175.
6. Hu Jiubiao, Yu Changlin, Bi Yadong, Wei Longfu, Chen Jianchai, Chen Xirong. Preparation and characterization of Ni/ CeO2 ‑ SiO2 catalysts and their performance in catalytic partial oxidation of methane

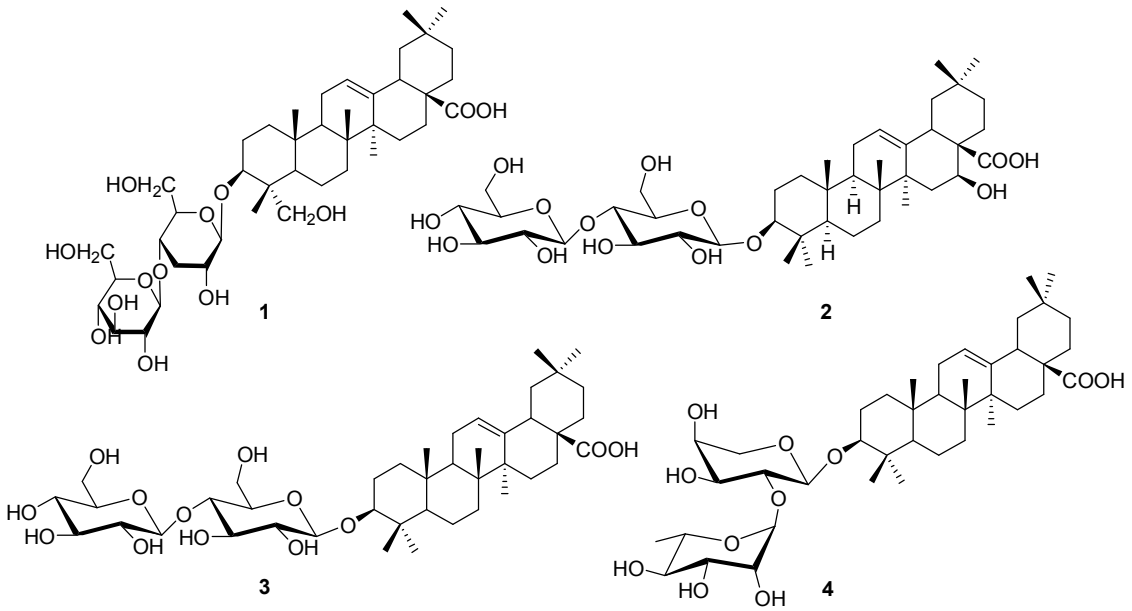
to syngas. Chinese Journal of Catalysis 2014; 35: 8–20.
7. Myltykbayeva L., Dossumov K., Yergaziyeva G. The partial oxidation of methane to synthesis gas on oxide catalysts // The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Kyoto 2014 - P.92
8. Досумов К., Мылтыкбаева Л.К. Парциальное окисление метана до синтез-газа // Международная конференция студентов и молодых ученых «Әл-Фараби әлемі», 8-11 сәуір аралығы 2014, Алматы. 454 Б.

BARBAREA ТҰҚЫМДАС ӨСІМДІКТЕРДІҢ ЭФИР МАЙЛАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Айбульдинов Е.К. [1], Ғазизова А.Д. [1], Дехаен В. [2]
[1] *«Парасат» ұлттық ғылыми-технологиялық холдингі» АҚ, Астана, Қазақстан*
[2] *Леувен Католитикалық университеті, Леувен, Бельгия*

Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының мәліметі бойынша алдағы он жыл ішінде халықты дәрімен қамтамасыз етуде өсімдіктерден алынған препараттардың үлесі 60 пайыздан астам болуы мүмкін. Қазақстан Республикасы аумағында алты мыңнан астам өсімдіктер түрлері кездеседі, олардың көпшілігінен қажетті дәрілер өндіруге болады. Осы уақытқа дейін олардың тек 130 түрі ғана дәрілер өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланылады.

2002 жылы жапон ғалымдары айқышгүлділер жауы болатын *Plutella xylostella* көбелегі *B.vulgaris* өсімдігімен қоректенбейтіндігін анықталып, мұндай құбылысқа құрылысы – 3-*O*-[*O*-*β*-*D*-глюкопиранозил-(1→4)-*β*-*D*-глюко-пиранозид]- хедерагенин **1** болатын тритерпенді сапониннің әсер ететіндігі дәлелденді [1]. Бірақ өздері қоректенбесе де, жұмыртқасын салады, көшетханада жасалынған тәжірибеге сәйкес *P.xylostella* көбелегі *B.vulgaris* өсімдігіне өзге орамжапырақтан гөрі 28 % жұмыртқасын көбірек салған [2].

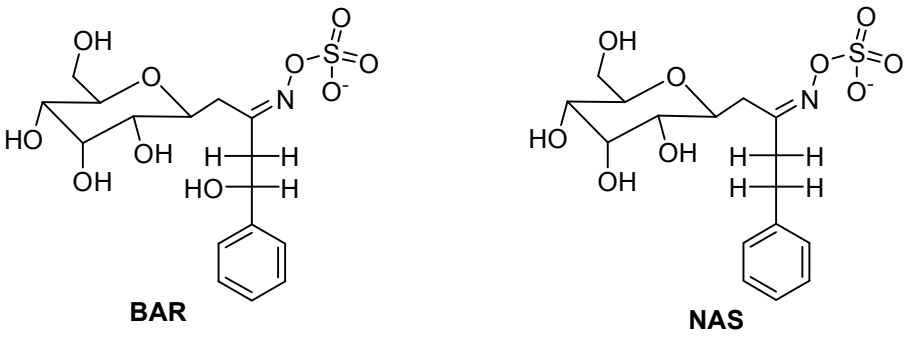


АҚШ ғалымдары (Нью Джерси) 2010 жылы сапониндерге жататын 6 қосылысты бөліп алған және олар *Phyllotreta nemorum* көбелегіне қарсы әсері бар екендігін анықтаған. Ол заттар – кохал қышқылының 3-*O* целлобиозиді, гипсогенниннің 3-*O*-целлобиозиді және 3-*O*-целлобиозид-4-эпихедерагенин **2** – ертеректен қырыққабат тұқым-

дастарынан анықталған. Соған қоса, хедерагениннің 3-*O*-целлобиозиді, олеанол қышқылының целлобиозиді **3** мен *α*-хедерин **4** (хедерагенин–3-*O*-(2-*O*-*α*-*L*-рамнопиранозил)- *α*-*L*-арабино-пиранозид) алынды [3-4].

2001 жылы *B.vulgaris* құрамынан индол туындысы – 1,4-диме-токсиглюкобрациссин-(*L*,4-диметоксииндол-3-ил метилглюкозинолат) бөлінді [5].

B.vulgaris глюкозинолатты полиморфизмі Голландияның экология орталығында зерттелген өсімдіктерден анықталды. 2 гемотип болуы мүмкін – BAR типті, глюкозинолатты бөлігінің негізі глюкобарбариннен тұрады (*S*-2-OH-фенилэтилглюкозинолат), ал NAS типте негізгі глюкозинолат – глюконастурцин (2-фенилэтилглюкозинолат) [6].



Сурет 1 – *B.vulgaris* өсімдігінің BAR және NAS типтерінің құрылысы

Бұл екі глюкозинолаттардың айырмашылығы тек бір -OH тобында (сурет 1), сол себепті полиморфизм глюконастурциннің гидроксилденуіне жауапты ферменттің белсенділігінің айырмашылығында.

Глюкобарбатин мен глюконастурцин ыдырауы нәтижесінде әртүрлі заттар түзіледі. Реакция өнімдері ақуыздың эпитиоөзгешелігі, pH секілді кофакторларға байланысты [7-8]. Гидролиздің бастапқы заты глюкобарбарин изотиоцианат болғанда, 2-гидроксилденген глюкозинолаттардың бүйір тізбегі 5-фенилоксазолидин-2-тионға циклденеді [9]. Бұл өнім топырақты *Plasmodiophora* саңырауқұлағынан қорғайды [10], ал оксазолидин-2-тиондардың басқа да биологиялық белсенділіктері жайлы ешқандай ақпарат жоқ [11]. Глюконастурциннің ыдырау өнімі - изопропилді изотиоцианат. Изотиоционаттар глюкозинолаттар ыдырауының өнімдері ішінде де көп кездеседі, сол себепті жануарларға қауіпті [12]. BAR типті оксазолидин-2-тион заты жануарлардың зоб ауруына шалыну мүмкіндігін көбейтсе, NAS типтілерінің сүтқоректілердегі ісіктерге қарсы химиялық алдын алушы ретінде әсері бар [13-15].

Сурет 2 – *B.vulgaris* өсімдігінің бейнесі

2011 жылы глюкозинолаттар *B.vulgaris* өсімдігі жапырағы бетінде болатыны дәлелденді [16].

Ақмола және Қарағанды облыстары аумағында жиналған *B.vulgaris* өсімдігінің жерүсті бөліктерінің ұшқыш компоненттер құрамы анықталды (кесте 1). Өсімдік үлгілері 2010 жылы жиналды. Өсімдіктің бө-

ліктерінен (сабағы, гүлі, жапырағы) микродистилляция арқылы эфир майы алынды [17]. Ұшқыш заттар ГХ-ЖИД мен ГХ-МС әдістерімен зерттелді.

Барлық зерттеу үлгілерінің құрамы күкірті бар қосылыстарға толы. Метил (метилтио) метил дисульфид (14.5%) диметил үшсульфид (11.2%), диметил сульфид (3.4%) Ақмола облысынан жиналған ***B. vulgaris*** анықталды. Гүл мен жапырағы құрамының ұшқыш бөліктері әртүрлі. Гүлінің негізгі заттары - изотиоцианат (36.7%), фитол (25.7%), гексадекан қышқылы (9.3%), гексафарнезил ацетон (7.4%), додекан қышқылы (5.5%) және изопропил изотиоцианат (5.3%) жапырағында анықталды. Ал Ақмола облысының басқа шетінен (А) жиналған өсімдік құрамы өзгеше – борнеол (20.3%), камфен (13.5%), борнил ацетат (8.0%) және гермакрен D (5.4%) секілді негізгі заттар бар.

Қарағанды облысынан жиналған ***B.vulgaris*** гүлі мен жапырағында металлил цианит (50.5% және 12.9%), 3-бутенил изотиоцианат (15.6% және 43.8%) және изогексил цианид (4.2% және 0.9%) заттары басым бөлікте анықталды [18-19].

Кесте 1 – ***B.vulgaris*** өсімдігінің жерүсті бөліктерінің салыстармалы эфир майлары құрамы

№	Заттар	RRI	Ақмола облысы					Қарағанды облысы	
			сабағы А	сабағы В	сабағы С	гүлі	жапырағы	гүлі	жапырағы
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	α-пинен	1032	4.5	-	-	-	-	-	-
2	Камфен	1076	13.5	-	-	-	-	-	-
3	Диметил сульфид	1083	-	3.4	-	-	-	-	-
4	Изопропил изотиоцианат	1200	-	-	-	36.7	5.3	-	-
5	Лимонен	1213	1.1	-	-	-	-	-	-
6	(*Z*)-3-гексаналь	1225	-	6.4	-	-	0.7	2.8	-
7	Амилфуран	1244	-	-	2.4	-	-	-	-
8	Металлил цианид	1275	-	-	-	-	-	50.5	12.9
9	2-бутил изоцианат	1280	-	-	-	7.1	-	-	-
10	триметилендициан ид	1348	-	-	-	-	-	5.6	-
11	6-метил-5-гептен-2-он	1348	-	-	-	-	-	-	0.8
12	Изогексил цианид	1362	-	-	-	-	-	4.2	0.9
13	Диметилтрисульф ид	1392	-	11.2	-	-	-	-	-
14	Нонаналь	1400	1.4	1.6	2.0	0.5	-	t	1.7
15	(*E*)-3-гексен-1-ол	1405	-	-	-	-	-	-	1.2
16	Гептанитрил	1406	-	-	-	-	-	1.1	-
17	3-бутенил изотиоцианат	1453	-	-	-	-	-	15.6	43.8
18	Деканаль	1506	-	-	0.1	-	-	-	0.8
19	Линалоол	1553	0.8	-	-	-	-	-	-
20	Борнил ацетат	1590	8.0	-	-	-	-	-	-
21	β-копаен	1600	0.7	-	-	-	-	-	-
22	Терпинен-4-ол	1611	-	-	0.6	-	-	-	-
23	β-кариофиллен	1612	4.1	-	-	-	-	-	-
24	γ-елемен	1650	0.8	-	-	-	-	-	-
25	Фенилацетальдеги д	1663	3.9	0.9	0.9	0.7	2.0	0.5	2.6
26	α-гумулен	1687	1.0	-	-	-	-	-	-
27	Метил (метилтио)	1666	-	14.5	-	-	-	-	-

	метил дисульфид								
28	Гексадекан	1700	t	0.6	0.7	0.3	0.2	0.1	0.3
29	Борнеол	1719	20.3	-	-	-	-	-	-
30	Гермакрен Д	1726	5.4	-	-	-	-	-	-
31	Октадекан	1800	0.5	-	0.8	-	0.3	0.1	0.2
32	(*E*)-геранилацетон	1868	0.6	1.0	1.1	-	0.8	0.1	1.6
33	1-изобутил-4-изопропил-3-изопропил-2,2-диметилсукцинат	1896	0.6	0.6	0.5	0.2	0.3	0.1	0.2
34	Бензилцианид	1915	-	-	-	1.2	0.4	0.2	-
35	Тетрадеканаль	1933	-	0.9	-	-	-	-	-
36	1,5-эпокси-сальвиал(4)14-ен	1945	0.8	-	-	-	-	-	-
37	Неофитадиен	1935	0.3	-	-	-	0.6	-	-
38	Кариофиллен оксид	2008	0.9	-	-	-	-	-	-
39	Транс-β-ионон-5,6-эпоксид	1994	t	-	0.7	-	-	0.1	0.4
40	3-метил-2-(3,7,11-триме-тил-додецил)фуран*	2104	0.6	-	-	-	-	-	-
41	Гексагидрофарнезил ацетон	2131	1.3	3.6	3.5	1.6	7.4	0.3	1.3
42	Спатуленол	2144	1.1	-	-	-	-	-	-
43	3,4-диметил-5-пентили-ден-2-(5*H*)-фуранон	2179	1.1	3.3	3.8	0.7	2.2	0.1	-
44	4-винилгваякол	2193	0.6	0.7	1.0	0.8	2.3	-	0.4
45	3,4-диметил-5-пентил-5*H*-фуран-2-он	2195	-	0.7	0.6	0.7	3.2	0.1	-
46	Тимол	2198	0.2	2.1	-	0.4	-	0.2	0.4
47	α-бисаболол	2232	1.9	-	-	-	-	-	-
48	Изофитол	2278	0.7	-	0.2	0.8	1.0	-	-
49	Декан қышқылы	2298	-	-	1.2	1.3	5.0	1.9	-
50	(*2E,6E*)-фарнезол	2369	-	-	2.0	-	-	-	-
51	Фарнезилацетон	2355	0.8	-	-	-	1.7	-	1.1
52	Метил гидроясмонат (гедион)	2366	-	2.2	-	-	-	-	-
53	Хамазулен	2430	0.8	-	-	-	-	-	-
54	Пентакозан	2500	-	-	3.8	3.5	1.9	-	-
55	Додекан қышқылы	2503	-	-	4.7	2.4	5.5	3.5	0.6
56	Фитол	2622	4.1	6.2	5.7	9.2	25.7	0.2	0.8
57	Тетрадекан қышқылы	2668	-	-	-	1.2	1.7	0.5	0.6
58	Маноол	2670	-	-	1.5	-	-	-	-
59	Гептакозан	2700	-	4.0	8.5	6.6	1.8	0.7	-
60	Октакозан	2800	-	-	1.7	1.2	-	-	-
61	Нонакозан	2900	0.7	21.5	16.5	6.2	4.9	1.4	10.7
62	Гексадекан қышқылы	2931	1.0	7.4	20.5	11.8	9.3	1.4	1.6
	Барлығы		92.3	95.6	90.7	98.5	93.0	95.4	93.0
А, В, С – Ақмола облысы бойынша әртүрлі жерде жиналған өсімдіктер сабағы									

Қорытындылай келгенде, *B.vulgaris* өсімдігі эфир майларының құрамы заманауи әдістермен толығымен зерттелді. Аталмыш өсімдіктің эфир майларының басты компоненттері – күкіртті қосылыстар, олар көптеген кеңінен қолданылатын дәрі – дәрмектердің негізгі әсер етуші заты болып табылады.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Shinoda T., Nagao T., Nakayama M., Serizawa H., Koshioka M., Okabe H., Kawai A. Identification of a triterpenoid saponin from a crucifer, Barbarea vulgaris, as a feeling deterrent to the diamondblack mothm Plutella xylostella//J. Of Chemical Ecology. – 2002. – Vol. 28. – P. 587-599.
2. Badenes-Perez F.R., Nault B.A., Shelton A.M., Dynamics of diamondback moth oviposition in the presence of a highly preferred non-suitable host// Entomologia Experimentalis et Applicata. – 2006. – Vol. 120. – P. 23-31.
3. Nielsen N.J., Nielsen J., Staerk D. New resistance-correlated saponins from the insect-resistant crucifer Barbarea vulgaris// J. Of Agricultural and food chemistry. – 2010. – Vol. 58. – P. 5509-5514.
4. Nielsen J.K., Nagao T., Okabe H., Shinoda T. Resistance in the Plant, Barbarea vulgaris, and Counter-Adaptations in Flea Beetles mediated by saponins//J. Of Chemical Ecology. – 2010. – Vol. 36. – P. 277-285.
5. Agerbirk N., Petersen B.L., Olsen C.E., Halkier B.A., Nielsen J.K. 1,4-dimethoxyglucobrassicin in Barbarea vulgaris and 4-hydroxyglucobrassicin in Arabidopsis and Brassica//J. Of Agricultural and Food Chemistry. – 2001. – Vol. 49. – P. 1502-1507.
6. Hanneke van Leur. Genetics, chemistry and ecology of a qualitative glucosinolate polymorphism in Barbarea vulgaris//J. Of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – Vol. 48. – P. 483-487.
7. Burow M., Markert J., Gershenzon J., Wittstock U. Comparative biochemical characterization of nitrile-forming proteins from plants and insect that alter myrosinase-catalyzed hydrolysis of glucosinolates// FEBS journal. – 2006. – Vol. 273. – P. 2432-2446.
8. Buroq M., Rice M., Hause B., Gershenzon J., Wittstock U. Cell- and tissue-specific localization and regulation of the epithiospecifier protein in Arabidopsis thaliana // Plant Molecular Biology. – 2007. – Vol. 64. – P. 173-185.
9. Kjaer A., Gmelin R. Isothiocynates 28. A new isothiocyanate glucoside (glucobarbarin) furnishing (-)-5-phenyl-2-oxazolidinethione upon enzymic hydrolysis//Acta Chemica Scandinavic. – 1957. – Vol. 11. – P. 906-907.
10. Ludwig-Muller J., Bennett R.N., Kiddle G., Ihmig S., Ruppel M., Hilgenberg W. The host range of Plasmodiophora brassicae and its relationship to endogenous glucosinolate content//New Phytologist. – 1999. – Vol. 141. – P. 443-458.
11. Wittstock U., Kleibenstein D.J., Lambrix V., Reichelt M., Gershenzon J. Glucosinolate hydrolysis and its impact on generalist and specialist insect herbivores // In Recent Advances in Phytochemistry. – 2004. – Vol. 1. – P. 101-125.
12. Wittsock U., Agerbirk N., Stauber E.J., Olsen C.E., Hippler M., Mitchell-Olds T., Gershenzon J. Successful herbivore attack due to metabolic diversion of a plant chemical defense// Proceedings of the National academy of Sciences of the Unated States of America. – 2004. – Vol. 101. – P. 4859-4864.
13. Musk S.R., Smith T.K., Johnson I.T. On the cytotoxicity and genotoxicity of allyl and phenethyl isothiocyanates and their parent glucosinolates sinigrin and gluconasturtin // Mutation Research. – 2003. – Vol. 348. – P. 19-23.
14. Griffiths D., Birch A., Hillman J. Antinutritional compounds in the Brassicaceae – analysis, biosynthesis, chemistry and dietary effects//J. Of Horticultural Science and Biotechnology. – 1998. – Vol. 73. – P. 1-18.
15. Canistro D., Della Croce C., Iori R., Barillari J., Bronzetti G., Poi G., Cini M., Caltavuturo L., Perocco P., Paolini M. Genetic and metabolic effects of gluconasturtiin, a glucosinolate derived from cruciferae // Mutation research – Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis. – 2004. – Vol. 545. – P. 23-35.
16. Badenes-Perez F.R., Reichelt M., Gershenzon J., Heckel D.G. Phylloplane location of

glucosinolates in Barbares spp. (Brassicaceae) and misleading assessment of host suitability by a specialist herbivore//New Phytologist. – 2011. – Vol. 189. – P. 549-556.
17. Ozek G., Ozek T., Iscan G., Basher K.H.C., Hamzaoglu E., Duran A. Comparison of hydrodistillation and microdistillation methods for the analysis of fruit volatiles of Prangos pabularia Lindl., and evaluation of its antimicrobial activity // South African J.Bot. – 2007. – Vol. 73. – P. 563-569.
18. Aibuldinov Ye., Marenich M., Rakhmadiyeva S. The new source of biologically active substances - Barbarea vulgaris W.T. Aiton//59th International Congress and Annual Meeting of the Society for Medicinal Plant and Natural Product Research. Planta Medica. – 2011. – Vol. 77. – P. 1428.
19. Айбульдинов Е.К., Маренич М.Ю., Рахмадиева С.Б. Технология получения суммы биологически активных веществ надземной части Barbarea vulgaris R.Br. // Студент и научно-технический прогресс. - Материалы XLIX международной научной студенческой конференции, Новосибирск. – 2011. – С. 53.

ҚАЗАҚША ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМИНОЛОГИЯНЫҢ ДАМУ КЕЗЕҢДЕРІ

Қоқанбаев Ә.Қ.
Әл –Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

Ғылым мен білімнің қай сала болсын оның дамуында терминдердің алатын орны ерекше, өйткені ол терминдер аталмыш ғылым мен білімнің негізін құрайды. Сондықтан да болар еліміз егемендігін алғаннан кейін қазақ тілінің мәртебесі өсіп, Қазақстан Республикасының мемлекеттік тілі болып жарияланған соң, ғылым мен білімнің барлық салаларынан Қазақстан Республикасының Президенті Н.Ә. Назарбаевтың Жарлығымен бекітілген «Тілдерді қолдану және дамытудың мемлекеттік бағдарламасына» сәйкес салалық ғылыми терминологиялық сөздіктер легі шықты. 31 томнан тұратын бұл терминологиялық сөздіктер легінің 13- томы [1] химия бойынша жазылған болады.

Бұған дейінгі терминдер сол әр ғылым мен білім саласындағы ғалымдар мен мамандардың (педагогтардың) жеке аудармалары мен жүйесіз түрде жасалған жұмыстар нәтижесінде қалыптаса бастаған болатын. Олардың көпшілігі атап айтқанда [2]-ден басқалары мемлекеттік терминология комиссиясы тарапынан қаралмаған да, әрі бекітілмеген де еді.

И.Н. Нұғыманов қазақ химиялық технологиясының қалыптасуы мен дамуын зерттеп, оның Қазақстандағы жалпы білім берудің дамуымен тығыз байланысты екенін көрсетіп, қазақ химиялық терминологиясының қалыптасуының үш кезеңін көрсеткен болатын [3,4], олар:

I – кезең: 1920 жылдан бастап 1933 жылға дейінгі химиялық терминдердің пайда болуы мен көбеюі;

II – кезең: 1934 жылдан бастап 1950 жылдарға дейінгі химиялық терминдердің тұрақтандырылуы мен оңтайландырылуы;

III – кезең: 1950 жылдан бастап 1990 жылдарға дейінгі химиялық терминдердің әрі қарай оңтайландыруы мен көпшілікке таралуы.

Осы кезеңдерді қысқаша қарастыратын болсақ, мыналарды байқауға болады. Бірінші кезеңде алғашқы қол жеткен жетістіктер мен қатар кеткен кемшіліктер де болды. Олар – қазақша баламасы жоқ терминдерді қазақшалау (элемент - тек, валентность – іліктілік, реакция – тектесу және т.б.), құбылыстар мен нәрселердің мәнін түсінбегендіктен терминдерді дұрыс емес аудару (превращения – ірілеу, газогенератор – газ қорыиқыш, обратимая реакция – шекті тектесу және т.б.), дұрыс емес нәтижеге әкеп соққан терминдерді калькілеу жолымен жасау (углеводород – сутекті көмір, углевод – сулы көмір және т.б.) өзге тілдерден алынған терминдердің

фонетикалық құрамын өзгеру нәтижесінде оның орыс, немесе халықаралық мәнін жоғалту (карборунд – ғарбұрынт, сурик – жүйрік, кальцевая селитра – кәлісті сілтір жіне т.б.) және с.с.

Міне осы кемшіліктерді ретке келтіру, дұрыстау, терминдерді көбейту қазақ химиялық терминологиясының дамуының 2 – кезеңінде жүзеге асты. Олар - қазақша аударылған Н.Л. Глинканың «Жалпы химиясы» (1930 ж), Б.В. Базовтың «Сапалық анализі» (1931 ж), А. Реформацкийдің «Органикалық химиясы» (1932 ж), әсіресе сол кездерде шыққан тұрақты бағдарламалар мен В.Н. Верховскийдің әртүрлі сыныптарға жазған химияларын қазақшаға аудару және т.б. еді.Осылардың нәтижесінде болған 3000 – өзден құралатын химия терминдері 1935 жылы Мемлекеттік терминалогия комиссиясында қарастырылды, оның кейін өңделген түрі 1942 жыы бекітілген болатын. Бірақ олардың баспадан шығуы тек 1961 жылы ғана жүзеге асты, онда да 1000 сөзден тұратын бір бөлігі ғана [5].

Қазақша химиялық терминологияның дамуының үшінші кезеңінде [5] жұмыстың авторлары қазақ тілінде химия оқулықтарын аударуға, редакциялауға тікелей қатысты көп еңбек етті. Нәтижесінде Б.А. Бірімжановтын «Жалпы химия» атты кәтабы 1962 жылы алғаш рет жарық көріп, осы уақытқа дейін 3 рет баспадан қайта басылды. Б.А. Бірімжановтын басшылығымен ЖОО – на арналып химиядан жазылған бірнеше оқу – құралдары жарық көрді. 1969 жылы Б.А. Бірімжановтын пени С.Т. Омаровтың «Химия терминдерінің орысша – қазақша сөздігі» баспадан шықты [2]. Бұл сөздікке 4000 ге жуық химиялық терминдер енді және Қазақ ССР Министрлер Советінің жанындағы Мемлекеттік комиссия бекіткен осы уақытқа дейін маңызын жоймаған химия саласындағы жалғыз сөздік болды. Бұл сөздік [2] шыққаннан кейін химия пәнінен қазақша оқу құралдары шығып, орыс тілінен кейбір оқулықтар қазақшаға аударылып, терминдер саны көбейе бастады. Алайда оның даму қарқыны баяулау болды.

Еліміздің егемендігін алуына байланысты Қазақстан Республикасының негізгі заңы – Конституция қабылданды [6], тілдер туралы заң шығып [7], қазақ тілі мемлекеттік мәртебе алды. Республикамыздың барлық ЖОО – да дерлік оқыту, мамандары даярлау ана тілімізде жүре бастады. Бұл кезде қазақша химиялық терминологияның дамуының қарқыны да өзгерді. Міне осылай қазақша химиялық терминологияның төртінші кезеңі басталады. Бұл кезең Қазақстан Республикасы Президент Н.Ә. Назарбаевтың Жарлығымен бекітілген Тілдерді қолдану және дамытудың бағдарламасына сәйкес Рауан баспасынан 2000 жылы ғылымның барлық салаларынан терминологиялық сөздіктер сериясының шығуымен аяқталды деуге болады. Онда барлығы 31 том орысша – қазақша және қазақша – орысша сөздіктер шықты. Оның 13 – ші томы химия саласына еді.

Төртінші кезеңдегі жазылған терминологиялық, түсіндірме сөздіктер химияның барлық жалпы курстарынан қазақ тілінде оқу құралдары мен оқулықтарын жазуға мүмкіндік туғызды.

Алайда ондағы терминдер санының шектелуі (шамамен 5000 атау) оның негізгі кемшілігі еді. Ондағы терминдер химияның жалпы курстарына қажетті атаулардың негізін құрағанымен, арнайы курстар үшін, химия ғылымының кейбір салалары үшін жеткіліксіз еді.

Уақыт өткен сайын химиялық арнайы пәндерінен де жаңа терминдердің баламаларын тауып оларды қалыптастыру қажеттігі тууда. Мысалы, жұғу құбылысын сипаттайтын шамалардың бірі – «краевой угол смачивания» - «жұғудың шеттік бұрышы» болып аударылған. Коллоидтық химияны оқу барысында «угол оттекания», «угол натекания» деген жұғудың сипаттайтын терминдер кездеседі. Олардың қазақша баламалары «жұғудың солу бұрышы», «жұғудың толу бұрышы».

Міне осылай химия терминологиясы дамуының бесінші кезеңі басталды.

Бесінші кезеңнің бір ерекшелігі – химияның жалпы курстары ғана емес, арнайы курстарынан да терминдер қазақшаланып, олардың қатары көбейе түсуде.

Кей жағдайда халықаралық терминдердің жақсы баламасы табылып қазақшалануда. Мысалы, «система» халықаралық термин болғанымен, қазіргі кезде «жүйе» болып қазақшаланып термин ре-

тінде қалыптасып кетті. Мысалы, оқу жүйесі, басқару жүйесі, дисперстік жүйе, коллоидтық жүйе, гомогендік жүйе, Гетерогендік жүйе, лиофильдік жүйе, лиофобтық жүйе, дербес жүйелер, байланысқан жүйелер, микрогетерогендік жүйелер, макрогетерогендік жүйелер және т.с.с.

Осы сияқты қазіргі кезде «процесс» термині «үдеріс» болып қазақшаға аударылды. Мысалы, учебный процесс - оқу үдерісі. Үдеріс - бұл жүйенің параметрінің бірінің немесе бірнешеуінің өзгерісі. Ендеше, физикалық және коллоидтық химиядағы көптеген процестерде қазақшалануы тиіс. Мысалы, физикалық және химиялық үдерістер, изотермалық үдеріс, изобаралық үдеріс, изохоралық үдеріс, адсорбциялық үдерістер және т.б.

Бесінші кезеңнің екінші бір ерекшелігі- пәнаралық байланысты ескеріп, басқа пәндерде (ғылым салаларында) қалыптасқан терминдер негізінде химияның әр саласында терминдер жасау. Мысалы дағдарыс (кризис) терминінің негізінде химияда дағдарыстық майғындар, дағдарыстық температура, дағдарыстық қысым, мицелла түзілудің дағдарыстық концентрациясы (МТДК) және т.б. терминдер мен сөз тіркестері қалыптасты. Немесе, әлеует (потенциал) терминінің негізінде адсорбциялық әлеует, термодинамикалық әлеует, электр кинетикалық әлеует, ағу әлеуеті, шөгу әлеуеті, седиментациялық әлеует, жарғақтық әлеует, әлеует анықтағыш көп, нөлдік заряд әлеуеті сияқты терминдер мен сөз тіркестері пайда болды. Осы сияқты, кешен (комплекс), қылтүтіктік (капиллярность) терминдер негізінде де кешендік қосылыстар, белсенді кешен, ішкі сфералық кешен, сыртқы сфералық кешен, қылтүтіктік қысым, қылтүтіктік құбылыс, электрқылтүтітік құбылыстар сияқты осы терминдерден туындалған жаңа терминдер мен сөз тіркестері көп- ақ.

Бесінші кезеңнің тағы бір ерекшелігі – қазақша химиялық терминологиялық көптеген жаңа терминдермен толықтырылуы. Оңдай терминдердің саны өте көп. Мысалы, бәсендеткіш (ингибитор), белсендіргіш (активатор), иректеме (змивик), ұю (коагуляция), үйысу коалесценция, екшем (фракция), қалқа (перегородка), нәруыз (белок), туынтек (зародыш), үйірткі (центрифуга), ультраүйірткісі (ультрацентрифуга), кірне(золь), сірне(гель), майғын (эмульсия), жүзгін (суспензия), құрамдас (компонент), жұғудың толу бұрышы (угол натекания), жұғудың солу бұрышы (угол оттекания), парапарлық (пропорциональность), саймасай (стихиометрия), майғынкірнелер (эмульсоиды), жүзгінкірнелер (суспензиоды) және т.б.

Бесінші кезеңнің нәтижесінде шыққалы тұрған терминологиялық сөздіктердің әрқайсысында терминдер саны 11000-нан асып түспекші.

Бұдан тұжырымдайтынымыз жаңа шыққалы тұрған қазақша-орысша, орысша-қазақша терминологиялық сөздіктің толықтығы оның химияның тек жалпы курстары ғана емес, арнайы курстарынан да қазақша оқу құралдары мен оқулықтар жазуға мүмкіндік беретіндігі. Олардың негізінде жазылған оқу құралдары мен оқулықтар болса қазақ тобында студенттердің әрбір пәннің материалдарын жақсы меңгеруге, олардың жалпы үлгерімін арттыруға септігін тигізетіні даусыз.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Қазақша – орысша терминологиялық сөздік “Химия” . Алматы “Рауан” 2000 ж
2. Бірімжанов Б.А., Омаров С.Т. Химия терминдерінің орысша – қазақша сөздігі. – Алматы: «Ғылым», 1969.
3. Нұғыманов И.Н Проблемы терминологии в преподавании химии в казахской средней школе. Диссертация кандидата педагогических наук. - Алма–Ата, 1965.
4. Нұғыманов И.Н. Химический язык и обучение химии. - Алма–Ата, 1992.
5. ҚазССР Ғылым академиясының Хабаршысы, филология және искусствоведение сериясы, 1961, №2 (18).
6. Қазақстан Республикасының Конституциясы. - Алматы “Қазақстан”, 1993.
7. Қазақстан Республикасының жаңа заңдары. Қазақстан Республикасы Әділет Министірлігінің редакциялар баспа бөлімі. – Алматы, 1992. - 48 б.

СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ГЕОМЕТРИЯЛЫҚ АНИЗОТРОПИЯСЫ

Алпысбаева Г.Е., Айтбекова Д.Е., Әбуләйісова Л.Қ.
Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
Қарағанды, Қазақстан

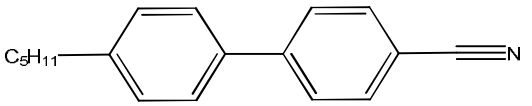
Ерекше қасиеттерге ие синтетикалық материалдардың пайда болуы қазіргі химиялық технологиялардың өте жоғары деңгейін көрсетіп отыр. Осындай болашағы зор материалдардың бірі сұйық кристалдар болып табылады. Сұйық кристалдар (СК) сұйықтықтарға тән аққыштық пен кристалдық денелерге тән анизотропия қасиеттерін бойында үйлестіреді. Олар нематикалық, смектикалық және холестерикалық сұйық кристалдар болып бөлінеді. СК-дар оптоэлектроника саласында, газсұйық хроматография, термография, медицинада және көпкомпонентті жүйелерді тәжірибелік және теориялық зерттеуді қамтуда қолданылады.

Сұйыққристалды материалдардың маңызды сипаттамаларына мезофазаның (СК фаза) болу интервалын анықтайтын фазалық ауысу температуралары жатады. Соңғы жылдары зерттеушілер сұйық кристалл молекуласының құрылымы мен фазалық ауысу температуралары, әсіресе, мезофазадан изотропты сұйықтыққа ауысу температурасы ($T_{мөл}$, мөлдірлену температурасы) арасында корреляцияны табуда. $T_{мөл}$ (басқаша, термотұрақтылық) – бұл, молекулалардың жылулық қозғалысының энергиясы алыс ориентациялық реттілікті қамтамасыз ететін молекулааралық әрекеттесулер энергиясына тең болғандағы температура [1, 16 б.].

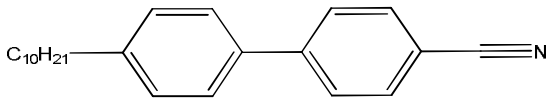
Сұйық кристалдардың термотұрақтылығына әсер ететін факторлардың ішінде геометриялық анизотропия маңызды рөл атқарады. Және мезоморфизмнің пайда болу шарты молекулалардың геометриялық анизотропиясында, яғни әдетте олар ұзын және салыстармалы түрде тар болуы керек. Молекулалардың анизометриясынан басқа икемді «құйрығы» (көбінесе алкил радикалдары) мен полюсті орындасушылардың (жиі кездесетін нитрил тобы) болуы маңызды.

Жұмыстың мақсаты СК-дың геометриялық анизотропиясының термотұрақтылыққа әсерін анықтау болып табылады.

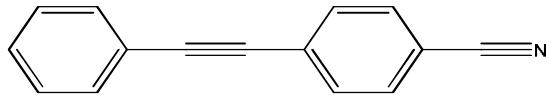
Белгілі сұйық кристалдардың жартысынан астамын бензолдың туындылары құрайды, мысал үшін дисплейлерде бифенил туындылары қолданылады. Осы жұмыста зерттелуші объектілері ретінде моделді қосылыстар - орынбасылған бензол туындылары алынды. 1-ші суретте молекулалардың мезогенді фрагментінің құрылымдық формулалары көрсетілген. Төменде көріп тұрғанымыздай, молекулалардың екі ароматты бензол сақинасы өзара әр түрлі А көпіршелермен (А = -C≡C-, -C≡C-CH_2-O) байланысқан (немесе тіпті көпіршесіз тікелей байланысқан, мысалға бифенил туындылары) және терминалды фрагмент ретінде –CN тобы алынған. Молекулалар мезогенді үзіндісінің көпірше құрылымы күрделілігінің өсу ретімен келтірілген. Икемді алкил орынбасушылар мысал ретінде бір ғана молекула – бифенилциан үшін келтірілген.



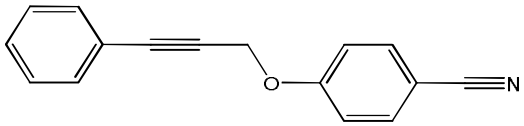
4-C_5H_{11}-4'-цианобифенил **(1)**



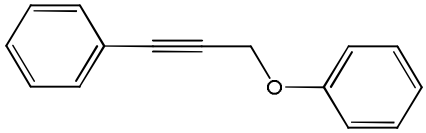
4-$C_{10}H_{21}$-4'-цианобифенил **(2)**



4-цианотолан **(3)**



1-фенил-*п*-цианофеноксипропин **(4)**

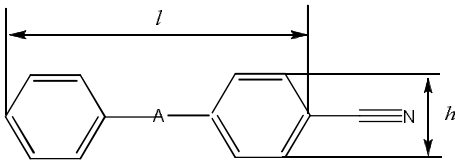


1-фенил-феноксипропин **(5)**

1-сурет. Зерттелуші қосылыстардың құрылымдық формулалары

Молекулалардың құрылымы кванттық химияның жартылай эмпирикалық және эмпирикалық емес HF/6-31G//PM3 әдістері көмегімен есептелінді [2, 10 б.]. Нөлдік жуықтауда молекулалардың алғашқы конфигурациясы молекулалық механика әдісімен анықталды. Содан соң геометриялық параметрлердің толық ынтайландыру процесі кванттық-химиялық PM3 әдісін қолданып жүргізілді. Валентті-ажыратылған базистегі эмпирикалық емес есептеулер бірнүктелік болып табылады. Нәтижесінде толық энергиялары мен диполь моменттері, олардың құраушылары, бағытталуы, поляризациялағыштық және тағы басқа физика-химиялық сипаттамалары есептеліп алынды.

Зерттелген объектілердің геометриялық анизотропиясын (*l*/*h*) есептеу үшін оптимизацияланған молекулалардың анизометриялық фрагментінің ұзындығы (*l*) мен ені (*h*)



өлшеніп алынды.

Жоғарыда аталған молекулалардың геометриялық анизотропиясының мәндері 1-ші кестеде берілген. Көріп тұрғанымыздай, **1, 2** және **3** молекулалары қатан фрагментінің ұзындығы артып (толан молекуласында A = -C≡C- көпіршесі қосылады), ал ені тұрақты түрде сақталып, геометриялық анизотропиясы өседі. Қатан фрагменттің көпірше құрылымы күрделірек және сызықты емес болғанда (**4, 5**) ұзындығы мен ені өсіп жалпы анизотропиясы азаяды. Байқап отырғанымыздай, **1** мен **2** молекулаларының геометриялық анизотропиясы бірдей болғанымен балқу мен мөлдірлену температуралары, мезофаза болу интервалы әр түрлі болып келеді, яғни бұл алкил орынбасушыларға байланысты. Олардың күрделілігі өскен сайын $T_{бал}$ *мен* $T_{мөл}$ жоғарлайды, бірақ мезофаза интервалы азаяды. Осыдан, молекуланың икемді «құйрығының» аса ұзын болуы мезофаза интервалының азаюына әкеледі деп айтуға болады. Соған қарағанда толанның бұндай «құйрығы» жоқ болғанымен оның температуралары 2-5 есе артады. Осыған себепші болып құрамында полюсті орынбасушы өзгермеген толанның көпіршесі табылады. Келесі үлгіде (**4**) көпіршесі ұзарып қатан үзіндінің геометриялық анизотропиясы кемиді және де температуралары төмендейді. **4**-ші және **5**-ші молекулалардың геометриялық анизотропиясы бірдей болғанымен соңғы молекуланың полюстілігі мүлдем өзгереді, бұл балқу температурасының төмендеуіне, керісінше, термотұрақтылықтың жоғарылауына алып келеді.

Кесте 1. СК молекулалардың оптимизацияланған құрылысының геометриялық анизотропиясы мен фазалық ауысу температуралары

Молекула	***l, Å***	***h, Å***	***l/h, Å***	$T_{бал}$, **°C**	$T_{мөл}$, **°C**
1	7,065	2,430	2,91	22,5	35,0
2	7,065	2,430	2,91	44,0	51,5
3	9,586	2,430	3,95	90,0	239,0
4	11,779	3,821	3,08	87,0	104,0
5	11,779	3,821	3,08	44,0	115,0

Сонымен, салттық көзқарасқа сәйкес сұйық кристалдар мезофазасының жоғары термо тұрақтылығы үлкен геометриялық анизотропиямен түсіндіріледі. Мезогендік үзіндінің геометриялық анизотропиясы және икемді радикалдар, полюсті орын басушылар мен көпіршелер сұйық кристалл молекуласының полюстілігіне, поляризациялағыштыққа, конформациясына, молекула аралық әрекеттесулерге күшті әсер етеді, ал бұл, әріне, фазалық ауысулардың температураларының өзгеруіне де әкеледі.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М., 1989.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

ЗАМАНАУИ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫҢ ҒЫЛЫМИ НЕГІЗДЕРІН ЖАСАУ

Баешов А., Баешова А.К.
Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Казахстан

Бүгінгі күні еліміз индустриалды-инновациялық дамуға бетбұрыс алған кезде өнеркәсіпте пайдаланылатын әдістерді жетілдіру және жаңа әдіс-амалдар іздеу ғалымдар мен технологтардың алдына қойылған басты мақсат болып табылады. Осындай ізденістердің ішінде электрохимиялық зерттеулер ерекше орын алады. Себебі электрохимия өндірісі Қазақстанда ең басымды өндірістердің қатарында, оған негіз болып тұрған барлық дерлік химиялық және металлургиялық өнеркәсіп мекемелерінде электрохимиялық әдістердің қолданылуы. Оларға бөлек тоқталатын болсақ, олар – Балқаш, Жезқазған, Өскемен, Павлодар тау-кен, металлургия және химия өндірістері. Бұл өндіріс орындарында негізінен мыс, мырыш, алюминий, магний және т.б элементтер алынады. Бұл өндіріс орындарын дүние жүзіндегі ең үлкен өндіріс орындарына жатқызуға болады. Республикамыздың барлық облыстық орталықтарында және машина жасау зауыттарында электрохимиялық гальваникалық процестер де кеңінен қолданыс табуда. Десе де, басқа да технологиялар сияқты электрохимиялық технологиялар да жетілдіруді талап етеді. Ал оларды жетілдіруге тек сапалы түрде жүргізілген ғылыми-зерттеу жұмыстары арқылы қол жеткізуге болады. Сол себептен қазіргі замандық аспаптар мен әдістемелерді пайдалана отырып, электрохимиялық бағытта жүргізілетін ғылыми зерттеу жұмыстары аса өзекті болып табылады.

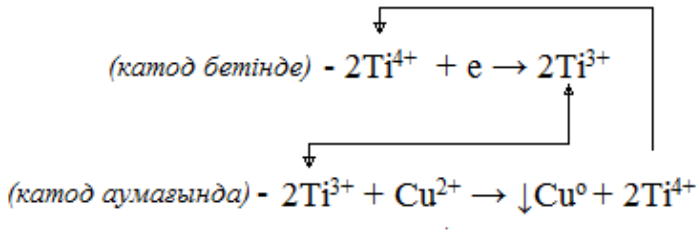
Қазіргі күні электрохимия саласындағы ғылыми-зерттеу жұмыстары Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институтында, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінде, М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университетінде, Қ.А. Яссауи атындағы Халықаралық Қазақ-Түрік университетінде, Д. Абишев атындағы химия-металлургия институтында және де басқа мекемелерде қарқынды түрде жүргізілуде.

Бұл мақалада Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институтында жүргізіліп жатқан ғылыми-зерттеулердің нәтижелері мен олардың ерекшеліктері және олардың химия, экология, металлургия және басқа да өндіріс проблемаларын шешудегі орны туралы мәліметтер келтірілген. Біздің жүргізген түбегейлі және қолданбалы зерттеулеріміз бұрын жүруі мүмкін емес деп есептелініп келген көптеген электро-химиялық реакцияларды іске асыруға болатынын және солардың негізінде принципиал-ды жаңа технологиялар жасауға мүмкіндіктер бар екенін көрсетті [1-3]. Енді олардың кейбір сәттеріне тоқталатын болсақ:

Ультрадисперсті және наноразмерлі металл ұнтақтарын алудың принципиалды жаңа тәсілдері жасалды [4-7]. Бұл ұсынылған жаңа технологиялар бойынша ток бойынша шығым 10-15%-ға артады және бұл кезде ультрадисперсті және наноөлшемді металл ұнтақтары түзіле бастайды. Мысалы, мыс ұнтақтарының түзілу жолдарын қарастыратын болсақ, электролиз жағдайына байланысты бұл процесс әр түрлі механизмдер арқылы жүре алады:

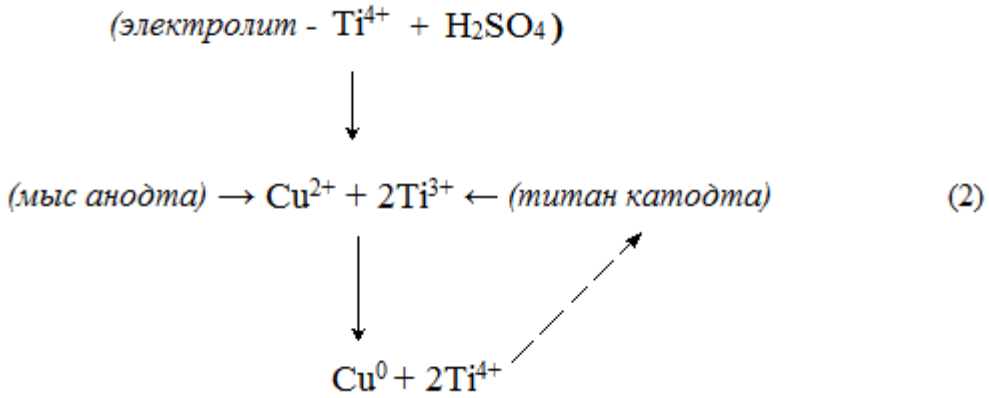
I) Мыс иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісіне титанның төрт валентті иондарын қосқан кезде, катодта титан (IV) иондары үш валентті күйге дейін тотықсызданып, кейінгі катод аумағында мыс (II) иондарын ультрадисперсті мыс ұнтақтарына дейін тотықсыздандырып, өзі қайтадан төрт валентті жағдайына өтеді. Ал ол катодта үш валентті күйге дейін қайтадан тотықсызданып, ерітіндідегі мыс (II) иондарын тағы да тотықсыздандырады. Осы реакциялар периодты түрде циклдер ре-тінде қайталанып отырады. Нәтижесінде ультрадисперсті және наноөлшемді мыс ұнтақтары түзіледі. Жүрген реакцияларды сұлба түрінде жазатын болсақ, ол төмен-

дегідей бейнеге ие болады:



(1)

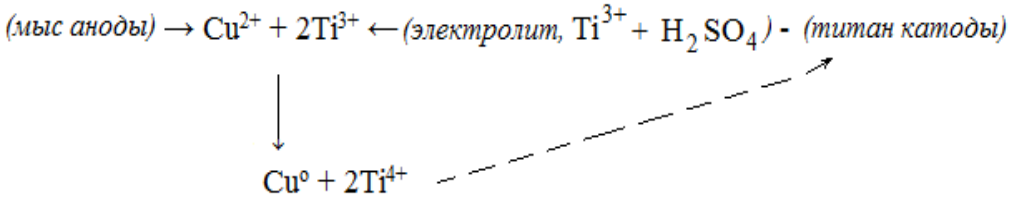
II) Енді құрамында титан (IV) иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісінде мыс (II) иондары болмайтын жағдайды қарастырайық. Егер мыс анодын және титан катодын қолданып электролиз жүргізетін болсақ, мыс аноды мыс (II) иондарын түзе тотығып, ерітінді көлеміне диффузиялана бастайды, ал катодта титан (IV) иондары тотықсызданып, үш валентті ион түріне өтеді. Анод пен катод арасындағы ерітінді көлемінде Cu^{2+} және Ti^{3+} иондары бір-бірімен әрекеттеседі де, тотығу-тотықсыздану реакциясы нәтижесінде мыс ұнтақтары түзіледі:



(2)

2-реакция нәтижесінде түзілген Ti (IV) иондары катод бетіне диффузия нәтижесінде жетеді, содан кейін олар қайта Ti (III) иондарына дейін тотықсызданады да, пайда болған иондар қайта мыс ұнтақтарының түзілу реакциясына қатысады. Бұл реакциялар циклді түрде қайталана береді.

III) Ал енді құрамында үш валентті титан иондары бар күкірт қышқылы ерітіндісін қарастырайық. Бұл жағдайда анод ретінде мыс, катод ретінде титанды қолданып электролиз жүргізілетін болса, ерітіндіде мыс (II) иондары түзіледі, олар үш валентті титан иондарымен әрекеттеседі, нәтижесінде 2-реакция бойынша анод бетінде мыс ұнтақтары түзіледі:



(3)

Тотығу-тотықсызданудың нәтижесінде түзілген титан (IV) иондары катод бетіне қарай диффузияланып, онда Ti (III) иондарына дейін тотықсызданады, ал олар қайтадан анод бетіне диффузияланып, 3-реакция негізінде мыс ұнтақтарының түзілуіне қатысады, бұл реакциялар циклді түрде қайталанып тұрады.

Бұл зерттеулердің нәтижелерін қорытындылай айтатын болсақ, ультрадисперсті мыс ұнтақтарын үш түрлі механизм арқылы алуға болатындығы алғаш рет анықталды. Бұл көрсетілген механизмдер арқылы ультрадисперсті (3,0 мкм) және наноөлшемді (10-100 нм) басқа да бірқатар металл ұнтақтарын алуға болатындығы көрсетілді [8, 9].

Көптеген металдардың стационарлы емес токтармен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Зерттеу нәтижелері анодты поляризация кезіндегі ерімейтін кейбір металдардың өндірістік жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризациялау кезінде интенсивті еритінін алғаш рет көрсетті.

Мысалы, титан электродын анодты поляризациялағанда оның бетінде вентильдік қасиеті бар металл оксиді түзіліп, тізбектен біртіндеп ток өтпей қалды, титанның еруі байқалмайды. Ал титан электродтарын айнымалы токпен поляризациялағанда, оның интенсивті еруі іске асады. Бұл құбылысты айнымалы токтың әсерінен катод жартылай периодында оксид қабығының тотықсызданuымен, анод жартылай периодында оның оңай еруімен түсіндіруге болады. Платина, мыс, темір топтарындағы және де басқа жиырмадан аса металдардың айнымалы токпен поляризациялау кезінде электрохимиялық қасиеттері зерттеліп, олардың мардымды ток бойынша шығыммен еритіндігі көрсетілді. Ал потенциалы теріс металдарды қышқылды ортада айнымалы токпен поляризациялау арқылы, ұтымды және үнемді жолдар арқылы, олардың бейорганикалық қосылыстарын синтездеуге болатыны анықталды. Айнымалы токпен коагулянт болып табылатын темір және алюминий қосылыстарын алу технологиясы өндіріске ендіруге дайын [10, 11]. Кейінгі кезде үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған электродтардың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу бағытындағы ғылыми зерттеу жұмыстары ойдағыдай іске асырылуда. Айнымалы токпен поляризациялау арқылы күкірт қышқылы ерітіндісінде ерімейтін, анод қызметін атқаратын қорғасын электродының екі валентті сульфатын түзе еритіндігі көрсетілді. Сипатталған нәтижелерден басқа да осы бағытта бірқатар жаңа зерттеулер жүргізіліп, ғылыми тұрғыдан көңіл тоқтатарлық жаңа нәтижелер алынды.

Солардың кейбірлеріне тоқталайық:

- Күннің жылу энергиясынан және гео-термалды су энергиясынан электр тогын алудың электрохимиялық тәсілдері жасалды. Бұл тәсілдер әртүрлі температураға ие әртүрлі электродтық кеңіс-тіктердің арасында электролитте ауыспалы валентті жүйелердің қатысында электр қоз-ғаушы күштің пайда болуына байланысты электр тогын алуға болатынына негізделген [12];

- ауыспалы валентті иондарды пайдалану немесе өндірістік жиіліктегі айнымалы токты пайдалану нәтижесінде әдеттегі жағдайларда тотықсызданбайтын SeO_4^{2-}, TeO_4^{2-} аниондарын тотықсыздандыру әдістері жасалды [13];

- ток өткізбейтін, диэлектрик болып табылатын элементтерді – селен, күкірт, фосфор және т.б. композициялы электрод дайындау арқылы электрохимиялық жолмен тотықтыруға және тотықсыздандыруға, сонымен қатар олардың әртүрлі қосылыстарын синтездеуге болатыны анықталды [14].

Қорыта айтқанда, электрохимиялық процестерді қолдану арқылы химия, металлургия және экология проблемаларын қарапайым және үнемді етіп шешуге болатыны көрсетілді.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами. Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки» // Известия НАН РК, 2011. № 2. С. 3-23.
2. Баешов А. Решение проблем химии, металлургии и экологии с использованием новых электрохимических методов // Вестник КазНУ им. аль-Фараби, серия хим., 2007. № 2. С. 111-120.
3. Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ (монография), LAMBERT, Academic Publishing, Германия, 2012. - 72 с.
4. А.с. СССР № 1082066. Способ получения порошка меди / Баешов А., Кожаков Б., Букетов Е.

5. Инновационный патент РК № 22992. Способ получения порошка меди / Баешов А., Иванов Н., Баешов А.К. и др; опубл. 2010, бюл. № 9.
6. Инновационный патент РК № 22908. Способ получения порошка меди / Баешов А., Доспаев М. и др.; опубл. 2010, бюл. 9.
7. Инновационный патент РК № 22669. Электрохимический способ получения медного порошка / Баешов А.Б., Даулетбаев А., Баешова А.К. опубл. 2010, бюл. № 7.
8. Инновационный патент РК № 23413. Способ получения ультрадисперсного порошка родия / Баешов А., Гаипов Т., Иванов Н.; опубл. 2010, бюл. № 11.
9. Инновационный патент РК № 27338. Способ получения порошка платины / Баешов А., Гаипов Т., Иванов Н.
10. Инновационный патент РК № 26380. Способ получения сульфата железа / Баешов А., Баешова А.К., Конурбаев А.; опубл. 2012, бюл. № 11.Инновационный патент РК № 27623. Способ получения хлорида алюминия (III) / Баешов А., Сарбаева М., Баешова А.К., Сарбаева Г.; опубл. 2013, бюл. № 11.
12. Патент РК № 24466. Преобразователь тепловой энергии в электрическую / Баешов А., Баешова С.А.; опубл. 2011, бюл. № 8.
13.Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. - Алма-Ата: Наука, 1990. -108 с.
14. Инновационный патент РК № 27623. Электрохимический способ получения полисульфидов щелочных металлов / Баешов А., Конурбаев А. и др. опубл. 2013, бюл. № 11.

ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ ПЕРРЕНАТ - ИОНДАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Кудреева Л.К., Құдайбергенова Н.А., Супиева Ж. А.
Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

Ренийге деген ғылыми және практикалық қызығушылық оның бірқатар әмбебап қасиеттеріне және де заманауи техниканың бірқатар салаларында қолданылуына негізделген: электроникада, аспаптар жасауда, катализде және т.б. Алайда ренийдің жоғарыда аталған техниканың бірқатар салаларында қолданылу аясы кең болғанымен, аз мөлшерде өндірумен шектеледі. Осыған орай қазіргі таңда жаңа шикізат көздерін іздестіру жұмыстары мен ренийді бөліп алу технологиясын жетілдіру - өзекті мәселе болып отыр. Еліміздегі Жезқазған мыс кен орны – Қазақстандағы ренийдің басты кен орны болып саналатыны баршамызға белгілі. «Казахмыс» корпорациясының зауыттарында өнделетін мыс шикізатының құрамында бірге жүретін элементтердің құрамында ренийді мыс балқыту өндірісінің технико – экономикалық көрсеткіштеріне елеулі үлес қосады деп айтуға болады.

Ренийді сулы ерітінділерден электрохимиялық тұндырғанда, жоғары электродты тотықсыздану потенциалы әсерінен оксидті формалар түзіледі және осы потенциалда сутегінің бөлінуі де жүріп, тоқ бойынша шығым да төмен болады. Сонымен қатар, сулы ерітінділерде сирек металдардың ерітінділерден бөлінуі асқын кернеулікпен, электрод бетінде атомның аз қозғалысымен және баяу кристаллизация сатысымен жүреді. Сирек металдардың металдық күйге дейінгі электрохимиялық тотықсыздануы тек сусыз ортада ғана жүруі мүмкін. Осындай орталардың артықшылығына тотығудың төменгі дәрежесіндегі ренийдің (поливалентті элемент ретінде) ионизациялану мүмкіндігі жатады, осылайша энергияның шығындалуы төмендейді, сәйкесінше, процестің өнімділігі артады деген сөз [1].

Рений құрылысына сутегінің ролі [2] жұмыстарда тереңірек қарастырылған. [3] - жұмыста металдағы оттектің мөлшерін бақылай отырып, температураға тәуелді

түрде рений оксидінің сутекпен тотықсыздануы қарастырылған. Қосынды электродтық реакцияны тежейтін қиындықтар:

$$ReO_4^- + 8H^+ + 7e \rightarrow Re + 4H_2O,$$

авторлар мұны рений анионның құрамына кіреді және ренийдің нөлдік зарядының потенциалы 0,13 В болғандықтан катодтағы адсорбция қолайсыз болып қалады деп есептейді; электродтық реакция көпсатылы тотықсызданумен байланысты, сонымен қатар үрдіс pH өзгерісіне сезімтал болып келеді; перренат және гидроксоний иондарының бірге разрядталуының кинетикалық сипаттамаларын алу үшін жұмыстың авторларымен [4] рений катодында поляризациялық қисықтар түсірілген.

Рений және платина құрамды концентраттарды алу әдісі гидрометаллургиядаға сирек және асыл метал-дардың концентраттарын өзінің ерітіндісінен алуға негізделген [5]. Платинаренийлі катализаторларды өңдеудің белгілі әдісінде платина және рений қосылыстарының концентраттары тұнады, оларды бөлудегі қалдықтарды гидрометаллургиялық өңдеудің шарттары келтірілген. Кемшілігі: ренийді бөліп алу мүмкіндігі төмен.

[6] жұмыста жоғары құрамды рениймен оның құймасының электротұнуының әдісі зерттелінген. Құйманың тұнуы үшін 65 - 98% Re, қалғаны - Ni, Fe, Co. Электролит ретінде 0,1 - 8,0 моль/л перренат-ионы бар ерітінді қолданылады. Электролит температурасы 10 - 80°С; pH 0 - 8. Бұл зерттеулер жоғары температурада жұмыс жасайтын коррозиялық тұрақты қаптамалар алуға мүмкіндік береді.

Платина катодында ренийдің электротұнуы жөнінде Суворова мен оның әріптестері үлкен зерттеулер жүргізген [7]. Олар сулы ерітінділерде электролиз жүргізу арқылы ток бойынша шығымы 10-1 % болатын таза ренийдің бірнеше ондаған грамм мөлшерін алған.

Ренийдің (VII) платина және сынап электродтарында электрохимиялық тотықсыздану процесі [7] жұмыстарда бірінші рет зерттелініп, платина катодында 99,8 % шығыммен тұнба түзілуі арқылы процесс жетілдірілген.

[8] жұмыста ренийдің ток бойынша шығымы H_2SO_4 25-100г/л қосқанда көбейеді деп есептелінген. Бұдан басқа, $(NH_4)_2SO_4$ қосқанда электродтық процесті жеңілдетеді, ол катодтық пассивтену қатысында электролиттің буферлі құрамы мен рений иондарының разрядын жақсартқан.

Күкірт қышқылының ерітіндісінде сынап катодында [9-12] жұмыстың авторлары электролиз кезінде тотығу дәрежесі +4,2 болатын Re(VI)-ның қызғылт - көгілдір өнімдерінің жиналғанын байқаған. Платина катодында электролизді ұзақ жүргізгенде ерітіндіде мына реакция бойынша қою қоңыр түсті ReO_2 түзілген:

$$Re(VI) \rightarrow Re(IV) + Re(VII).$$

[13, 14] жұмыста вольтамперлік қисықтар түсіру әдісімен 0,04 М HNO_3 қышқылды фон ерітінділерінде перренат-иондарының электрохимиялық тотықсыздануы зерттелінген.

Қалайы электродында перренат ионының тотықсыздану механизмін зерттегенде көптеген нәтижелер -1,1В электрод бетінде сары-қара түсті тұнба пайда болатыны және перренат концентрациясы өскен сайын оған пропорционалды түрде толқын ұзындығы өсетіні байқалған. Перренат иондарының тотықсыздануы кезінде жүретін реакция:

$$ReO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow ReO_2 + 4OH^-$$

Перренат ионының тотықсыздану толқыны концентрациясы 0,3 – 1 н сілтіде айқын көрінген. Сонымен қатар, [15] жұмыста шунгит электродында қышқылды (0,04 М HNO_3) электролиттерде перренат-иондардың электрохимиялық күйі зерттелінген.

Тұнбаның электрототығуы кезінде анодты вольтамперлік қисықтарда екі анодты шыңның потенциалдарын: $E_{па1}$ = + 0.1 В және $E_{па2}$ =+0.35 В құрайды [15]. Сонымен қатар, 0,04 М HNO_3 фонда, 45 мВ/с потенциал берілу жылдамдығында, 0,5 мг/ мл аммоний перренат ерітіндісінде, рений диоксиді тұнбасының электртотығуындағы бірінші анодтық пиктің электролиз потенциалына тәуелділігі қисығы алынған. [16] жұмыста шунгит электро-

дында азотқышқылды ерітінділерде перренат-иондардың электрохимиялық тотықсыздану нәтижесінде рений диоксиді түзілетіні анықталған.

Соңғы жылдары апротонды еріткіштер зерттеушілердің үлкен қызығушылығын тудырып отыр [17-22]. Мұндай еріткіштерді қолдану сулы ерітінділерде тұрақсыз көптеген заттардың электрохимиялық күйін және сутектің бөліну реакциясының бәсекелестігінен сулы ерітінділерде жүзеге асатын қиын процестерді зерттеуге мүмкіндік береді. Металдық ренийді электролиздік жолмен алудағы айтарлықтай қиындықтардың бірі – осы металлдағы сутектің аса кернеуі өте аз және тоқтың негізгі бөлігі сутектің бөлінуіне жұмсалуы болып табылады. Осы мәселенің қазіргі кездегі тиімді, әрі дұрыс шешімі - сусыз электролит ерітінділерін, әсіресе органикалық апротонды еріткіштерді қолданумен байланысты [17] .

Перренат иондарының сусыз ДМСО-да электрохимиялық тотықсызданууы [18-21] жұмыстарында тереңірек зерттелінген. Платина электродында ДМСО-тің электртотығуы оттектің адсорбция потенциалында басталады [17], ал осы уақытта электртотықсыздану жоғары катодтық потенциалда (-2,5 В) жүреді.

Потенциал берілу жылдамдығының артуымен тоқтың артуын, потенциалдың жоғарылауын байқауға болады. Дәл сондай заңдылық 0,3 н перренат ерітіндісінде де байқалған (10, 20, 50, 100 мВ/с). Себебі ренийдің поляризациялық қисықтарын тез түсіргенде, тұрақты қабыршақ түзіліп үлгермей, ренийдің аралық төмен оксидерін түзуі мүмкін [18]. Сонымен қатар, бірнеше толқындардың болуы электрод бетінде диметилсульфксидтің тотықсызданған өнімдері түзілуі мүмкін:

$$(CH_3)_2SO + e^- \rightarrow (CH_3)_2SO^- \rightarrow CH_3SO^- + CH_3^{\cdot}$$

Полимерлі қабыршақ радикалды механизіммен полимерлену арқылы түзілуі мүмкін, ал анион әрі қарай ыдырауы мүмкін:

$$nCH_3SO^- \rightarrow -(SO)n^- + nCH_3^{\cdot}$$

Құрамында NH_4Re0_4 - 0,2 – 2 (моль/л); қалғаны ДМСО болатын электролит ретінде сусыз ДМСО қолданып, катодтық тотықсыздану жолымен ренийдің электротұнуы зерттелінген [19]. Катодтық тотықсыздану бөлме температурасында және тоқ тығыздығы 14-16 А/дм^2 жүргізілген 0.1 н перренат иондарының диметилсульфоксид ерітіндісінде жұмысшы электродтардың бетін поляризациядан кейін электронды – микроскоптық зерттеуі мен беттік қабыршақтың рентгенспектрлік анализі жасалынған. Электродтың катодты поляризациясы нәтижесінде түзілген қабыршақ құрамы және құрылысы бойынша әртекті құрылымға ие екені анықталған [20].

[21] жұмыста электрохимиялық реакция жылдамдығының ең баяу сатысы оксидті қабыршақ арқылы зарядтардың тасымалдануы болатыны және сусыз ортада ренийді бөліп алу мүмкіндігі көрсетілген.

Сонымен, әдебиеттерді шолу нәтижесінде перренат иондарының сулы және сусыз ерітінділерде электрхимиялық тотықсызданууы - өте күрделі, сондай-ақ аяғына дейін зерттелмеген, әлі де зерттеушілердің қызығушылығын тудыратын, әртүрлі факторларға тәуелді электрхимиялық процесс болып табылатыны анықталды.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Кудреева Л.К., Супиева Ж.А., Құдайбергенова Н.А.. Ренийдің электрохимиялық тотықсызданууына қазіргі заманғы көзқарастар. Республиканскую научно-практическую конференцию «Медицинские и естественные науки: актуальные проблемы теории и практики», посвященную 100-летию Х. Жуматова. Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова 6-7 декабря 2012., стр.264 - 268.
2. Гаврикова А.Е., Ротинян А.Л., Варыпаев В.Н. Закономерности катодного выделения водорода на электролитическом рении из сернокислых и сульфаматных растворов // Электрохимия.-1979. -Т.15, №10. -С.1520.
3. Синякова Г.С., Пурин Б.А., Арш Д.Р. Влияние pH электролита на химический состав осадков, выделяемых при катодном восстановлении ионов рения из сернокислых растворов // Кн.: Рений.-М.: Наука, 1976. - С. 92.

4. Варыпаев В.Н., Гавриков А.Ю. Особенности процесса осаждения электролитического рения // Тезисы докл. конф. по хим. и химической технологии редких и рассеянных элементов.- Ереван, 1981.- С. 354
5. Ильяшевич В.Д., Востриков В.А., Мамонов С.Н. Способ получения концентрата, содержащего рений и платину // предпатент Открытое акцио-нерное общество "Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова" (ОАО "Красцветмет") (RU). - 20.01.2012 . - № 2.
6. Narita Toshio; Hayashi Shigenari; Yoshioka Takayuki; Yakuwa Hiroshi; Soma Michiaki; Fukumoto Tsunehisa Способ электроосаждения рениевых сплавов с высоким содержанием re // предпатент Japan Science & Technology Corp. - 10.03.2008. - (10) 0007.
7. Суворова О.А. Электроосаждение рения в водных растворах: автореф. докт хим. наук: 30.03.62.- М. : МГУ,1962.- 50 с
8. Ваграмян Э. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Химия. 1969.-С.139.
9. Каданер Л.И. Электоосаждение благородных и редких металлов.- М.: ГОСТИНТИ.- 1962.-17 с.
10. Schropshire J.A. Flow coulometru // J. Elektroanal. Chem.-1965.- №2. P.90.
11. Синякова С.И., Демкин А.М., Борисова Л.В. Электролитическое восстановление перрената в сернокислых растворах // Ж. аналит. химии. -1973.-Т.28,№10.-С.1974.
12. Банковский Ю.А., Лобанова Е. О форме нахождения перренат-иона в соляной кислоте // Изв. АН ЛатвССР.-1960.-№1.- С. 97.
13. Lingane JJ. Polarographic Investigation of Rhenium Compounds. I. Reduction of Pherrenate Ion at the Dropping Mercury Elektrode // J. Amer. Chem.Soc. -1942. - Vol.64, №4.-P.1001.
14. Кудреева Л.К., Кулбаева Ж.Н., Супиева Ж., Серикбаев Б.А. Шунгит электродында қышқылды электролиттерде перренат-иондарының электрохимиялық күйі // Вестник КазНУ материалы III международной конференции: Коллоид и поверхности № 3(67). – Алматы. - 2012.-С.135- 138.
15. Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Кудайбергенова Н.А., Супиева Ж. А. Определение рения методом циклической вольтамперометрии // V Международная научно-техническая конференция: Современные методы в теорретической и экспериментальной электрохимии.- Ивановская обл., Россия. - 2013. – С.118.
16. Кудреева Л.К., Серикбаев Б.А., Курбатов А.П., Кулбаева Ж.Н., Супиева Ж. Электрохимическое поведение перрената аммония на коксуйском шунгитом электроде // IV Международная научно-техническая конференция. ПЛЕС.- Ивановская обл., Россия. - 2012. – С.105.
17. Кудреева Л.К., Кулбаева Ж.Н., Супиева Ж., Серикбаев Б.А. Шунгит электродында қышқылды электролиттерде перренат-иондарының электрохимиялық күйі // Вестник КазНУ материалы III международной конференции: Коллоид и поверхности, № 3(67). – Алматы. - 2012. – С.135- 138.
18. Кудреева Л.К., Серикбаев Б.А., Қамысбаев Д.Х., Есбекова С. Модифицированные ионаи переменной валентности электроды на основе шунгита // V Международная научно-техническая конференция Современные методы в теорретической и экспериментальной электрохимии. ПЛЕС.- Ивановская обл., Россия. - 2013. – С.170.
19. Кудреева Л.К., Ибраева Ж.Ш., М.К. Наурызбаев, А.П. Курбатов Апротонды еріткіште перренат иондарының электрохимиялық тотықсызданyы. // Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии (посвещается 100-летию Сокольского). - С. 227.
20. Кудреева Л.К., Кулбаева Ж.Н., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К. Способ электролитического осаждения рения из неводных растворов Инновационный патент РК. – 25.12.2013. - № 12, 27913.
21. Кудреева Л.К., Наурызбаев М.К., Курбатов А.П., Ибраева Ж.Ш. Электрохимическое восстановление перренат ионов в неводных диметилсульфоксидных растворах // 2 – Международная научно - техническая конфе-ренция 21-25 июня: Современные методы в теорретической и экспериментальной электрохимии Плес. - Ивановская обл., Рос-

сия. – 2010. - С. 168
22. Кудреева Л.К., Кулбаева Ж.Н., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Айнамкулова М. Никель төсемесінде сусыз диметилсульфоксид ерітіндісінде перренат иондарының электрохимиялық тотықсыздануы // VII Международный Бекетовский съезд: химии и химической технологии 9-10 декабря. - Алматы. – 2011. - С. 94-96.
23. Кудреева Л.К., Саутбаева А. А., Кулбаева Ж., Дәулетбай А. Диметилсульфоксидтің электрохимиялық тотықсыздануына сусыз ортаның және ерітінді құрамының әсері // Қазақстан – Британ техникалық университеті АСХим студенттер мен жас ғалымдардың бірінші Халықаралық ғылыми – практикалық конференциясы 17-18 наурыз: Молодежь и инновации в области химии. - Алматы. - 2011. - С. 122.

НАНОКАПСУЛАЛЫҚ КОМПЛЕКСТІ ПОЛИСҮТ ҚЫШҚЫЛЫ МЕН АМИКАЦИННЕН (ДӘРІЛІК ЗАТ) АЛУ ЖОЛДАРЫ

Даутова З.С., Тантыбаева Б.С., Таженова Р.А.
С. Аманжолов атындағы ШҚМУ, Өскемен, Қазахстан

XX ғасыр медицинасындағы жетістіктерге қарамастан көптеген ауруларды емдеу кезінде, инфекциялық- ісіну генезі, онкологиялық, жүрек-тамыр жүйесі, өкпе жүйесі және басқа аурулар кезінде медикаменттік емдеу тиімділігі төмен болып қалуда. Наномедицина, диагностика және терапия, сонымен бірге тиімділігі жоғары дәрілердің көбейіп келуі қазіргі жағдайды айтарлықтай өзгерте алады деуге негіз бар. Наномедицина заттары мен қазіргі кезде қолданылатын стандартты терапия заттарының арасында айтарлықтай айырмашылықтар бар. Стандартты терапия физика-химиялық қасиеттері жете зерттелген моносубстанция негізінде шығарылған дәрілік заттарды пайдаланады; айтарлықтай барлық заттар үшін жартылай шығарылу уақыты барлық жағдайда 24 сағаттан кем болады; олардың биосіңірілуі мен биожетімдігі және қолдану қауіпсіздігі әлемдік стандарттарға сай бейімделген бірыңғай нұсқауларға сәйкестендіріліп сыналған. Наномедицина заттарының, соның ішінде антибактериялық субстанцияның мөлшерлеп шығарылуымен әсері ұзартылған заттардың, жартылай шығарылу уақыты 24 сағаттан едәуір артық болып келеді және өндіріс процессіне байланысты әр түрлі болады, ал мұндай заттардың биосіңірілуі мен биожетімдігі және қолдану қауіпсіздігі айтарлықтай зерттелмеген. Нанобөлшектер мен наноматериалдар заттың біртекті фаза немесе макроскопиялық дисперсиялар түріндегі қасиеттерінен жиі мүлдем өзгеше болатын физикалық, химиялық қасиеттерге және биологиялық әсерге ие болады. Наноөлшемді күйде зат-тардың әрекет етуінің физика-химиялық ерекшеліктер қатарын ажыратуға болады [1].

Соңғы жылдары шығарылған полимерлі тасымалдығыштар негізіндегі әсері бағытталған дәрілік антибактериялық заттар (өлшемдері 400 нм және төмен) әртүрлі патологиялық күйлерді фармакологиялық түзету тиімділігін айтарлықтай өзгерте алатын қасиеттер көрсетуде. Мұндай өлшемді нанобөлшектер гемаэнцефалитті кедергіден, қан-ретина кедергісінен өтіп, нысана мүшелерге тікелей терапевтиклық әсер тигізе алатыны анықталған.

Дәріні затты жеткізу мәселесі фармакологиялық зерттеулердің басты мақсаттардың бірі екендігі сөзсіз. Бұл, әсіресе, антибиотиктер мен ісікке қарсы терапевтік препараттарды жасап шығаруда өте маңызды.

Бұл мәселенің бір бөлігі дәрілік заттың тасымалдаушысы ретінде нанобөлшектерді қолданған кезде шешіледі. Мұндай жүйелерде полимер – дәрілік зат қатынасы барлық компоненттер өздерінің қасиеттерін сақтай алатын, ал полимерлі тасымалдаушының құрылымын өзгерту компоненттерді орналастырудың әртүрлі әдістері тәрізді фармакологиялық қасиет-

тердің жағымды өзгерістері, мысалы, мембрана өткізгішінің биотаралуы, биотрансформациялануын және фармакодинамикасы мүмкін болатын аймақта өзгеруге қабілетті. Соңғы кезде жаңа ісікке қарсы препараттарды жасау саласындағы зерттеулер ісік жасушаларына бағытталған әсерінен басқа ісіктің пайда болуының алғышарты болатын немесе қатар жүретін ағзаның зақымдануына әсер ететін, яғни ағзаның ісікке қарсы әрекетін жақсартатындай әсерге ие болатын дәрілік заттарды жетілдіруге бағытталған.

Наномедицина саласында кеңінен жұмыс істейтін фармацевтикалық компания-өндірушілердің 50% артығы нанотехнологияларды белсенді дәрілік қосылыстарды мүшелерге және нысаналы-теріге жеткізу жүйесін құрастыру үшін нанотехнологияларды қолданады. Бүгінде бұл препараттар әлемдік наномедицинада ақша айналымының 80% құрайды. Мұндай жүйелер қолданылатын салалардың бірі онкология болып табылады. Жеткізу жүйелерін қолдану дәрілік заттардың ағзаға кері әсерін азайтуға бағытталған [2].

Сонымен, бұл жұмыстың өзектілігі XXI ғасырдың әлемдік даму бағыттары мен талаптарына сәйкес жаңа жоғары пролонгациялық әсерлі дәрілік заттарды жасау мәселелерімен байланысты.

Түберкүлезге қарсы амикацин препаратының полимерлі негіздегі нанобөлшектер түріндегі тасымалдаушыларын алу.

Бүгінгі таңда фармакологиялық химияның дамуындағы негізгі мәселелердің бірі - қазіргі кездегі медицинаның талаптарына (дәрілік заттың мөлшерін оптимизациялау, оның улылығын төмендету, дәріні бақыланған түрде бөліп шығару және дәрілік препараттың әсер ету мерзімін ұзарту) жауап беретін дәрілік препараттардың жаңа түрлерін жасап шығару. Бұл мәселе, әсіресе, ісік ауруларын емдеуде ерекше маңызға ие болады. Қазіргі кезде қатерлі ісікке қарсы белсенділік танытатын әртүрлі дәрілік препараттар белгілі. Алайда олардың улылығының аса жоғары болуы мұндай дәрілердің іс жүзінде кең пайдаланылуына мүмкіндік бермейді. Сондықтан, соңғы кезде жаңа дәрілерді синтездеуден гөрі, қолданылып келе жатқан белгілі дәрілік заттардың улылығын төмендету мәселелеріне көп көңіл бөлінуде.

Дәрілік затты ағзаның белгілі бір ұлпалары мен мүшелеріне оптималды мөлшерде бағытты тасымалдау және оны бақыланған түрде бөліп шығару дәрілік заттың терапевтік әсерін едәуір арттыратыны бұрыннан белгілі. Мұндай мүмкіндіктердің бірі дәрілік затты сәйкес макромолекулалы тасымалдаушыға бекіту (адсорбциялы немесе ковалентті) немесе оларды белгілі бір микроконтейнерге (микрокапсула, жасуша, липосома) енгізу.

Бұл мақсатқа жетуде дәрілік заттардың полимерлі тасымалдаушылары ретінде қолданылатын көптеген жүйелердің ішінде липосомалар, нанобөлшектер және микроэмульсиялар тәрізді коллоидты жүйелердің келешегі зор. Оның ішінде, басқа коллоидты жүйелерге (липосомалар, микроэмульсиялар, т.б.) қарағанда нанобөлшектердің артықшылығы - олардың ағзада тұрақтылығы жоғарырақ [3]. Нанобөлшектер - өлшемдері 1 мкм ге дейін болатын сфера пішінді коллоидты бөлшектер. Олар ішіне енгізілген не ерітілген және/ немесе бетіне адсорбцияланған биологиялы белсенді заты бар макромолекуладан тұрады. Нанобөлшектер, әдетте, табиғи және медициналық мақсатта пайдалануға рұқсат етілген синтетикалық полимерлер негізінде құрылады. Оның ішінде ақуызды, желатинді, полисахаридті, полисүт қышқылды, альбуминді, полиалкилциана-крилатты, полиглутаральдегидті нанобөлшектер едәуір кең тараған түрлері болып табылады. Полимерлер негізіндегі НБ-ді дәрілік заттарды бағытты тасымалдауға пайдалану тиімділігі көптеген еңбектердің нәтижелері дәлелденген.

Дәрілік затты нысана-мүшеге бағытты тасымалдау мәселесі, әсіресе, ісік, туберкулез тәрізді ұзақ уақыт бойы емдеуді қажет ететін ауруларды жазуда ерекше маңызға ие. Осыған байланысты, түберкулезге қарсы дәрілік препараттардың нанобөлшектер түріндегі жаңа үлгілерін жасап шығару мәселесі туындады. Түберкүлезге қарсы дәрілік препараттардың көпшілігінің химиялық құрылысы ақуызды болып табылады, сондықтан, мұндай заттардың жартылай ыдырау уақыты, әдетте, өте қысқа болады. Ал, әсері күшті дәрілік антибиотиктердің бірнешеуін қатар және жо-

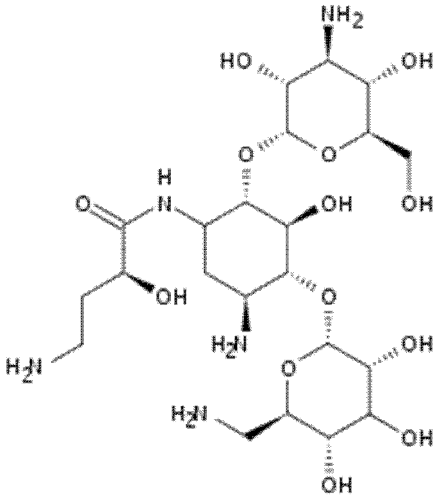
ғары концентрацияда пайдалану дәрілік затқа ағзаның тұрақтылығының пайда болуына әкелуі мүмкін. Осыған байланысты, түберкүлезге қарсы дәрілік препараттардың НБ түріндегі жаңа дәрілік формаларын жасап шығару мәселесі туындады. Белгілі өлшемдегі НБ ауру жасушаларды тауып, сау ұлпаларды зақымдамай, тек ауру-нысанаға әсер етуге қабілетті [4].

Қазіргі кезде полимерлі наноқұрылымдарды жасап шығару үшін ғалымдар суда ерімейтін мономерлерді (стирол, метилметакрилат және т.б.) де, акриламид, винилпирролидон, акрилді қатардағы гидрофильді қышқылдарды және т.б. қосылыстарды да пайдаланады. Бұл мақсатта суда ерігіш мономерлердің шектеулі қолданылуы эмульсиялы полимерлену кезінде органикалық еріткіштің көп мөлшерде шығындалуымен байланысты. Сонымен қатар, бұл жағдайда оларды физиологиялық орталарда тұрақтандыру қиынға түседі. Оның үстіне, медицинада қолданылуға рұқсат етілген және ағзаға усыз заттарға дейін ыдырауға қабілетті, биоүйлесімді және дәрілік затты байланыстыра алатын мономерлердің саны шектеулі.

Осы мақсатқа жету үшін ағзанысанаға ББЗ тасымалдаудың оптималды жағдайларын қамтамасыз ететін келесі технологиялық әдістемелер қолданылды – берілген жылдамдықта биодеградацияға бейім, дәрі-полимер комплексінен тұратын биодеградацияланған тасымалдау жүйесін қолдану болып табылады.

Зерттеу жұмыста дәрілік зат ретінде түберкүлезге қарсы препарат амикацин қолданылды. Амикацин түберкүлез ауруын емдеу үшін кең қолданыс тапқан аминогликозид класына жататын антибиотиктердің бірі болып табылады. Антибиотиктерді полимерлермен байланыстыра қолданудың себебі, соңғы жылдары антибиотиктердің әсеріне тұрақты бактериялардың штаммдары пайда болып, кең таралуына байланысты [5].

Нысана жасушаға дәрілік препаратты тасымалдаушы ретінде пайдаланатын бөлшектердің полимерлі негізін таңдау дәрілік препараттың құрамы және құрылысымен анықталады.



1 Сурет - Амикациннің химиялық құрылымдық формуласы

Полимерлер мен амикацин молекулаларында гидроксил, карбоксил және амин топтарының болуы сутекті, донорлы-акцепторлы, диполь-дипольды әрекеттесулердің түзілуіне түрткі болады және НБ түріндегі дәрілік препараттардың жаңа формаларын алуға үміттенуге мүмкіндік береді.

Бұл жұмыста амикациннің тиімділігін арттыру және терапевтік мөлшерін азайту үшін табиғи полимер – полисүт қышқылы негізіндегі жаңа жүйе құру бағытында зерттеулер жүргізілген. Амикацин әртүрлі бактериялы инфекцияларды жоюда қолданылатын аминогликозидті препарат, оның зиянды әсері туберкулезге қарсы басқа да дәрілік препараттар тәрізді, яғни оның ең күшті зиянды әсері саңырау болуға

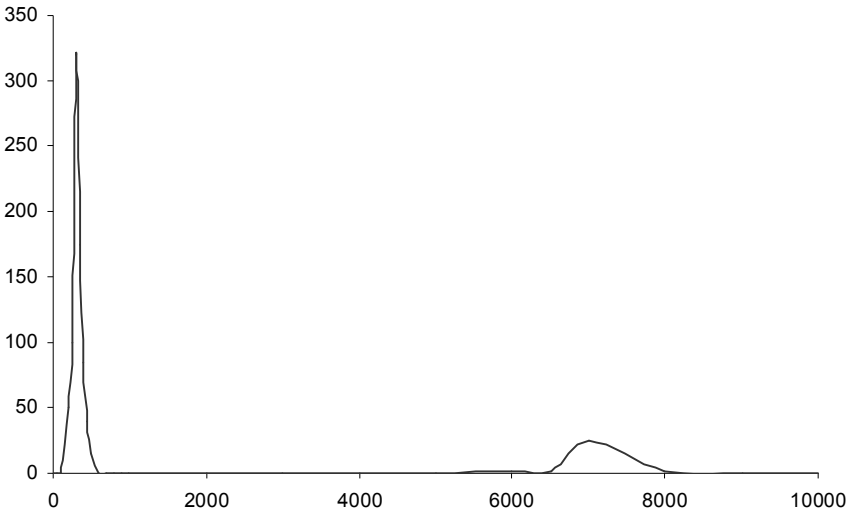
әкелуі мен бүйректі зақымдауы. Осыған байланысты амикациннің полимерлі комплексін алу арқылы оның жағымсыз әсерін төмендету маңызды мәселе.

Полисүтқышқылы лактидті сақинаны ашу сатысы арқылы жүретін поликонденсация әдісімен алынды. Полимердің молекулалық массасы жанама әдіспен ZetaNANO S90 (Malvern Instruments) қондырғысында анықталды. Полисүтқышқылының осы әдіспен табылған молекулалық массасы 1600 Da шамасында болды [6].

Кептірілген полимердің ұнтақтары сулы-спирт ерітіндісінде еріте отырып, диспергациялау үшін 10 минуттай УД қондырғысында өңделді. Синтезделген полимерлі нанобөлшектердің өлшемі фотонды корреляциялық спектроскопия (ФКС) әдісімен анықталды. ZetaNANO S90 қондырғысында алынған нәтижелер жүйеде бөлшектердің екі тобы бар екендігін көрсетті: Бөлшектердің 1-ші тобы өлшемі шамамен 300 нм, ал 2-ші топ бөлшектердің өлшемінің 6000 нм-ден асатынын көрсетті (ПД = 0,11) (2 сурет).

Сондықтан, тұнбаға түсіп, ерітіндіге өтпеген бөлшектер центрифуганың көмегімен бөлініп алынды да, қайтадан УД-пен өңделді. (MiniSpin plus-14500 eppendorf (Германия)). Нәтижесінде жүйеден ірі бөлшектер толық бөлініп, нанобөлшектердің өлшем бойынша таралу мәні төмендеді (ПД = 0,08).

Сонымен, жұмысымыздың осы сатысында полисүтқышқылының нанобөлшектері синтезделді.



Көлденеңінен – бөлшектердің өлшемі, нм
Тігінен – интенсивтілік
2 сурет - Синтезделген полимерлі нанобөлшектердің фотонды корреляциялық спектроскопия (ФКС) спектрінде өлшем бойынша таралу сипаты

Жұмысымыздың келесі маңызды сатысы – дәрілік затты полимерлі матрицаға енгізу болды. Бұл жағдайда инверсиялы эмульсияны алу арқылы амикацин полисүт қышқылының нанокапсулаларына иммобилизацияланды. Дәрілік заттарды полимерлі тасымалдаушыға тіркеуде оның полимермен байланысу дәрежесін білу маңызды [7]. Дәрілік заттың полимермен байланысу дәрежесін есептеу үшін бұған дейін органикалық химия және полимерлер кафедрасында полимерлердің физика-химиясы лабораториясымен жасап шығарылған кондуктометрлік әдіс қолданылды. Кондуктомерлік әдіс жүйе компоненттерінің меншікті электрөткізгіштіктерінің аддитивтілігіне негізделген және бұл әдіс амикациннің полисүтқышқылымен байла-

нысу дәрежесін тікелей реакциялық ортада анықтауға мүмкіндік береді. Бұл жағдайда платиналы электродты және термостатталатын ұяшығы бар Type OK-102 кондуктометрі пайдаланылды.

Дәрілік заттың байланысу дәрежесі полимерге енгізілген жалпы концентрациясы мен ерітіндіде байланыспаған амикациннің концентрациясының айырмасымен есептелді. Алынған мәліметтерге сәйкес амикациннің полисүт қышқылымен байланысу дәрежесі 21%-ға жуық болды.

Бос және дәрілік затпен иммобилизацияланған полисүт қышқылды нанобөлшектердің физика – химиялық сипаттамалары төмендегі кестеде келтірілген (1 кесте). Алынған нанобөлшектердің шығымы гравиметрлік әдіспен анықталып, 70%-ға жуық болғандығы табылды.

1 кесте. Иммобилизацияланған полисүт қышқылды нанобөлшектердің физика – химиялық сипаттамалары

Физика-химиялық сипаттамалар	Полисүт қышқылы	Амикацинмен байланысқан полисүт қышқылы
Бөлшектердің орташа өлшемі, нм	600	300
Полидисперстілік	0,11	0,8
Молекулалық масса	1600	-
Байланысу дәрежесі, %	-	21

Сонымен, бұл жұмыста түберкулезге қарсы дәрілік препарат амикацинді полисүтқышқылымен байланыстыру жолдары мен мүмкіншіліктері зерттелді. Бұл алынған нәтижелер дәрілік заттың емдік тиімділігін арттыру мүмкіндіктерін зерттеуде кең қолданыс табуы мүмкін.

Мұндай дәрілік формаларды жасап шығаруда наномедицинаның ең маңызды жетістігі жоғары тұрақтылығымен, гидрофильді және гидрофобты субстанцияларды енгізу мүмкіндігімен ерекшеленетін белсенді субстанцияларды мөлшерлеп шығарумен әсері ұзартылған дәрілік заттарды алу болып келеді. Биодеградацияланатын полимерлердегі антибактериялық заттардың маңызды артықшылықтары дәрілердің биожетімдігінің күрт артуы және қабылдау жиілігін азайту мүмкіндігі, зақымданған мүшеге тікелей ену мүмкіндігі (бұл жұқпалы аурулар мен онкологиялық ауруларды емдеуде өте маңызды), ұзақ уақыт бойы әсер ету арқылы қабылдау жиілігін айтарлытай азайту және жағымсыз әсерлердің даму мүмкіндігін төмендету болып келеді [8].

Ретикулоэндотелиалды жүйе (РЭЖ) макрофагтарының өмір сүру жүйелерінің физиологиялық ерекшеліктері макрофагтарды құрамында антибиотиктер болатын нанопрепараттардың бағытталған әсері үшін нысана жасуша ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Дәріні бағытты жеткізу мәселесі фармакологиялық зерттеулердің басты мақсаттардың бірі екендігі сөзсіз. Бұл, әсіресе, антибиотиктер мен ісікке қарсы терапевтік препараттарды жасап шығаруда өте маңызды. Бұл мәселенің бір бөлігі дәрілік заттың тасымалдаушысы ретінде нанобөлшектерді қолданған кезде шешіледі. Мұндай жүйелерде полимер – дәрілік зат қатынасы барлық компоненттер өздерінің қасиеттерін сақтай алатын, ал полимерлі тасымалдаушының құрылымын өзгерту компоненттерді орналастырудың әртүрлі әдістері тәрізді фармакологиялық қасиеттердің жағымды өзгерістері, мысалы, мембрана өткізгішінің биотаралуы, биотрансфармацияланыуын және фармакодинамикасы мүмкін болатын аймақта өзгеруге қабілетті. Полимерлі тасымалдаушыларға фармакокинетиканың белгілі бір типі тән екені белгілі ағзаға едәуір ұзақ уақыт болуы, РӘЖ мүшелерінің жасушаларында жиналуы, биоүйлесімділік және биодеградациялану қабілеттілігі.

Дәрілік препараттың фармакологиялық белсенділігіне әсер ете отырып қосымша заттар дәрілік қосылысты (ДҚ) күшейте немесе әлсіздендіре (белсенділігін төмендету), ағзаға жергілікті немесе жалпы әсерін қамтамасыз ете алады, эффекттің пайда болу жылдамдығын өзгертуге, бағытталып жеткізуді немесе ДЗ қадағаланып

бөлуіне әсер ете алады. «Бұл қосылыстар ДЗ тек терапевтикалық тиімділігіне ғана емес, сонымен қатар өндіру және сақтау барысында дәрілік формалардың (ДФ) тұрақтылығына әсер етеді, ол медициналық, экономикалық жағынанан маңызды, себебі ДФ сақтау мерзімін ұзартады».

Дәрілік терапияда үлкен болашақ полимерлі микротасымалдағыштарды қолдана отырып мүше-нысанаға ДЗ бағытты жеткізумен байланысты. Мысал ретінде қатерлі жаңа өскіндерді, сүйек сынуын және сәйкесінше өкпенің қатерлі ісігін емдеуде қолданылатын иммуномодуляторларды, сүйек талшықтарының өсу факторларын (костная ткань), интерферонды келтіруге болады. Қазіргі уақытта дәрілік әрекеті бар полимерлі материалдардың үлкен мөлшері жасалып сипатталды, олардың кейбіреулері нарыққа шығып, ал кейбіреулері зертханалық және бастапқы медико-биологиялық сынақта тұр.

Клиникалық қолдануды көптеген имплантар, суппозиторлар, тері үстілік терапевтикалық жүйелер, осмостық мининасостар, көз және буккальды дәрілік қабыршақтар, дәрілік контактты линзалар, иммобилизирленген тромболитикалық препараттар, микрокапсулалар, көп қабатты таблеткалар және т.б. тапты. Емдеу полимерлерін медицинада қолдануының маңызды саласы туберкулез емдеуде қолдану. Қазіргі кезде бұл ежелгі ауру қайта адам денсаулығына үлкен қауіп келтіріп тұр.

Түберкулезді емдеу ұзақ уақыт бойы және қайта-қайта түрлі медикоменттердің үлкен мөлшерін енгізуді қажет етеді, ол көбінесе жағымсыз әсерлердің пайда болуымен, оның ішінде ағзаның аллергиялық және уытты реакцияның болуымен қатар жүреді. ДСҰ сарапшыларының туберкулез бойынша материалдарында тиімді, аз уытты, баяу бөлінетін препараттарды жасаудың маңыздылығын көрсеткен [9].

Бұл мәселені шешудің бірден бір жолы полимерлі материалдар негізінде жасалған туберкулезге қарсы препараттарды қолдану». Қазіргі уақытта белгілі туберкулезге қарсы препараттарды иммобилизациясы және модификациясы үшін әртүрлі жасанды және табиғи полимерлер қолдануда. Жоғарымолекулярлық қосылыстар көмегімен ерітінділер, гельдер, таблеткалар, микрокапсулалар түрінде ұзақ туберкулостатистикалық эффектісі бар препараттар жасалды. Оларды алу үшін келесі әдістер қолданылды: полимерге туберкулостатиктерді қоспа, комплекс немес тұз түрінде енгізу; макромолекулаға химиялық ковалентті байланыс арқылы қосылу; молекулаларына қанықпаған топтар енгізілген төменмолекулалы қосылыстардың (со)полимеризациясы; арнайы дәрілік формаларды жасау. Осы әдістер көмегімен пролонгирленген туберкулезге қарсы әрекетке және аз уыттылыққа ие полимерлі препараттар алынды.

Сонымен қорытындылай келесек:

1. Нанобөлшектердің орташа өлшемі 300-400 нм шамасында, бұл полисүтқышқылды бөлшектердің полимерлі тасымалдаушы ретінде пайдалануға жарамды екендігін көрсетеді.

2. Лактидті сақинаның ашылуы арқылы поликонденсация әдісімен синтезделген полисүтқышқылының жанама әдіспен анықталған молекулалық массасы 1600 шамасында болғаны табылды.

3. Дәрілік заттардың полимерлі комплекстерін алуда дәрінің полимерлі тасымалдаушымен байланысуын зерттеу маңызды. Осыған байланысты, түберкулезге қарсы дәрілік препарат амикациннің полисүт қышқылымен байланысу дәрежесі дәрілік заттың концентрациясын тікелей реакциялық ортада анықтауға мүмкіндік беретін кондуктометрлік әдіспен анықталды.

4. Бұл әдіспен табылған амикациннің полисүтқышқылымен байланысу дәрежесі 21% шамасында болды. Бұл айтарлықтай төмен шама болғанымен, полимер мен дәрілік заттың оптималды қатынастары мен концентрацияларын зерттеу арқылы жоғары байланысу дәрежесіне қол жеткізуге болады.

5. Синтезделген полимерлі нанобөлшектердің шығымы гравиметрлік әдісті қолдана отырып табылды. Полисүтқышқылы нанобөлшектерінің шығымы 70 %–ке жуық болды.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Ратнер М., Ратнер Д.. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. Nanotechnology: A Gentle

Introduction to the Next Big Idea. - M.: «Вильямс», 2006. - С. 240-269.
2. Нестеров С.Б. Нанотехнология. Современное состояние и перспективы. «Новые информационные технологии». // Тезисы докладов XII Международной студенческой школы-семинара. - М.: МГИЭМ, 2004. - С.21-22.
3. Артюхов И.В., Кеменов В.Н., Нестеров С.Б. Нанотехнологии, биология и медицина // Материалы 9-й научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника» - М.: МИЭМ, 2009.- С. 248-253.
4. Жоаким К., Плевер Л.. Нанонауки. Невидимая революция. - М.: КоЛибри, 2009. – С.73-101.
5. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. - М.: Химия, 1986, 295 с.
6. Иванов С.Р. Фундаментальные науки и практика. // Материалы Межд. Телеконференции "Проблемы и перспективы современной медицины, биологии и экологии", №4. – Томск. - 2010. - Том 1. – С. 123-128.
7. Междисциплинарный курс лекций «Современные проблемы нанобиотехнологий (Наноразмерные лекарственные средства)». - Биоинженерная кафедра Биологического факультета. - МГУ. 2010.
8. Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік туындылары. - Алматы: Қазақ университеті, 2004. – С.8-11.
9. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием, - Алматы: Комплекс. - 2000. - 212 с.
10. Nanoparticulate Delivery Can Improve Peroral Bioavailability of Cyclosporine and Match Neoral Cmax Sparing the Kidney from Damage. // Journal of Biomedical Nanotechnology. – 2004. –Vol. 6. – P.45-52.

ИМПУЛЬСТІ АНОДТЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

Ибрагимова Г.Н., Баешов А.Б., Қоңырбаев Ә.Е.
«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Қазіргі таңда елімізде көптеген өндіріс орындарынан шыққан ластанған ағызынды суларды тазалау, өзінің оң шешімін таппай келе жатқан проблемалардың бірі. Қолданыста жүрген белгілі әдістердің экономикалық тиімділігі төмен және жанама өнімдердің пайда болуына мүмкіншілік туғызатыны белгілі. Бұл ластанған сулар биосфераға өтіп, флора және фауна әлеміне өзінің кері әсерін тигізіп келді. Осы орайда, ластанған суларды тазалау тәсілдерінің бірі ретінде коагуляция тәсілін қарастырсақ, алюминий қосылыстарын синтездеудің жаңа тәсілі ретінде стационарлы емес токтар қатысында синтезделетін алюминий тұздарының түзілу процестерін қарастыру және технологиялық ерекшеліктерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі.

Химия, металлургия өндірістерінде экология проблемаларын шешуде - электрохимия ғылымы уақыт өте келе біртіндеп жоғары деңгейдегі жетістіктерімен ерекшеленуде.

Электролизді стационарлы емес режимде жүргізу– тиімді, қарапайым және оңай, яғни оларға – симметриялы, реверсивті, импульсті, асимметриялы және де басқа олардың түрлеріндегі айнымалы токтар жатады [1-5].

Импульсті ток – тек анодты немесе тек катодты жартылай периодта жүретін токтардың бір түрі. Мысалы, жиілігі 50 Гц айнымалы ток 1 секундта 50 рет анод жартылай периодында, 50 рет катод жартылай периодында болады. Егер осы айнымалы ток тізбегіне жартылай өткізгішті (диодты) тізбектеп жалғасақ, жиілігі 50 Гц-ке тең импульсті ток алуға болады.

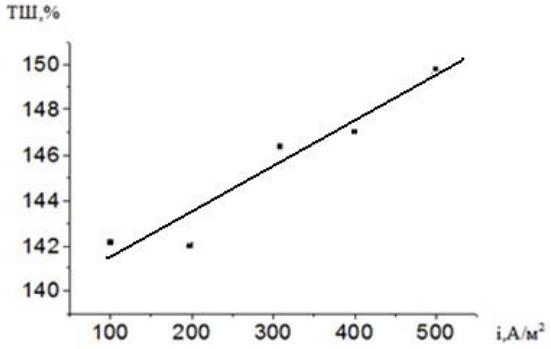
Стационарлы емес токтардың бейорганикалық заттарды синтездеудегі мүм-

кіндіктері [6-9] жұмыстарда көрсетілген.

Біздің ғылыми зерттеу жұмысымызда алюминий электродтарын жиілігі 50 Гц импульсті анодты тоқпен поляризациялау кезіндегі, тұз қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттелді. Алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы (ТШ) үш электронды реакция бойынша есептелінді:

$$Al^0 - 3e = Al^{3+} \quad (1)$$

Алдымен, алюминий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде анодты импульсті тоқпен поляризациялау кезінде, оның еруінің ток бойынша еру шығымына, электродтағы тоқ тығыздығының әсері қарастырылды (1-сурет). Мұнда тоқ тығыздығын 500 дейін жоғарылатқанда алюминий еруінің ТШ өсетіндігі көрсетілген.

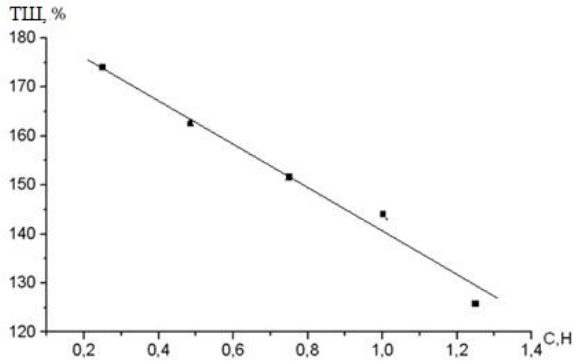


C(HCl) - 1M; τ = 0,5 сағ; t = 25 ºC;

1- сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде еруінің тоқ бойынша шығымына электродтағы тоқ тығыздығының әсері

Тоқ бойынша шығымның жоғарылауын, металдық оксид қабаттың импульсті ток әсерінен еру жылдамдығының артуымен және химиялық еру реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.

Анодты импульсты тоқпен поляризацияланған алюминий электродының электрохимиялық еруіне тұз қышқыл концентрацияларының әсері 400 А/м^2 тоқ тығыздығында 0,25М –2М қышқыл концентрациялары аралығында зерттелді (2-сурет). Ізденіс нәтижелері көрсеткендей және біздің алдынғы жүргізген өндірістік жиіліктегі айнымалы тоқпен поляризацияланған зерттеу жұмыстары бойынша қышқыл концентрациясын 0,25М-1,5М жоғарылатқанда тоқ шығымының 174%-дан 125,8%-ға дейін түзу сызықты төмендеуіне алып келді. Оксидтік қабаттың еру теориясына сәйкес алюминий оксидінің еруінде гидроксил иондары қатысады және қышқыл концентрациясының жоғарылауымен ерудің гидроксильді механизмі тежеледі, яғни бұл еру жылдамдығының төмендеуіне алып келеді:

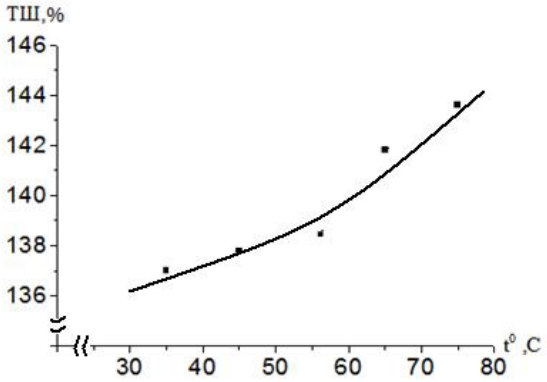


i = 400 А/м^2; τ = 0,5 сағ; t = 25 ºC;

2- сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері

Келесі тәжірибелерде анодты импульстық тоқпен поляризациялау кезіндегі алюминий еруінің тоқ бойынша шығымына температураның әсері зерттелінді (3-сурет). Анодты импульсті тоқпен поляризациялау барысында электролит температурасын 75°С дейін жоғарылатқанда, алюминий электродының еруінің тоқ бойынша шығымы 144%-ға дейін өсетіндігін көрсетті. Бұл құбылысты жоғары температураларда алюминийдің электрохимиялық еруімен қатар химиялық еруі жылдамдығының артуымен түсіндіруге болады:

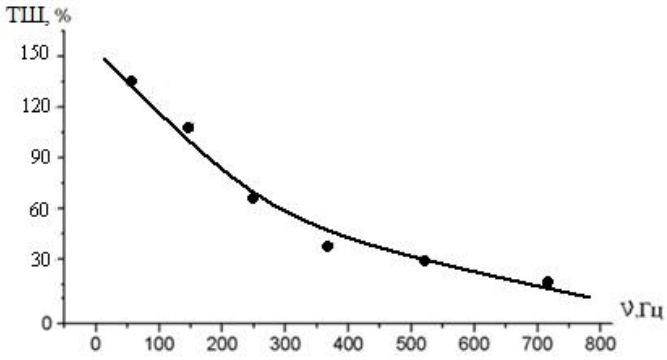
$$2Al + 6HCI = 2AlCI_3 + 3H_2\uparrow \qquad (2)$$



C(HCI) - 1M; τ = 0,5 сағ; i = 300 А/м^2;

3- сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризациялау кезіндегі алюминий электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымына температураның әсері

Сонымен қатар, айнымалы тоқ импульсі жиілігінің алюминий электродының электрохимиялық еру ерекшілігіне әсері зерттелінді (4-сурет). Айнымалы тоқ жиілігін 50 Гц-тен 1000 Гц аралығында өзгерткенді, тоқ жиілігі жоғарылаған сайын алюминий еруінің тоқ шығымы төмендеді және 350-500 Гц жиілігіне жеткенде алюминийдің еруі минимальді 10-15%.мәнге жетеді.



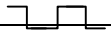
C(HCI) - 1M; τ = 0,5 сағ; i = 300 А/м^2;

4- сурет –Тұз қышқылы ерітіндісінде алюминидің еру тоқ бойынша шығымына айнымалы тоқ жиілігінің әсері

Келесі жұмысымызда алюминий электродының еру процесіне әр түрлі амплитудадағы айнымалы тоқ әсерлері зерттелінді. Зерттеу жұмысы Г6 - 15 і арнайы сигналды генератор қондырғысында жүргізілді. Сонымен қатар, бұл қондырғы үшбұрышты импульсты, тік төртбұрышты амплитудалы, ара тісі тәрізді формалар түріндегі және синусойдалы, бірнеше түрлі формадағы поляризацияланған тоқты гене-

рациялайды. Тәжірибелер электролиз ұзақтығы 30 мин., 1М тұз қышқылында жүргізілді. Алюминий электродының еру ток шығымына ток түрлерінің әсері 1- кестеде көрсетілген.

Кесте 1- Алюминий электроды еруінің ток шығымына тоқ түрлерінің әсері (i = 300 А/м^2, τ = 0,5 сағ., ν = 50 Гц)

№ тәжірибе	Поляризацияланған ток түрі	Тоқ шығымы, %
1	синусойдалы	130
2	тік- төртбұрышты амплитудалы 	60
3	ара тісі тәрізді амплитудалы	50
4	импульсты	120

Сонымен, жүргізілген зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, алынған нәтижелерге сүйене отырып, анодты импульсті тоқта поляризацияланған алюминий электродының тұз қышқылында еру заңдылықтары зерттелді және электролизден кейін алынған ерітіндіні буландырып, синтезделген тұз тұнбасы алынды. Ренгенофазалық анализ алюминийдің хлоридінің түзілетін көрсетті. Бұл қосылыс әлемдік нарықта аса үлкен сұранысқа ие. Олар – су тазалау технологиясында коагулянттар, антиперспирант өндірісінде және мұнай өңдеуде катализаторлар ретінде кең колданылады. Тиімді жағдайда, алюминийді тұз қышқылында айнымалы тоқпен поляризациялағанда, бөлме температурасында максимальді тоқ бойынша шығым 130,5% құрады.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. - М.: Наука, 1973.- 128 с.
2. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. - Киев: Наукова думка, 1989.- 167 с.
3. Винник А.Ф., Бойко А.В., Слюсарская Т.В. Некоторые вопросы теории и практики импульсного электролиза.// Прикл. электрохимия. Теория технологии и защитные свойства гальванических покрытий. Казанский хим. техн. ин - т. – Казань, 1991.- С. 31-35.
4. Марков Л.Е., Образцов С.В. Применение нестационарных методов в электрохимической технологии. - Томск, 1988. - 81с.
5. Van den Bossche B., Deconinek J., Flondor G., Van den Winkel P., Hubin A. Steady-state and pulsed current multi-ion reaction simulations for a thallium electrodeposition process. // 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf.-2002. - P.74.
6. Баешов А.Б. Элекрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. 2011. №2. С. 3-23.
7. Баешов А.Б. Баешова А. К. Электрохимические способы получения неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012, - 7 с с.
8. Сарбаева М.Т., Баешов А.Б., Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $Al(OH)_3$ түзе еруі. // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық Симпозиум материалдары». - Алматы. 2013, 134-б.
9. Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы тоқпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013, С. 176.

TAMARIX HISPIDA-дан ӨСІМДІК СУБСТАНЦИЯСЫН АЛУ ЖӘНЕ САРАПТАУ

Жумаганбетова Ж.М., Абилов Ж.А., Султанова Н.А.
Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Казахстан

Қазақстан табиғи шикізатты және дәрілік препараттарды өндіруге қажетті әр түрлі өсімдіктер флорасына бай болғандықтан, табиғи және емдік заттар емдеу практикасында үлкен орын алады. Сондықтан өсімдік тектес жаңа фармацевтикалық заттарды алу және өндірісте өндіруді ұйымдастыру биоорганикалық және фармацевтикалық ғылымдарда маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Қазақстан флорасында өсімдіктердің әртүрлі тұқымдастарының 6000 – нан астам түрі көрсетілген, оның ішінде 54 түрі эндемикалық болып табылады. Олардың көбісінің құрамы толық зерттелмегендіктен, ғылымда және медицинада шектеулі түрде ғана қолданылады.

Фармацевтикалық өндірістің мұқтаждығын қамтамасыз ету үшін дәрілік өсімдіктердің табиғи популяцияларын қорғаудың және пайдаланудың ерекшеліктерін сақтай отырып тиімді пайдалану керек. Дәрілік өсімдіктердің фармакологиялық әсері оның құрамындағы биологиялық белсенді заттардың болуына байланысты анықталады.

Зерттеу нысаны – Алматы облысында өсетін, гүлдену мезгілінде жиналған *Tamaricaceae* тұқымдасына жататын, жыңғыл *(Tamarix)* текті тікентүкті жыңғыл (*Tamarix hispida*) өсімдігі.

Жұмыс барысында тікентүкті жыңғыл өсімдігінен субстанция алу технологиясы қарастырылды. Ол үшін шикізатты сулы-спирт ерітіндісінде экстракциялай отырып, әр түрлі физико-механикалық шарттарды қолдандық: температура, уақыт, концентрация және шикізат пен еріткіштің қатынасы.

Жыңғыл текті өсімдіктің жер үсті бөлігінен субстанцияны бөлудің тиімді технологиялық сызба-нұсқасы экстрагенттің табиғатына, оның шикізатпен қатынасына, температура, экстракция уақыты және реті, сонымен қатар басқа да параметрлерге байланысты жасалды. Бұл жағдайдағы оңтайландыру параметрін биологиялық белсенді заттар кешенін бөлудің сандық мөлшері атқарды.

Жоғарыда айтылған факторлармен қатар, бастапқы өсімдік шикізатының ұнтақталу дәрежесі де экстракциялаушы кешеннің құрамын анықтайды. Ұсақталу дәрежесі артқан сайын фаза бетімен әрекеттесу артады және бөлшектің орташа радиусы төмендейді. Жоғарыда айтылған тәжірибелік мәліметтер негізінде белгілі болғандай, жыңғыл текті өсімдіктің жер үсті бөлігі үшін оның бөлшектерінің ұсақталуы 3 мм-ден аспауы қажет [1].

Экстрагент табиғаты. Субстанцияны алу технологиясында тиімді экстрагентті таңдау үлкен маңызға ие. Еріткіштерді таңдағанда «ұқсас - ұқсаста ериді» принципі қолданылады. Экстрагент келесі та-лаптарды қанағаттандыруы қажет:

- Әрекеттің таңдамалылығын қамту, яғни өсімдіктен биологиялық белсенді заттар (ББЗ) кешенін максималды бөліп алу және балласты заттардан ажырату;
- Өсімдік шикізатымен жақсы ылғалдану, жасуша қабырғасынан өту үшін десорбциялану қасиетінің болуы;
- ББЗ-мен химиялық әрекеттеспеу және олардың фармакологиялық қасиетін өзгертпеу;
- Арзан, қолжетімді және үнемді болуы.

Жоғарыдағы өлшемдерді қанағаттандыратын және субстанция өндірісінде кеңінен тараған экстрагентке артықшылығы мен кемшіліктері бар тазартылған су немесе этил спиртін жатқызады. Судың артықшылығы ол торлы қабырғалардан жақсы өтеді, қол жетімді, қауіпсіз және фармакологиялық индоферентті. Этил спирті суда нашар еритін дәрілік заттарға жақсы еріткіш болып табылады (мысалы флавоноидтар, алкалоидтар, кумариндер және т.б) [2]. Міне осыған байланысты лайықты еріткіш таңдалды. Зерттелетін өсімдік құрамында органикалық қосылыстардың барлық дерлік кластары бар болғандықтан, негізінде гидрофилді, экономикалық және

экологиялық жағынан мақсатты өкілдері, нақтырақ айтқанда спирт және оның әртүрлі қатынастағы сулы ерітінділері қабылданды. Жүргізілген тәжірибенің нәтижесінде өсімдіктен биологиялық активті заттарды максималды бөлуде ең тиімді еріткіш 70% су-этил спирті екені анықталды.

Еріткіш концентрациясы. Экстрагент ретінде әр түрлі концентрациядағы этил спирті қолданылады. Ол экстракцияланатын шикізаттың қасиетіне байланысты болып келеді. Көптен бері тәжірибелік жұмыстарда екі стандартты спирт концентрациясы қолданылады: 50% және 70% сулы-спирт. Біз тікентүкті жыңғыл өсімдігінен биологиялық белсенді кешенді бөлу мақсатында 70% - ды сулы-этил спиртін қолдандық, нәтижесінде ТН-70 деп аталатын субстанция алынды. Алынған нәтижелер 1 – кестеде көрсетілген. Ал таза спиртпен экстракциялағанда биологиялық белсенді кешен (ББК) шығымы өте аз болды.

Экстракциялау ұзақтығы. Шикізат қабаты арқылы өткен заттың мөлшері процесс ұзақтығына тура пропорционал. Экстракция барысында ерітіндіге тек биологиялық белсенді заттар ғана емес, сонымен қатар балласты заттар да өтеді. Сондықтан процестің аяқталғанын міндетті түрде экстрактивті заттардың қосындысына қарап белгілейді. Көп жағдайда экстракция алғашқы сағаттарда белсенді түрде жүреді, кейін, экстрагенттің жаңа бөлігін қолданғанға қарамастан оның жылдамдығы азаяды және оларды толығымен бөліп алу ұзақ уақыт алады. Сонымен қатар, экстрагент мөлшері көбейген сайын, экстракттағы ББЗ концентрациясы азаяды, сондықтан ол шексіз болуы мүмкін емес. Тұрақты масса, уақыт және бір ретті экстракцияға тиімді еріткіш көлемін анықтау үшін еріткіш көлемі 4-тен 8 есеге дейін артық мөлшерде алынды.

Тәжірибелік мәліметтерден көрініп тұрғандай субстанцияның максималды шығымы өсімдік шикізатымен еріткіштің 1:4 қатынасында алынды.

Осыдан бөлек, басқа да тұрақты параметрлердегі экстракция уақыты зерттелді (масса, көлем, экстракция саны). Уақыт 12 мен 96 сағат аралығында өзгертіліп отырды, сонымен қатар әрбір келесі тәжірибе 1 сағат сайын басталды. 12 сағаттан бастап экстрактивті заттар өсті, бірақ бұл өлшем өсіп 72 және 96 сағаттарда максимумға жетті.

Алынған мәліметтерді ескере отырып, тиімді экстракция уақыты 72 сағат деп таңдалды, себебі, одан ұзақ уақытты экстракцияда балласты заттардың өтуі жүреді.

Температураны өсімдік шикізаты мен ББЗ-дың сипаттамасына қарай таңдау керек. Температура әсерінен диффузия және диализ процестері қарқынды жүреді. Өсімдік материалы ісініп, нәтижесінде торлардың ажырауына алып келеді. Бірақ температураның өсуі әрқашан мақсатты емес, себебі, ыстыққа төзімсіз ББЗ-дың бұзылуына (мысалы, гликозидтер, гидролизденген тері илегіш заттар, алкалоидтар), эфир майлары сияқты кейбір заттардың буланыуына, балласты заттардың өтіп кетуіне алып келуі мүмкін, ол өз кезегінде сүзу және тазалау процестерін қиындатады. Жоғарыдағыларды ескере отырып, экстракция температурасын 20-25^{0}С алынды, себебі ББК-нің әсер етуші заты гидролизденген типті танин, ол жоғары температурада ыдырайды.

Осыдан кейін құрғақ экстракт өндірісіне қажетті шикізатты максималды жүдету үшін баздану саны белгіленді. Экстракция екі рет жүргізілуі керек, себебі тәжірибе нәтижесі көрсеткендей ББЗ кешенінің максималды өтуі екі еселі экстракцияда жүреді.

Сонымен, алынған мәліметтерден көріп тұрғандай құрамында гидролизденген тері илегіш заттары бар ББК-ді бөлу үшін келесі шарттар қолданылады: шикізат-экстрагент қатынасы 1:4 болатындай бөлме температурасында 72 сағат бойы екі еселі 70%-ды сулы-этил спиртпен экстракциялау [3].

1 - кестеде жоғарыда айтылған параметрлермен субстанция алудың тиімді әдістерінің жалпы мәліметтері келтірілген.

1-Кесте − Бөлме температурасында 70% сулы-этил спиртімен экстракциялағанда уақытқа тәуелді субстанция шығымы

Шикізат: реагент қатынасы	Шығым, %				
	12 сағ.	24 сағ.	48 сағ.	72 сағ.	96 сағ.
1:4	4,24	18,65	19,66	19,68	18,92
1:6	5,12	17,62	18,13	19,06	18,12
1:8	6,00	6,23	7,69	7,96	8,98

Жыңғыл өсімдігінен субстанция бөлудің технологиялық сызба-нұсқасы 1 - суретте келтірілген.

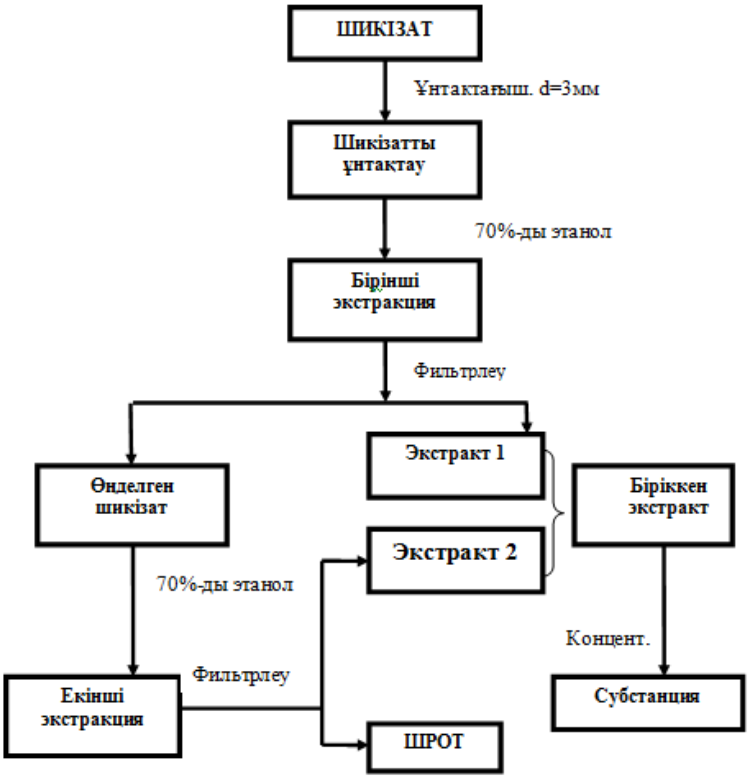
Құрастырылған тиімді технологиялық сызба-нұсқасына сәйкес ары қарай стандарттау жүргізу және олардан жеке компоненттер бөлуге қажетті мөлшерде субстанциялар алынды. Алынған субстанцияның қиындығы ол – 70% сулы-этил спиртпен экстракциялағанда липофильді компоненттердің көптеп өтуі, бұл өз кезегінде концентрация уақытын ұзартады және оның шығымына әсер етеді.

Сонымен, жыңғыл текті өсімдік субстанциясын стандарттау жұмыстары жасалды, сандық және сапалық құрамы анықталды және ары қарай жеке компоненттерді бөлуге және диабетке қарсы белсенділігін тексеруге қажетті мөлшерде көбірек субстанция алынды.

Өсімдік субстанциясы жасалған сызба-нұсқаға сәйкес құрғақ экстракт күйінде алынды. Субстанциялардың сапасы нормативті-техникалық құжаттардың талаптарына сәйкес болуы қажет.

Субстанцияны стандарттау негізгі әсер етуші заттың құрамынан, дәрілік құралдың табиғаты және физико-химиялық қасиетінен тұрады. Алынған субстанциялар үшін келесідей көрсеткіштер анықталды: «Ерігіштік», «Шынайылығы», «Кептіру кезіндегі күлділік», «Жалпы күлділік», «Ауыр металдар», «Микробиологиялық тазалық», «Негізгі әсер етуші заттардың сандық анализі» және т.б.

Тікентүкті жыңғыл өсімдігінен алынған субстанция «Тамариксидин-70» (ТН-70) деп аталды.



1 - Сурет – Жыңғыл текті өсімдіктен субстанция бөлудің технологиялық сызба-нұсқасы

Түсі – қара-қоңыр түсті ұнтақ, тәтті дәмі бар және әлсіз спецификалық иісі бар. Субстанция гигроскопиялық қасиетке ие, сақтау кезінде бірігіп түйіршіктеледі.

Ерігіштік деп әдетте белгілі температура кезінде заттың қаныққан ерітіндісінің концентрациясын атайды. Субстанцияның ерігіштігін әртүрлі еріткіштерді қолдана отырып анықтадық (бензолда, хлороформда, суда, 20%, 50%, 70%, 96%-ды сулы-этанолды спиртте). ТН-70 субстанциясы бензолда, хлороформда және суда ерімейді; 20%, 50% сулы- этил спиртінде аз ериді; 70%, 96%-ды этил спиртінде жақсы ериді .

Субстанцияның идентификациясын заттардың негізгі топтарына арнайы айқындағыштарды қолдана отырып сапалық анализ жүргіздік: 1%-ды темір аммоний квасцының ерітіндісімен қара-көк түске боялады (гидролизденген тері илегіш заттар), концентрлі тұз қышқылындағы магнийді (ұнтақ) қосқанда қызғылт-сарыдан қызыл түске боялады (флавоноидтар).

Заттардың сандық бағасы ҚР МФ Т.1 сәйкес титриметриялық (гидролизденген тері илегіш заттар) және спектрофотометрлік әдістерімен анықталды [4, 5]. 70%-ды сулы-этил спиртінен алынған субстанция құрамындағы тері илегіш заттар – 19%, флавоноидтар – 2 % құрайды.

Сонымен бірге кептіру кезінде массаның жоғалуы, жалпы күлділік, 10% тұз қышқылында күлдің ерімеуі сияқты көрсеткіштері анықталды. Яғни кептіру кезіндегі массаның жоғалуы және 10%-ды тұз қышқылында ерімейтін күлдің мөлшері 1%-ға дейін, ал жалпы күлділігі 22%-ға дейінгі мәндерді құрайды [6]. Алынған нәтижелер ұсынылып отырған өсімдік субстанциясының нормаға сай екенін дәлелдейді.

Атомды-адсорбционды спектроскопия әдісімен субстанциядан ауыр металдар анықталды, олардың мөлшері шектелген мәндерден аспайды. Ал өмірлік маңызы бар макро- және микроэлементтер қажетті мөлшерде бар екені анықталды. Нетижелері 2-кестеде келтірілген.

2-Кесте − Өсімдік субстанциясындағы макро- және микроэлементтердің құрамы

Элементтер	Құрамы, мкг/мл
Натрий	1976,10
Калий	312,055
Кальций	31,5763
Магний	1048,06
Темір	5,0876
Мыс	0,7208
Никель	0,2506
Марганец	1,0349
Цинк	4,2613
Қалайы	0,1329
Кадмий	0,096

Радионуклеидті сараптау нәтижелері радионуклеидтердің құрамы рауалы мөлшерден аспайтынын көрсетеді. ТН-70 үшін Cs-137 7,5 Бк/ кг құрайды, ал Sr -90 – 3.0 Бк/кг аз, олардың өсімдік субстанциясындағы рауалы мөлшері 400 және 200 Бк/кг құрайды.

Микробиологиялық тазалығына тексергенде өмір сүруге бейім бактериялар мен саңырауқұлақтар, сонымен қатар *Escherichia coli, Candida albicans* сияқты кейбір микроағзалардың түрлері анықталды. Олардың стерилденбеген дәрілік заттарда болуына жол берілмейді. Алынған мәліметтерден зерттеліп отырған өсімдік субстанциясы фармакопеялық үлгілер үшін ұсынылған санитарлы-гигиеналық нормаларға жауап беретіні көрініп тұр.

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов. - М., 2004.

2. Чуешов В.И., Зайцев И.О., Шебанова С.Т. Чернов М.Ю. Промышленная технология лекарств. - Х.: НФАУ. 2002. - 560
3. Бозова Г. Н., Сұлтанова Н.А., Әбілов Ж.Ә., Умбетова А.К. *Tamarix* өсімдігінен субстанция алудың әдістерін оптимизациялау // Межд. науч. конф. студентов и молодых ученых «Мир науки». – Алматы, 2012. - 49 б.
4. Государственная фармакопея Республики Казахстан вып 1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. Астана, 2009, - 25 с.
5. Государственная фармакопея. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11 издание. М: Медицина, 1991. – 400 с.
6. Жумаганбетова Ж.М. Тікентүкті жынғыл өсімдігінен субстанция алу әдісін жасау // Межд. науч. конф. студентов и молодых ученых «Мир науки». – Алматы, 2013. – 78 б.

SYNURUS DELTOIDES (AITON) NAKAI ӨСІМДІГІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Ибатаев Ж.А. [1], Сүлеймен Е.М. [1], Искакова Ж.Б. [1], Горовой П.Г. [2]
[1]Қолданбалы химия институты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Астана, Қазақстан
[2]РҒА Қиыр Шығыс бөлімінің Тынық мұхиттық биоорганикалық химия институты, Владивосток, Ресей

Бос радикалдардың адам ағзасына тигізер зияны көп, қазіргі күні оларды немесе олардың әсерін жоятын заттар – антиоксиданттар белгілі. Өсімдіктердің құраушы заттары антиоксиданттық қасиеттер көрсетеді, осы ретте ертеден емдік қасиеттері белгілі заттарды зерттеу, олардан жекелеген белсенді заттарды бөліп алу ғылыми тұрғыдан негізге ие болады. Табиғи антиоксиданттардың ерекшелігі сол олардың улылығы төмен болып, сонымен қатар өзге де пайдалы әсерлері болуы ықтимал [1].

Осылайша бір өсімдікті зерттеу арқылы түрлі дерттерге қарсы ем болуы ықтимал заттарды анықтауға болады. Сондықтан өсімдіктер әлемін зерттеу маңыздылығы әрқашан алдыңғы қатарда болады.

Зерттеу нысаны ретінде Сібірде, Қиыр Шығыста, Оңтүстік Азияда кеңінен таралған, биіктігі 1,5 м-ге дейін жететін, күрделігүлділер тұқымдастығына жататын көпжылдық *Synurus deltoides (сростнохвостник дельтовидный)* – шөптесін өсімдігі алынды. Бұл өсімдік Тибет медицинасында диатез, бөртпе сияқты тері ауруларына қарсы ем ретінде пайдаланылған. *S. deltoides* шөбінің жер үсті бөлігі және экстракті тағамдық қоспа ретінде, биологиялық белсенді қоспа ретінде, никотинсіз шылым қоспасы ретінде кең қолданылады [2-4]. Осылайша *S. deltoides* өсімдігінің әртүрлі бөліктерін зерттеу және іс жүзінде пайдалану бойынша көптеген жұмыстар белгілі. Алайда *S. deltoides* экстрактивті заттары мен эфир майының безгекке қарсы, цитоуыттылық және радикалға қарсы белсенділіктері жайлы мәліметтер кез-деспейді.

Осыған орай біздер 2013 жылдың қыркүйек айында Приморск өлкесінің Шкотовск ауданындағы Новомосква елдімекенінің маңынан *S. deltoides* өсімдігінің жапырақтарын зерттеуге жинап алдық.

Эфир майы Клевенджер құрылғысында екі сағаттық гидродистилляция әдісімен алынды [5].

Өсімдік экстрактісі оның ұсақталған жапырақтарын 1:1 қатынасындағы хлороформ-этанол қоспасында қайнату арқылы алынды. Экстрактілеу үш мәрте жүргізіліп, кейін біріктіріліп, роторлы буландырғышта қою массаға дейін буландырылды.

Безгекке қарсы белсенділік [6] дереккөзде келтірілген әдістеме бойынша жүргізілді. Төмендегі 1 кестеден *S. deltoides* өсімдігінің спирттік экстрактісінің және эфир майының *Plasmodium falciparum* D6 қарапайымдарына қатысты әлсіз белсенділік көрсететіндігін байқауға болады.

Кесте 1. *S. deltoides* эфир майы мен экстрактісінің безгекке қарсы белсенділігі

Үлгі	*P. falciparum* D6 % Inh.
S. deltoides эфир майы	11
S. deltoides экстракті	45

S. deltoides өсімдігі эфир майы мен спирт-хлороформдық экстрактісінің цитоуыттылық белсенділігі анықталды. Сынақ жасанды теңіз суы жағдайындағы *Artemia salina* шаяндары жұмыртқалары көмегімен жүргізілді.

Салыстыру заты ретінде актиномицин Д немесе страуроспин препараттары қолданады. Дернәсілдерді санау фотокамерамен жабдықталған микроскоп көмегімен жүргізілді. Өлім қаупі (Р) төмендегі (1) формула бойынша есептелді:

$$P = (A – N – B) / Z \times 100 \quad (1)$$

мұндағы, А – 24 сағаттан кейінгі өлген дернәсілдердің саны;

N – тәжірибе алдындығы өлі дернәсілдер саны;

В – кері тексеру кезіндегі өлі дернәсілдердің орташа саны;

Z –дернәсілдердің жалпы саны.

Зерттеу нәтижелері төмендегі 2, 3 кестелерде көрсетілген:

Кесте 2. S. *deltoides* эфир майы 10 мг/мл

Қатар зерттеулер	Концентрация, мг/мл		Бақылау кезінде дернәсілдер саны			Үлгідегі дернәсілдер саны	% бақылаудан тірі қалған дернәсілдер саны	% үлгіде тірі қалған дернәсілдер саны	Өлім қауіптілігі, А,%
	тірі	өлі	тірі	өлі	сал болғандар саны				
1	23	3	20	6	0	92	77	15	0
2	25	2	19	7	0				
3	24	2	21	4	0				
Орт.	24	2	20	6	0				

Кесте 3. S. *deltoides* экстракті 10 мг/мл

Қатар зерттеулер	Концентрация, мг/мл		Бақылау кезінде дернәсілдер саны			Үлгідегі дернәсілдер саны	% бақылаудан тірі қалған дернәсілдер саны	% үлгіде тірі қалған дернәсілдер саны	Өлім қауіптілігі, А,%
	тірі	өлі	тірі	өлі	сал болғандар саны				
1	24	1	20	8	0	96	78	18	0
2	25	2	23	3	0				
3	26	1	21	7	0				
Орт.	25	1	21	6	0				

Зерттеулер бұдан өзге 5 және 1 мг/мл концентрацияларда да жүргізіліп, осыған ұқсас нәтижелер алынды. Нәтижесінде *S.deltoides* өсімдігінің эфир майы мен экстрактісінің цитоуыттылық белсенділік көрсетпейтіндігі белгілі болды.

Өсімдіктің хлороформ:спирттік экстракті және эфир майы алынып, олардың радикалға қарсы белсенділіктері зерттелді.

Радикалға қарсы белсенділік 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил радикалын ингибирлеу реакциясы негізінде анықталды. Радикалға қарсы белсенділік (РҚБ) шамаларының мәні төмендегі (2) формула бойынша есептелді:

$$РҚБ\ (\%) = (A_0 – A_t) / A_0 * 100 \quad (2)$$

мұндағы A_0 – бақылау үлгісінің оптикалық ты-ғыздығы;

A_t – жұмыс ерітіндісінің оптикалық тығыздығы.

Ерітінділердің оптикалық тығыздықтары Cary 60 UV Vis құралында 520 нм толқын ұзындығында өлшенді. Өсімдік эфир майы мен экстрактінің радикалға қарсы белсенділігі эталон ретінде алынған бутилгидроксианизол (ВНА) затымен салыстыру арқылы анықталды [7].

Өсімдік эфир майы мен экстрактінің жоғарыда келтірілген (2) формула бойынша есептелген РҚБ шамасы мәндері төмендегі 4-кестеде келтірілген.

Кесте 4. Радикалға қарсы белсенділіктің (%) концентрацияға тәуелділігі

№	Зерттелген заттар	Үлгілердің әртүрлі концентрацияларындағы (мг/мл) радикалға қарсы белсенділіктері (%)				
		0,1	0,25	0,5	0,75	1,0
1	ВНА	80,0	80,7	80,3	80,5	80,7
2	*Synurus deltoides* эфир майы	17,01	9,80	10,80	11,72	8,43
3	*Synurus deltoides* экстракті	66,23	50,61	32,45	30,34	31,10

Осылайша, радикалға қарсы зерттеулер барысында алынған мәліметтерді талдау нәтижесінде келесідей қорытынды жасауға болады:

1) зерттеуге алынған *S.deltoides* өсімдігі эфир майының радикалға қарсы белсенділігі эталондық ВНА затымен салыстырғанда өте төмен болды (4-5 есе);

2) *S.deltoides* экстрактісінің радикалға қарсы белсенділігі айтарлықтай жоғары емес және оның шамасы концентрацияға тәуелді болады. Концентрация 0,1-1,0 мг/мл аралығындағы өзгерісі кезінде белсенділік 66%-дан 30%-ға дейін төмендейді.

Өсімдік шикізатының қауіпсіздігі жайлы мәлімет алу мақсатында оның микроэлемиенттік анализі жүргізілді. Ол үшін *S. deltoides* шикізатының құрғақ күлдеуі жүргізілді, шикізаттың күлділігі 12,5% болды. Күл құрамындағы элементтер мөлшері индукциялық байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиялық спектрометрия әдісімен ICP-AES аспабы көмегімен анықталды. Элементтердің сандық мөлшерлері жайлы мәліметтер келесі 5 кестеде берілген.

Кесте 5. *S. deltoides* жапырағы күлінің элементтік құрамы

№	Элемент	Белгіленуі	Мөлшері (мг/кг)	№	Элемент	Белгіленуі	Мөлшері (мг/кг)
1	Күміс	Ag	<0,1	23	Ниобий	Nb	22,46
2	Алюминий	Al	866	24	Никель	Ni	16,11
3	Күшән	As	<1	25	Фосфор	P	21747
4	Алтын	Au	<100	26	Қорғасын	Pb	7,29
5	Бор	B	32,18	27	Платина	Pt	<10
6	Барий	Ba	1044	28	Сүрме	Sb	<0,1
7	Бериллий	Be	0,56	29	Скандий	Sc	<0,1
8	Висмут	Bi	<0,1	30	Қалайы	Sn	<0,1
9	Кадмий	Cd	1,24	31	Стронций	Sr	1082
10	Церий	Ce	381	32	Тантал	Ta	<0,1
11	Кобальт	Co	3,38	33	Теллур	Te	<0,1
12	Хром	Cr	18,09	34	Торий	Th	<0,1
13	Мыс	Cu	56,26	35	Титан	Ti	87,22
14	Темір	Fe	1041	36	Таллий	Tl	<0,1
15	Галлий	Ga	<0,1	37	Уран	U	<0,05
16	Германий	Ge	<0,1	38	Ванадий	V	48,43
17	Гафний	Hf	4,62	39	Вольфрам	W	<1

18	Индий	In	<0,1	40	Иттрий	Y	2,48
19	Лантан	La	4,88	41	Иттербий	Yb	0,36
20	Литий	Li	108,3	42	Мырыш	Zn	45,07
21	Марганец	Mn	467	43	Цирконий	Zr	12,48
22	Молибден	Mo	3,48				

Алғыс

Зерттеу жұмысы ҚР БҒМ 055 «Іргелі және қолданбалы ғылыми зерттеулер» бюджеттік бағдарламалары гранттары аясында «Қазақстан мен Сібір өсімдіктерін фитохимиялық зерттеу», ««Қазақ даласының жұпары» бренді үлгілерін жасау» тақырыптары бойынша орындалды. Авторлар Миссисипи университетінің (АҚШ) Ш. Хан, Б. Теквани және М. Джакоб сынды ғалымдарына биологиялық белсенділікті зерттеудегі көмектері үшін алғыстарын білдіреді (USDA Agricultural Research Service Specific Cooperative Agreement гранты).

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Юдина Т.П., Цыбулько Е.И., Ершова Т.А., Черевач Е.И., Бабин Ю.В. Антиоксидантная и антирадикальная активность сапонинсодержащего сырья, используемого в производстве растительного эмульгатора // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2 – Б. 77-78
2. Шретер А.И. Лекарственная флора Советского Дальнего Востока. М.: Медицина, 1975. – 328 б.
3. Патент KR 2012108512, Юж.Корея. Processing method of Synurus deltoides / Park, Jeong Ja. - № KR 2011-26470; заявл. 24.03.2011; опубл. 5.10.2012. – С.10
4. Патент US 2004/0094170 A1, США. Nicotine free cigarette substitute / Zeong Ghee Zho, Hyun Hwa Cho. - №US 10/298,517; заявл. 19.11.2002; опубл. 20.05.2004. – С. 3.
5. Государственная Фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье МЗ СССР. 11-е изд. М., 1990. - 400 с.
6. Kikhanova Zh.S., Iskakova Zh.B., Dzhalmakhanbetova R.I., Seilkhanov T.M., Ross S.A., Suleimen E.M. Constituents of *Artemisia austriaca* and their biological activity // Chemistry of Natural Compounds. – 2013. – 49 (5) –P. 967-968.
7. Sawant O., Kadam V.J., Ghosh R. *In vitro* Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of *Adiantum lunulatum* // Journal of Herbal Medicine and Toxicology. - 2009. – No.3(2). - P.39-44.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛИБДАТА АММОНИЯ НА ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Бегдаиров С., Дербисалин М.
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, в рамках проектов: программа: 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность, приоритет: Интеллектуальный потенциал страны, на 2012 -2014 годы, № госрегистрации 0112РК01374».

Современная тенденция в создании электродных материалов заключается в создании многокомпонентных систем. С этой точки зрения, неорганические материалы, содержащие молибден и его соединения и обладающие рядом уникальных свойств, являются весьма перспективными, что стимулирует проведение исследовательских работ в этом направлении. Материалы, содержащие Mo в промежуточных степенях окисления, представляют интерес как эффективные электрокатализаторы ряда практически важных

таких, как окисление монооксида углерода, метанола, восстановление кислорода. Введение соединений Mo(VI) в состав электродных материалов позволяет получить аноды с уникальной селективностью в отношении реакции выделения кислорода в хлоридсодержащих средах [1, 2].

Вместе с тем следует отметить, что электрохимия «тяжелых» d-элементов V-VIII групп периодической системы, таких как Mo, изучена в недостаточной степени. Среди особенностей химического и электрохимического поведения Mo и его соединений можно выделить, по крайней мере, следующие:

1. Наличие большого числа возможных степеней окисления и, соответственно, redox-переходов.

2. Способность соединений молибдена к быстрой и обратимой адсорбции на большинстве известных адсорбентов.

Разнообразие областей применения молибденсодержащих материалов в электрохимии и электрохимической технологии и определяет актуальность проведенных нами исследовании.

Целью работы является изучение возможности получения композиционных материалов, содержащих молибден в различных степенях окисления (от 0 до +6), электрохимическими методами установить потенциалы их окисления и восстановления, в зависимости от различных электрохимических параметров. Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Синтез и исследование свойств аморфного силиката из рисовой шелухи в качестве адсорбента, для электрохимического получения новых композиционных систем с соединениями молибдена.

2. Установить принципиальную возможность адсорбции соединений Mo(VI) в анодной области потенциалов на углерод – и силикатсодержащем материале из рисовой шелухи.

Результаты и их обсуждение

Синтез и исследование свойств различных наноматериалов являются актуальной проблемой благодаря их широкому спектру применения на практике, а также необходимости разработки теоретических основ процессов. Применение рисовой шелухи в качестве носителей микро - и нанодисперсных частиц металлов обусловлено стабилизирующим действием данных материалов [3,4].

Данные ИК спектроскопии продуктов пиролиза рисовой шелухи, полученные на приборе Specord-M80 при температурах 400^0C, 500^0C, и 600^0C в токе аргона показаны на рисунках 1а, 1б, и 1в, соответственно.

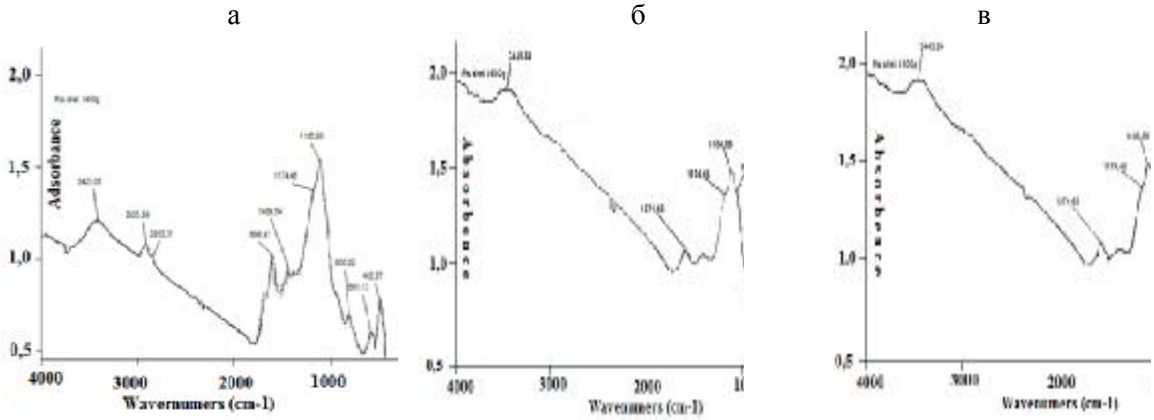


Рисунок 1 – ИК спектры продуктов пиролиза рисовой шелухи

В спектре продукта пиролиза рисовой шелухи, полученного при 400^0C, имеются характерные импульсы сдвоенных полос поголощения, отвечающих за валентные колебания групп Si – O; Si – O – Si – при 1174 и 1106; а ν 2920, 2853; δ1439 $см^{-1}$ – ν-C-H (гр-CH_2); ν OH-3425 $см^{-1}$, ν OH-1596 $см^{-1}$ за свободные OH^- - группы отвечает полоса поглощения 3634-3635 $см^{-1}$, а за связанные водородной связью OH –

группы область поглощения – 3417-3428 $см^{-1}$.

В области 2900-3000 $см^{-1}$ проявляются полосы поглощения колебания метильной группы (CH_3)-группы. При 2600-2900 $см^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения метиленовых групп (CH_2). Особенностями ИК-спектров продуктов пиролиза рисовой шелухи, полученных при температурах 500^0C, и 600^0C, которые показаны на рисунках 1б и 1в, является исчезновение полос валентных колебании при 2600-2900 $см^{-1}$ характерных для метиленовых групп (CH_2).

На рисунке 2 представлено АСМ - изображение поверхности аморфного силиката, полученного термическим восстановительным (H_2) разложением рисовой шелухи при температуре 500^0C, в инертной среде аргона. Из рисунка видно, что SiO_2 имеет пористую структуру, причем поры можно разделить на крупные (глубина 50—60 нм, диаметр 0,7—1,0 мкм) и мелкие (глубина 30—40 нм, диаметр 100—120 нм). Образование пор, вероятно, обусловлено температурным воздействием на органическую часть шелухи, что приводит к образованию аморфной структуры продукта пиролиза. Важно отметить, что крупные поры образуются из-за скопления в одном месте мелких пор, т.е. представляют собой впадины с неравномерной поверхностью дна, глубина которых на 10—20 нм больше, чем глубина мелких пор. На основании этого можно предположить, что основную функциональную нагрузку несут мелкие поры, возможно, именно в них при электроосаждении будет размещаться металл.

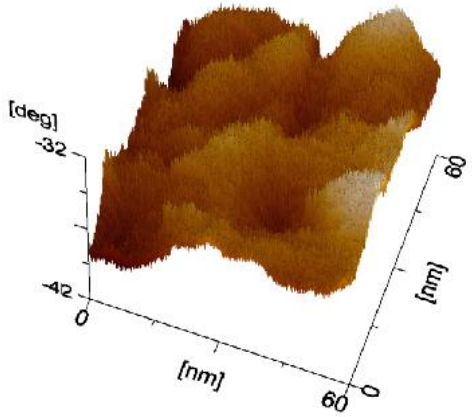


Рисунок 2 - АСМ-изображения поверхности аморфного силиката

Предполагается, что размеры частиц, которые могут осаждаться при модифицировании в матрице будут соизмеримы с размерами её пор (глубина 30 - 40 нм, диаметр 100 -120 нм). Изготовлен композитный электрод на основе рисовой шелухи (ЭРШ), путем модифицирования его ионами Mo (VI).

Методами ИК-спектроскопии, АСМ-микроскопии и РФА исследована структура, состав модифицированных форм композита из рисовой шелухи и оценены размеры частиц (20-40нм). Методами циклической (ЦВА) и дифференциальной (ДВА) вольтамперометрии установлены электрохимические закономерности, свойственные новым (ЭРШ), модифицированным ионами Mo (VI).

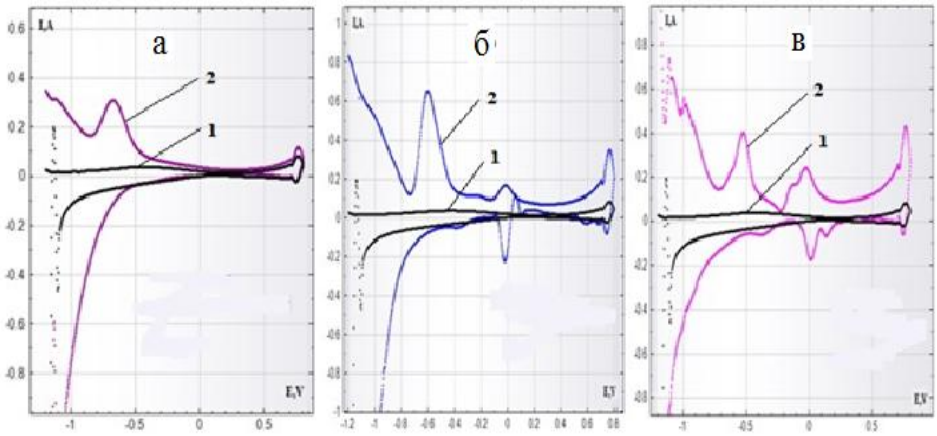
Электрохимические свойства молибдата аммония на композиционном электроде из РШ изучались на фоне 0,2 М Li_2SO_4 при значениях pH = 3.8; 5.8; и 6.4., а также концентрация $(NH_4)_2MoO_4$ и скорости развертки потенциала (300 ÷ 3000 мВ/мин.). Стояла задача выяснения возможности электрохимического синтеза восстановленных форм оксидов молибдена из молибдатов. Известно, что оксидные соединения молибдена применяются в качестве катализаторов различных процессов. Каталитические материалы на основе MoO_3 стабильны, обладают значительной активностью и селективностью в различных процессах, таких как окисление метанола, изомеризация и гидрирование олефинов и других. Оксиды молибдена используются в гетеро-

генном катализе для селективного окисления легких алкенов и алканов кислородом в газовой фазе [5].

Молибдат-ионы могут восстанавливаться до соединений различной степени окисления, поскольку молибден является поливалентным элементом. Соединения молибдена склонны к процессам гидролитической полимеризации, поэтому характер полярограмм зависит от pH раствора (его кислотности) и концентрации молибденсодержащих частиц. Многие исследователи [6-9] считают, что две полярографические волны, встречающиеся при восстановлении Mo (VI) из кислых растворов, отражают образование соединений Mo (V) и Mo (Ш). Но мнения относительно природы третьей и четвертой полярографических волн, иногда наблюдающихся при восстановлении молибдата, расходятся. В некоторых источниках [8, 9] указывается, что третья волна отражает образование Mo (IV).

На рисунке 3 приведены результаты ДВА, полученные на композитном пастовом электроде из РШ. В работе [7] исследовали влияние различных факторов на осаждение оксидов молибдена из раствора, содержащего 20 г/л $(MH_4)_6Mo_70_{24}$. Установлено, что в слабокислых растворах восстановление протекает с образованим осадка полуторного оксида молибдена Mo_20_3. При одних и тех же условиях наибольшое образование оксида молибдена наблюдается при pH=4.

Принимая во внимание адсорбционные возможности РШ, и на основании четких ДВА кривых нами предлагается следующая схема электрохимического восстановления и окисления молибдат ионов на электроде из РШ: катодная ветвь ДВА - 1) $2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$; 2) $MoO_4^{2-} + ne \rightarrow Mo_xO_y$ (MoO^{2+}, MoO^{4+} и др.); анодная ветвь ДВА - 1) $Mo^{+3} - 3e \rightarrow Mo^{+6}$; 2) $Mo^{+4} - e \rightarrow Mo^{+5}$; 3) $Mo^{+5} - e \rightarrow Mo^{+6}$.

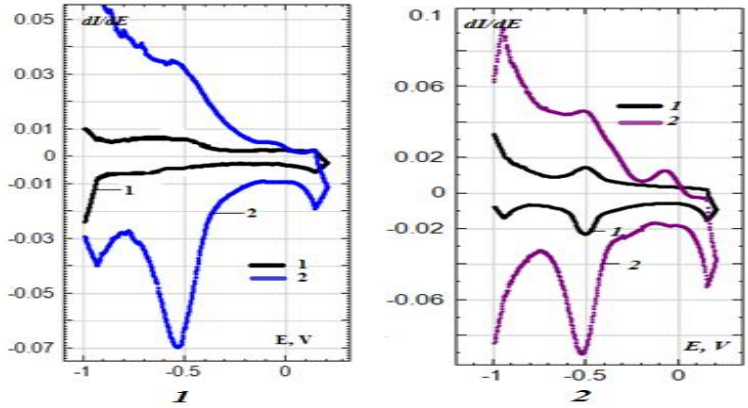


1– Фон: 0.2M Li_2SO_4; 2-Фон + 10^{-3} M MoO_4^{2-}; V=300 мВ/мин.
а) pH=6.4 ə) pH=5.8 б) pH=3.8

Рисунок 3. ДВА кривые композита из РШ при различных значениях pH.

Были поставлены эксперименты, направленные на установление возможности дальнейшей применимости композиционных материалов на основе рисовой шелухи для аналитического определения молибдат-ионов. Для этого рисовая шелуха была пропитана молибдат-ионами, и полученный образец был подвергнут восстановительной обработке в токе водорода. Синтезированный композит был использован в качестве электрода для идентификации молибдат ионов в ацетатной буферной среде. На рисунке 4 приведены сравнительные ДВА зависимости для не модифицированной (4-1) и модифицированной (4-2) молибдатом форм РШ.

Как видно из рис. 4-1, в фоновом растворе отсутствуют *redox*-волны, соответствующие соединениям молибдена.



1– Фон: ацетатный буфер pH=3,8; 2- Ф + 1,1•10^{-2} М MoO_4^{2-}; V=300 мВ/мин

Рисунок 4. ДВА кривые РШ для немодифицированной (1) и модифицированной (2) молибдатом форм

На рис. 4-2 наблюдаются *redox*-волны, соответствующие окислению и восстановлению соединений молибдена. Прибавление в раствор некоторого количества молибдата аммония показывает появления аналитического сигнала в обоих случаях. Заметными являются более четкие кривые для случая (4-2), что указывает на практическую перспективность модифицированных форм РШ для идентификации молибдат-ионов в растворе.

На основании экспериментальных данных была установлена возможность получения новых композиционных материалов на основе рисовой шелухи, которые могут найти применение для анализа молибдат-ионов в воде.

Установлена возможность синтеза электрокатализаторов, путем поверхностного модифицирования продукта пиролитической обработки рисовой шелухи. Например, на таких композитных электродах возможны электрокаталитическое выделение водорода за счет образования поверхностных низших оксидов молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивановская М.И., Гурло А.Ч., Лютынская Е.В., Романовская В.В. // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. № 11. С. 1788.
2. Гурло А.Ч., Ивановская М.И. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 12. С. 1466.
3. Соцкая Н.В., Долгих О.В., Кашкаров В.М., Леньшин А.С., Котлярова Е.А. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5 С. 643-652;
4. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
5. Mendes F. M. T., Weibel D. E., Blum R.-P., Middeke J., Hafemeister M., Niehus H. and Achete C A.. Preparation and characterization of well-ordered MoO films on Cu_3Au(l00)-oxygen substrate (CAOS) // Catalysis today. 2008. V. 133-135. P. 187-191.].
6. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев. Наукова думка.1977.
7. Hull M. N. The electroreduction of hexavalent molybdenum in aqueous solution. //J. Electroanalyt. Chem. 1974 V. 51, № 1. P. 57-73.
8. Schultz F. A., Sawyer D. T. Electrochemical studies of molybdenume thy lenediaminetetraacetic acid complexes. // J. Electroanalyt. Chem. 1968. V. 17, № 1/2. P. 207-226.
9. Inany G. E., Veselinovic D. S. Complex compounds of molybdenum in concentrated sulfuric acid in the presence of quinol. // J. Electroanalyt. Chem. 1971. V. 32, №3. P. 437-444.

АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ ДЛЯ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛУРИЛА

Салькеева Л.К.[1], Рошенталлер Г-Ф.[2], Бакибаев А.А.[3], Хасенова Г.Т.[1], Тайшибекова Е.К. [1], Минаева Е.В.[1], Жортарова А.А.[1], Сугралина Л.М.[1], Сагатов Е.Т.[1], Салькеева А.К. [4]

[1]*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан*

[2]*Якобс университет Бремена, Германия*

[3]*Национальный Томский политехнический университет, Томск, Россия*

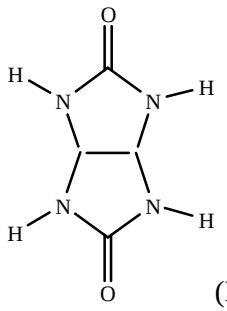
[4]*Карагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан*

Современный технический прогресс невозможен без широкого использования полимерных материалов в различных отраслях промышленности. Существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью. В настоящее время основным приемом эффективного замедления процессов горения является применение таких специальных добавок как антипиренов. Поиск новых антипиренов, обладающих высокой эффективностью огнезащитного действия, а также отсутствием токсичности и отрицательного влияния на свойства материала, является весьма актуальной задачей [1].

На данный момент наиболее широкое распространение из азотсодержащих гетероциклических антипиренов получили производные мочевины [2]. Данные соединения замедляют горение полимеров с образованием объемистых защитных слоев, изолирующих тем самым материал от источника тепла или нагрева. Подобное свойство можно дополнительно повысить добавлением обладающих синергическим действием веществ [3].

Бициклические бисмочевины, к которым относятся гликолурил (I) и его производные, давно привлекают внимание химиков за счет их применения в фармакологии и различных отраслях промышленности.

В качестве объектов исследования были выбраны 2,4,6,8 – тетраазабицикло [3.3.0.] октан–3,7–дион (гликолурил) и его производные, в качестве гетероциклических замедлителей горения. Резины на основе синтетического каучука изопренового и синтетического каучука дивинилового использовались как образцы для исследования на огнестойкость.



(I)

В силу большого разнообразия марок каучуков, ингредиентов и рецептур резиновых смесей прямое перенесение известных данных на определенную рецептуру резины не представляется возможным, и окончательное решение об эффективности определенных замедлителей горения в каждом конкретном случае можно лишь только после проведения эксперимента [4].

В состав исследуемых резиновых смесей вошли следующие компоненты: каучуки, белила цинковые, технический углерод марки П-324, сера, сульфенамид Ц, оксид магния, стеарат цинка, нафтам, диафен, нитрозо-дифениламин. Хлорпарафин-70, трехокись сурьмы, борат цинка,

гидроксид алюминия.

В качестве эталона в данной работе использована рецептура, огнегасящий состав которой представляет: 41 масс.ч ХП-70, 10 масс.ч. трехокиси сурьмы, а также 20 масс.ч. бората цинка и 20 масс.ч. гидроксида алюминия.

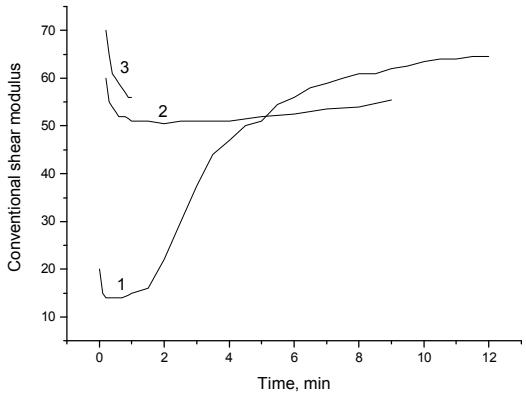


Рисунок 1. Кинетические кривые вулканизации, подвулканизациии вязкости серийной трудногорючей резины

Общее время горения 6 образцов эталонной трудногорючей резины (кольца) составляет 1,0 с (0,6 с -max). Согласно кривой вулканизации, индукционный период вулканизации составляет 9 минут, а оптимум вулканизации равен 38 минутам, а также исходя из кривой подвулканизации время процесса подвулканизации превышает 40 минут, а вязкость равна 57 ед. Муни (рис. 1).

Изготовление исследуемых резиновых смесей проводили на вальцах, вулканизацию образцов - в прессе.

В рецептуре № 1 была использована синергическая смесь антипиренов, огнегасящий состав которой представляет 5 массовых частей гликолурила совместно с 41 масс.ч ХП-70, 10 масс.ч. трехокиси сурьмы, а также 20 масс.ч. бората цинка и 20 масс.ч. гидроксида алюминия. Данные массовые соотношения антипиренов - синергистов, а также исследуемые замедлители горпения будут использованы и в дальнейших рецептурах.

В результате общее время горения для 6 образцов составило: 1,0; 1,0; 0,8; 0,8; 1,0 – 5.6 с (1,0 с –max.) в общем. Также следует отметить положительное влияние данной добавки на упруго-прочностные свойства при растяжении, однако наблюдается незначительное повышение объема потерь при истирании.

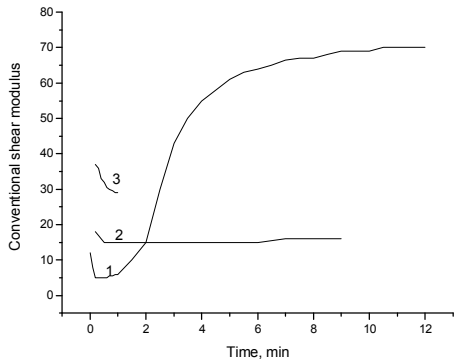
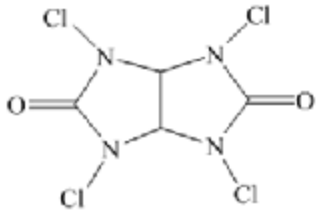


Рисунок 2. Кинетические кривые вулканизации, подвулканизации и вязкости резиновой смеси, созданной согласно рецептуре №1.

Индукционный период вулканизации составляет 8 минут, оптимум вулканизации равен 31 минуте, а также согласно кривой подвулканизации ее время больше 40 минут, значение вязкости составляет 29 ед. Муни (рис. 2). Положительный эффект, наблюдаемый при измерении условной прочности при растяжении, можно объяснить достаточно продолжительным периодом подвулканизации.



(II)

Для снижения горючести термостойких резин на основе этиленпропиленового каучука перспективными антипиренами являются галогенсодержащие производные триазина и гептазина. Тетрахлоргликолурил (II) в данной работе предложен в качестве потенциального азот-, галогенсодержащего замедлителя горения и был введен в 5 массовых частях в рецептуру № 2.

Зафиксированное время гашения пламени: 1,0 с, 0,6 с, 0,8 с, 1,0 с, 0,6с , 0,4 с-4,4 с (1,0 с –max.) в общем. Наблюдается небольшое отклонение от нормы по условной прочности при растяжении.

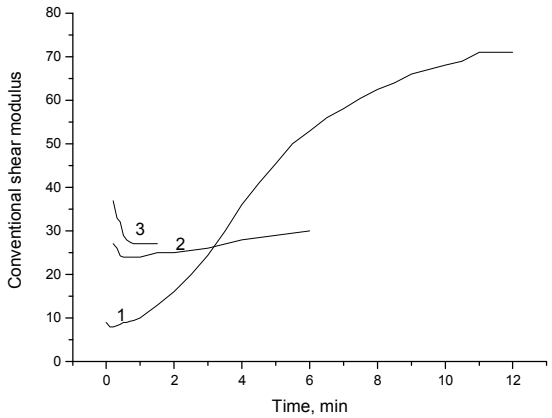


Рисунок 3. Кинетические кривые вулканизации, подвулканизации и вязкости резиновой смеси, созданной согласно рецептуре №2.

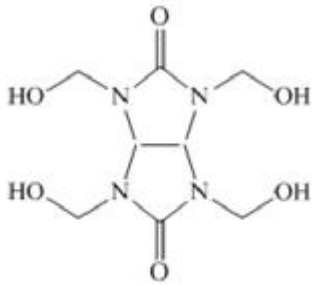
Согласно графику (рис. 3), на котором представлены кинетические вулканизационные кривые, значение оптимума вулканизации составляет 42 минуты, время подвулканизации равно 30 минутам, индукционный период вулканизации составил 7 минут. Исходя из значения оптимума, можно сказать о снижении скорости вулканизации.

В качестве потенциального антипирена было предложено такое производное гликолурила, как тетраметилолгликолурил (III). В настоящее время данное соединение применяется преимущественно как эффективный стабилизатор для природных и синтетических полимерных продуктов.

Возможность применения 2,4,6,8, - тетраметилол - 2,4,6,8, - тетраазабицикло [3.3.0.] октан - 3,7-диона (тетраметилолгликолурила) в качестве огнезащитной добавки обусловлена несколькими причинами.

Из литературных данных известно использование гликолурилформальдегидных смол в качестве огнезащитных добавок при производстве полиуретанов. Следует

отметить то, что в структуре тетраметилолгликолурила содержатся гидроксильные группы, что делает его схожим с полиолами, применяемых в качестве огнезащитных добавок, способных образовывать защитные вспучивающиеся покрытия на поверхности полимерных материалов.



(III)

При проведении испытаний тетра-N-метилолгликолурил был добавлен в состав резиновой смеси в 5 массовых частях совместно с 41 масс.ч ХП-70, 10 масс.ч. трехокиси сурьмы, а также 20 масс.ч. бората цинка и 20 масс.ч. гидроксида алюминия. Зафиксированное время гашения пламени составляет: 0,0с; 0,2с; 0,0с; 0,4с; 0,4с; 0,0 с-1с (0,4 с –max.) в общем. Резина с добавлением тетраметилолгликолурила обладает прекрасной степенью огнезащиты и является практически негорючей. Однако данная добавка недостаточно хорошо расходится в резиновой смеси, что является существенным недостатком, также наблюдается небольшое отклонение от нормы по условной прочности при растяжении.

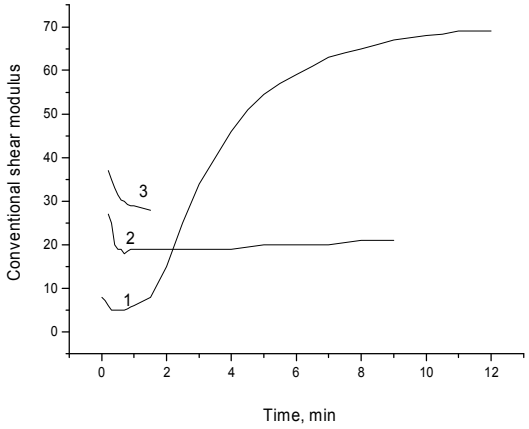


Рисунок 4. Кинетические кривые вулканизации, подвулканизации и вязкости резиновой смеси, созданной согласно рецептуре №3.

Согласно графику (рис. 4), на котором представлены кинетические вулканизационные кривые, значение оптимума вулканизации составляет 35 минут, время подвулканизации превышает 40 минут, индукционный период вулканизации составил 9 минут. Исходя из вулканизационнных параметров, можно судить о достаточной длительности индукционного периода, во время которого сохраняется вязкотекучее состояние, обеспечивающее оформление заготовок без подвулканизации.

Таблица 1. Физико-механические свойства исследуемых на огнестойкость резин

Рецептура	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Потери объема при истирании, $мм^3$	Твердость, ед. по Шору А
норма	≥14,7	≥350	≤200	55-70
эталон	13,5	490	199	71
№1	13,7	540	243	62
№2	13.5	570	263	61
№3	11,5	450	230	65

Таблица 2. Характеристика процесса вулканизации исследуемых резин

Рецептура	Индукционный период, мин	Оптимум, мин	Время подвулк., мин	Вязкость, ед. Муни
эталон	9	38	>40	57
№1	8	31	>40	29
№2	7	42	30	27
№3	9	35	>40	29

Таблица 3. Результаты испытаний на огнестойкость исследуемых резин

Рецептура	Горение(кольца), с
норма	18-5 max
эталон	1,0-0,6 max
№1	5,6-1,0 max
№2	4,4-1,0 max
№3	1,0-0,4 max

Синергическая смесь замедлителей горения, которая включала в себя трехокись сурьмы, хлорпарафин-70, гидроксид алюминия и борат цинка, придает резине на основе синтетического каучука изопренового марки СКИ-3 и синтетического каучука дивинилового негорючесть. Резины, содержащие гликолурил и тетрахлоргликолурил, продемонстрировали сравнительно более низкую степень огнестойкости. Однако, известно, что гликолурил и некоторые и его производные способны замедлять горение химических волокон, то есть отрицательный результат в применении данной синергической смеси для резины не может свидетельствовать об отсутствии антипиреновых свойств. Следует отметить положительное влияние гликолурила на упругопрочностные свойства резин. Введение тетра-N-метилолгликолурила привело к повышению степени огнестойкости даже в сравнении с эталонной практически негорючей резиной. Тем не менее, данная добавка недостаточно хорошо расходится в резиновой смеси.

Исследуемые производные бициклических бисмочевин продемонстрировали в целом удовлетворительные результаты касательно физико-механических параметров резины в целом. Следует отметить отсутствие негативного влияния на вулканизационные параметры. Резина с добавлением тетра-N-метилолгликолурила обладает наилучшей огнестойкостью среди испытанных образцов резина основе СКИ-3 и СКД.

Физико-механические методы исследования образцов резины проводились согласно ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении», ГОСТ 23509-79 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности», ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А». Кинетика вулканизации исследована по реометру «Монсанто» при температурах 151,120 и 100°С согласно ГОСТу 10722-76. Исследо-

вание на огнестойкость образцов резины разных рецептур проводилось согласно ГОСТу 12.1.044-89.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халтуринский Н.А, Рудакова Т.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика. 2008. Т 27. №6. С. 71-82.
2. Day A.I., ArnoldA.P., BlanchR.J. // B. J. Org. Chem. – 2001. - № 66. – P. 8094
3. Zaikov G.E. Low Flammability Polymeric Materials // Polymer News. July. 2005. Vol. 30. №7, Plinbu. - P. 216.
4. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. / Под. ред. В.А. Шершнева СПб.: НОТ 2010. 620 с.

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ПОДАЧИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Жумаканова А.С.[1], Шарифканова Г.Н.[2], Сулейменова М.Ш.[2]
[1]*АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан*
[2]*Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан*

Назначение и условия использования металлсодержащих цеолитов в качестве катализаторов могут быть самыми разнообразными. Поэтому их составы, способы приготовления и активации определяются характером процесса. Активность, селективность и стабильность металлцеолитных катализаторов в значительной степени определяются химическим составом структурой цеолитного компонента, который в ряде случаев обуславливает их уникальные свойства. Каталитические функции металлцеолитных систем зависят от способа приготовления, модифицирования и условий использования; один и тот же катализатор может действовать как моно- или полифункциональный в зависимости от характера реакции и условий эксплуатации.

В многокомпонентных контактах каталитические функции цеолитов и введённых компонентов могут проявляться одновременно. Поэтому хотя свойства металлсодержащих цеолитов могут меняться в зависимости от условий их обработки и использования, видимо, следует различать катализаторы, в которых цеолиты являются «инертными» носителями, и полифункциональные катализаторы, в которых проявляется каталитическая активность цеолитного компонента. Способы активации и модифицирования этих двух типов могут отличаться.

Если цеолиты исполняют роль инертных носителей, основное внимание уделяется влиянию условий обработки на активный компонент катализатора. В частности, металлцеолитные катализаторы гидрирования, дегидрирования, окисления, полученные пропиткой или адсорбцией из газовой фазы, активируют в условиях, обеспечивающих тонкое диспергирование металла. Активность металлцеолитных катализаторов в значительной мере определяется условиями предварительной обработки и восстановления. Влияние вида обработки металлцеолитных систем на их активность зависит от характера реакции и условий использования катализаторов. Обработку полифункциональных цеолитных катализаторов проводят в условиях, обеспечивающих оптимальную активацию всех компонентов. Металлцеолитные контакты, полученные ионным обменом, сначала дегидратируют в токе азота, воздуха или водорода до содержания остаточной воды менее 2%, а затем восстанавливают водородом при атмосферном или повышенном давлении [1, с. 193; 2, с. 923].

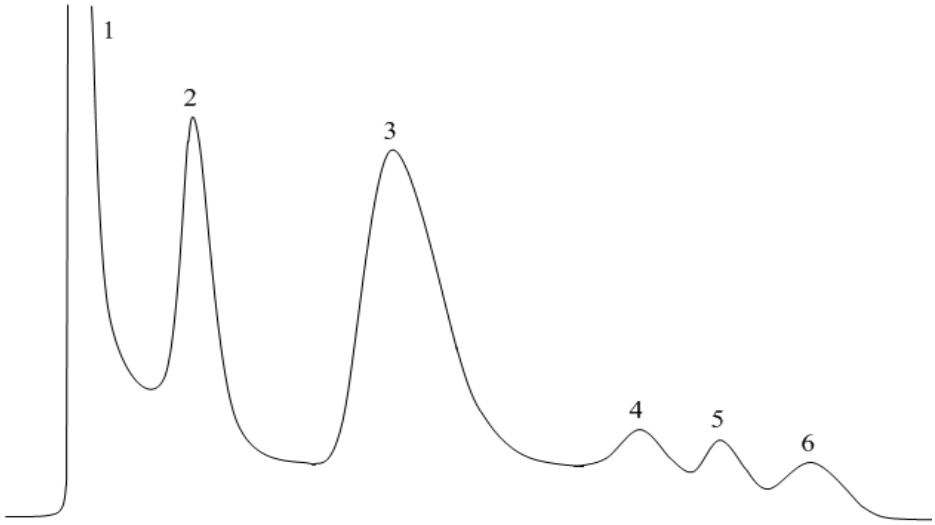
Активацию металлцеолитных катализаторов гидрокрекинга проводят в условиях, близких к применяемым для активации катализаторов изомеризации. Активность и селективность этих катализаторов увеличиваются, если перед восстановлени-

ем их обрабатывают сероводородом. Аналогичные результаты получаются при добавлении к сырью галогенсодержащих соединений, например алкил - и арилхлоридов, перхлоруглеводородов. Металлцеолитные контакты реакций углеводородов проявляют лучшие активность и селективность после обработки их основаниями Льюиса (азот- и фосфорсодержащими соединениями). Обработка аммиаком платиноцеолитного катализатора повышает его активность в процессах ароматизации н-алканов на 40%, а в процессах изомеризации – на 20% [3, с. 426]. Вызывается это, вероятно, модифицированием части активных центров, которые в цеолитных катализаторах, в общем, неоднородны. В связи с этим становится понятным, почему возрастает селективность, а также увеличивается срок службы некоторых катализаторов после их предварительного регулируемого закоксования с целью дезактивации чрезмерно активных центров. Таким образом, вид предварительной обработки металлцеолитных катализаторов существенно влияет на их свойства и в значительной степени определяет условия эксплуатации, обеспечивающие максимальную эффективность катализатора.

Металлцеолитные катализаторы обычно используют в процессах, проводимых под давлением водорода, и при этих условиях они проявляют высокую стабильность. В общем случае стабильность металлцеолитных катализаторов зависит не только от их состава, способа приготовления, активации и модифицирования, но также от природы сырья и условий проведения процесса. Активность большинства катализаторов снижается во времени, чаще всего из-за отложений кокса. Образование кокса на многокомпонентных цеолитных катализаторах вызывается многими причинами, которые детально пока не исследовались. Регенерацию металлцеолитных катализаторов проводят теми же способами, которые используются обычно для других нанесенных металлических катализаторов. Особое внимание при этом необходимо уделять сохранению кристаллической структуры цеолита предотвращению дезактивации катализаторов в результате миграции катионов и агломерации кристаллов металлов, а также чрезмерной дегидратации [4, с. 485; 5, с. 138; 6, с. 172].

Эксперименты проводились на проточной установке для непрерывного алкилирования на стационарном слое катализатора, представляющей собой вертикальный реактор из кварцевого стекла с внутренним диаметром 20 мм, снабженный электропечью. Катализатор помещается в центре реактора и закрепляется с помощью стеклянных выступов внутри реактора и стекловаты. Перед экспериментом цеолитный катализатор активируется потоком воздуха при температуре не ниже 400 С в течение 1 час. Реакционная смесь подается сверху с помощью дозирующего микронасоса. После прохождения через слой катализатора вещество попадает в холодильник, где продукты реакции конденсируются, а затем в приёмник.

В работе использовались катализаторы модифицированного металлами платиной, палладием и родием (Pt¸ Pd и Rh) на основе синтетического цеолита HZSM-5 (диаметр пор - 5,5Å). Исходные вещества и продукты реакции подвергались хроматографическому анализу на хроматографе Chrom-5 (Чехия), ДИП, колонки 2,4 м диаметром 3 мм, наполненные Chromaton NAW (Рисунок 1).



1 – гексан; 2 – бензол; 3 – гексилбензол; 4, 5, 6 – полиалкилбензолы

Рисунок 1 – Порядок выхода продуктов алкилирования бензола гексаном при хроматографическом анализе

Отработаны условия анализа продуктов алкилирования. Химический состав цеолитов определялись по элементному анализу. Приготовленные катализаторы были исследованы физико-химическими методами: электронная микроскопия, измерением механической прочности, методом Бруннауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ), рентгено-фазового анализа.

В качестве алкилируемого вещества использовался бензол, алкилирующего агента - гексан и гептан. Их физические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1– Характеристики исходных веществ

Название	Формула	Плотность, г/см^3 (20 °С)	$T_{кип}$, °С
Бензол	C_6H_6	0,8786	80
Гексан	C_6H_{14}	0,6604	69
Гептан	C_7H_{16}	0,6795	98

Для увеличения активности и селективности катализаторов проведено модифицирование синтетического цеолита HZSM-5 металлами VIII группы -Pt, Pd и Rh, которые имели дополнительную функцию дегидрирования алкана до олефина.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки синтетического цеолита HZSM-5 водными растворами солей модифицирующих элементов т.е. использовались комплексные хлоридные соли и комплексные ацетаты. Содержание металлов выбиралось одинаковым и равным 5%.

Для выбора комплексных солей модифицированные Pd, Rh и Ptцеолитные катализаторы испытаны в процессе алкилирования бензола гексаном и гептаном при 400^{o}С, объемной скорости подачи реакционной смеси 0,86ч$^{-1}$ и отношении бензол:алкан 1:1. Более активными в этой реакции являются катализаторы, приготовленные из хлоридных комплексов родия и платины. На этих катализаторах максимальные конверсии бензола достигали 43%, выходы алкилбензолов - до 15% (15% гексилбензола и 13% гептилбензола).

По конверсии бензола, выходу алкилбензола, селективности по алкилбензолу катализаторы модифицированные металлами восьмой группы, приготовленные из хлоридных комплексов можно расположить в следующий ряд: Rh>Pt>Pd.

Приготовленные деалюминированные цеолитные катализаторы модифицированные металлами, приготовленные из хлоридных комплексов испытаны в процессах алкилирования бензола алканами.

Было изучено влияние объемной

скорости подачи реакционной смеси бензол+алкан на выходы продуктов реакции, селективность по гексил- и гептил бензолу и конверсию бензола на 5% Rh/ HZSM- 5 катализаторе, как показавший в предыдущих исследованиях наилучшее результаты по селективности процесса и выходу алкилбензола. Скорость подачи реакционной смеси бензол+алкан варьировалась от 0,58 до 1,14 $ч^{-1}$. Исследование проводилось при температуре процесса 550˚С и объемном соотношении бензол: алкан в реакционной смеси равным 1:3. Экспериментальные данные представлены в таблице 2,3.

С увеличением скорости подачи реакционной смеси бензол+гексан с 0,58 до 1,14 $ч^{-1}$ наблюдается рост селективности процесса по целевому продукту и выхода алкилбензола, достигая максимального значения(57,1%, 28%) при 0,86 $ч^{-1}$, а затем снижается на 56,3 % и 25,2% при 1,14 $ч^{-1}$ соответственно. Это можно объяснить тем, что при больших скоростях подачи бензол и алкан не успевают прореагировать между собой (таблица 2).

Таблица 2 – Алкилирование бензола гексаном на 5% Rh/ HZSM-5 с изменением объемной скорости подачи реакционной смеси бензол+гексан

$V_{об}$, $ч^{-1}$	Выходы продуктов реакции, %				Конверсия бензола, %	S,% по ГСБ
	Гексил-бензол	Гексен	Дигексил-бензол	другие продукты		
0,58	25,7	10,9	2,7	5,9	45,2	56,8
0,72	26,4	11,7	2,1	6,2	46,3	57,0
0,86	28,0	12,5	1,8	6,7	49,0	57,1
1,00	26,1	11,9	1,6	6,5	46,1	56,6
1,14	25,2	11,5	1,5	6,5	44,7	56,3
Примечания – бензол:гексан = 1:3, $t=550^0$						

Таблица 3 – Алкилирование бензола гептаном на 5% Rh/ HZSM-5 с изменением объемной скорости подачи реакционной смеси бензол+гептан

$V_{об}$, $ч^{-1}$	Выходы продуктов реакции, %				Конверсия бензола, %	S,% по ГПБ
	Гептил-бензол	Гептен	Дигептил-бензол	другие продукты		
0,58	33,7	10,8	2,1	6,9	53,5	62,9
0,72	36,4	11,0	2,1	7,2	56,7	64,1
0,86	39,0	11,1	2,2	7,7	60,0	65,0
1,00	37,1	10,9	1,9	7,2	57,1	64,9
1,14	35,2	10,5	1,8	6,9	54,4	64,7
Примечания – бензол:гептан = 1:3, $t=550^0$						

Увеличение конверсии бензола проходит за счет побочных продуктов, образование продуктов тем больше, чем больше время прохождения в реакционной среде реагирующих веществ и соответственное чем ниже скорость подачи реагирующих веществ. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании бензола гептаном, но отличается значительным увеличением выходов продуктов (таблица 3).

Это объясняется тем фактором, что при изучении адсорбции [7, с. 1956], различной химической природы на цеолите типа HZSM и Y наблюдалась определенная зависимость между количеством вещества, сорбированным цеолитом, и объемом молекул адсорбата, на кривой, изображающей эту зависимость, в области н-гептана присутствует максимум, наличие которого было приписано пространственным затруднением, препятствующим диффузии в поры цеолита молекул большей длины, чем цепочки из семи атомов углерода.

Увеличение выходов продуктов при алкилировании гептана объясняется тем, что гептан легче адсорбируется, чем гексан. Поэтому на цеолите Y, у которого диаметр пор больше, образуется диалкил-

продукты. Таким образом, оптимальные объемной скорости подачи реакционные смеси бензол+алкан является – 0,86 $ч^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Последние достижения в использовании цеолитов в катализе / Ж. Кинетика и катализ. – 1985. – Т.27. № 4. – С. 192-199.
2. Ламберов А.А., Егорова С.Р., Лиакумович А.Г. Влияние способа декатионирования на текстурные свойства высококремнистого цеолита ZSM-5 / Ж. Кинетика и катализ, 2002, Т.43, №6, с. 920-927.
3. Клячко А.Л. Синтетические цеолиты. – М.: Наука. – 1988. – с. 426.
4. Чупкин Г.Д., Смирнов Б.В. Структура цеолитов с поливалентными катионами и причина их стабильности. / Ж. Структурная химия. – 1978. – Т. 19, №3. – с. 480-487.
5. Слинкин А.А., Клячко А.Л., Брагина Г.О., Ниссембаум В.Д., Капустин В.И., Кучеров А.В., Карагулян Л.И., Александрова И.Л. Текстура электроноакцепторные, кислотно-основные и каталитические свойства модифицированных цеолитов типа ZSM-5. Гидрофобность исходных цеолитов и влияние на нее модифицирования внешней поверхности тетраэтогсисиланом / Ж. Кинетика и катализ. – 1993. - Т. 34, №1. – С. 136-140.
6. Кустов Л.М., Кондратьев Д.А., Красиева Т.Б. Влияние модифицирующих добавок оксидов металлов на каталитические свойства высококремниестых цеолитов типа пентасила в превращениях олефинов $C_3 – C_4$ / Ж. Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30, №1. – С. 169-176.
7. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила / Ж. Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – Вып. 12. – С. 1921- 1973.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНА В ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Аубакирова Р.А.[1], Троеглазова А.В.[1], Маслов В.В.[2]
[1] *Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан*
[2] *Усть-Каменогорский металлургический комплекс ТОО «Казцинк», Усть-Каменогорск, Казахстан*

Качество продукции, выпускаемой металлургическими предприятиями, определяется, во многом, результатами химического анализа как металлов и сплавов, так и вспомогательного сырья. Современные методики анализа должны обеспечивать относительно быстрое и экономичное определение нормируемых компонентов с высокой воспроизводимостью и правильностью.

До настоящего времени в лабораториях металлургических предприятий для анализа сырья и материалов применяли преимущественно гравиметрические, титриметрические и спектрофотометрические методы [1, с. 35-46; 2, с. 165-198], характеризующиеся невысокой селективностью, значительной продолжительностью и трудоемкостью, требующие использования больших объемов реагентов и индивидуальных приемов пробоподготовки с целью определении отдельных элементов. Во многих случаях необходимо предварительное выделение аналита, отделение или маскирование мешающих компонентов. Кроме того, установление состава ряда труднорастворимых материалов сопряжено с трудностью переведения образцов в раствор.

Электрохимический метод положительно зарекомендовал себя при анализе металлов и сплавов, поскольку имеет хорошие метрологические характеристики, позволяет определять как макро-, так и микроконцентрации компонентов. В электрохимических методах анализа (ЭМА) для нахождения содержания аналита измеряют электрические параметры анализируемых систем (электрическую проводимость, потенциал электрода, погруженного в исследуемый раствор, силу предельного диффу-

зионного тока, количество электричества, прошедшего через раствор электролита, и т.п.), изменяющиеся в результате протекания определенных химических реакций. ЭМА характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, воспроизводимостью и правильностью результатов, быстротой и простотой химической подготовки, возможностью одновременного определения нескольких компонентов. Процессы легко программируются и автоматизируются. Важной особенностью ЭМА является возможность использования их для анализа веществ не только в растворах, но и во всех других агрегатных состояниях. Наряду с водными растворами в электроаналитике все шире используют водно-органические и органические среды.

Эти особенности ЭМА и создание многоцелевой автоматизированной аппаратуры привели к широкому использованию их в анализе и исследовании. В металлургии ЭМА решают задачи определения большого числа элементов в самых широких диапазонах, начиная от 10^{-6} до 10^{-7} % и кончая определением основных компонентов. ЭМА успешно используют для аттестации стандартных образцов и спектральных эталонов материалов черновой и цветной металлургии, особенно в ГОСТах на методы химического анализа никелевых и медно-никелевых сплавов, а также цинка. Большой интерес представляют ЭМА для определения в цинковых электролитах вредной примеси фторид-иона, накапливающегося в цинковых растворах в количестве до 50–100 мг/л. В присутствии фтора в электролите возникает «трудная» сдирка катодного осадка цинка с алюминиевых катодов, а также получает развитие «дырочная» структура катодного осадка и разрушаются свинцовые аноды, что приводит к загрязнению катодного цинка свинцом [1, с. 35-46; 2, с. 165-198].

Поэтому разработка методики определения содержания фторид-иона потенциометрическим методом в нейтральных электролитах цинкового производства представляет весьма актуальную задачу. Для разработки методики было необходимо откалибровать титратор серии T50 компании Mettler Toledo, построить и статистически обработать градуировочные характеристики определения фторид-иона потенциометрическим методом, провести метрологическое обоснование разработанной методики.

Для определения были приготовлены градуировочные растворы (ГР) с использованием СО (раствор фторид-ионов с концентрацией аналита 190 мг/дм^3). Данные, необходимые для построения градуировочной характеристики (ГХ), указаны в таблице 1.

Таблица 1. Результаты потенциометрического определения фторид-иона в градуировочных растворах

N	1	2	3	4
C (F), мг/дм^3	10,504	98,935	189,989	1005,95
E, мВ	5,5	28,6	36,7	120,2

Примечание
1) N – номер градуировочного раствора;
2) C(F) – содержание фтора в N-ом градуировочном растворе, мг/дм^3;
3) E – среднее значение потенциала, мВ.

Используя полученные значения, построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость потенциала от концентрации фторид-ионов в градуировочном растворе (мг/дм^3) (рисунок 1).

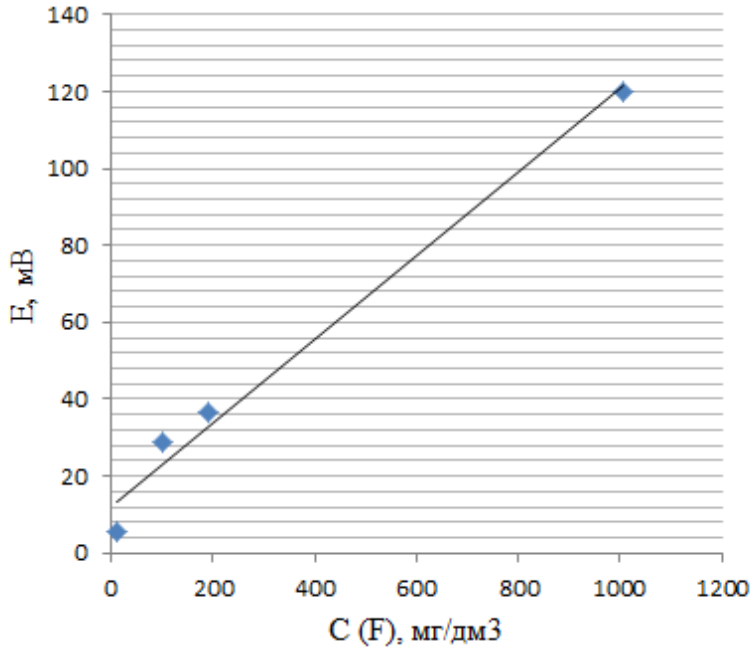


Рисунок 1. Зависимость потенциала от концентрации фторид-ионов в градуировочном растворе для потенциометрического анализа

Статистическую обработку градуировочной характеристики проводили в соответствии с РМГ 54-2002 [3, с. 1-9]. Построение линейной ГХ сводят к оценке коэффициентов *a* и *b* в уравнении вида (1).

$$y = a + bx \quad (1)$$

Для сравнения погрешностей исходных данных вычисляют отношения относительных стандартных отклонений γ_n по формуле (2).

$$\gamma_n = \frac{S_{x_n} | \bar{y}_n |}{S_{y_n} | x_n |} \quad (2)$$

Алгоритм оценки коэффициентов ГХ и ее вид выбирают в зависимости от соотношений погрешностей величин x_n и y_n, т.е. в зависимости от среднеарифметического значения $\overline{\gamma}$ по формуле (3).

$$\overline{\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \gamma_n \quad (3)$$

Метрологическое обоснование разработанной методики проводили с позиций погрешности. Традиционный подход к оцениванию показателей качества методики основан на оценивании стандартного отклонения в условиях повторяемости и воспроизводимости, характеризующего случайную погрешность, а также смещения результата анализа, как характеристики систематической погрешности. Показатели прецизионности, правильности и точности методики оценивали согласно РМГ 61-2003 [4, с. 1-38].

Для определения доверительных границ погрешности результата измерения доверительную вероятность P принимали равной 0,95. При оценке правильности в пределах всего диапазона определяемых содержаний компонента был использован стандартный образец. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты оценивания показателей точности методики потенциометрического определения содержания фторид-иона в нейтральных электролитах цинкового производства

Массовая доля определяемого компонента	Показатель сходимости $\sigma_{сх}(\overset{0}{\Delta})$	Показатель воспроизводимости $\sigma(\overset{0}{\Delta})$	Показатель точности $\pm\Delta$
1	2	3	4
От 40,0 до 80,0 вкл. Св. 80,0 " 160,0 "	2,5 3,8	2,8 4,2	5,5 8,2

Таким образом, на основании проведенного комплекса исследований были получен следующие результаты:

1) проведена калибровка титратора серии T50 компании MettlerToledo;

2) построена градуировочная характеристика потенциометрического определения содержания фторид-иона и проведена ее статистическая обработка;

3) оценены точностные характеристики методики выполнения измерений массовых содержаний фторид-иона.

Практическая значимость работы заключается в возможности аттестации разработанной методики метрологической службой УК МК ТОО «Казцинк» и внедрения ее в практику аналитической лаборатории предприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко Н.В. Металлургия цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 394 с.
2. Уткин Н.И. Производство цветных металлов / Н.И. Уткин. – М.: ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 2000. – 442 с.
3. РМГ 54-2002. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики градуировочные средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. – Введ. 2004-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 9 с.
4. РМГ 61-2003. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2005-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 38 с.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КВЕРЦЕТИНА С ЖЕЛЕЗОМ (III) В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТА (II)

Халитова А.И., Сугралина Л.М.

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Ускорение научно-технического прогресса ставит перед аналитической химией все более сложные задачи. Необходимо разрабатывать высокочувствительные (с низким пределом обнаружения), специфичные и точные методы определения малых и больших количеств различных компонентов в природных и промышленных объектах, в том числе в веществах особой чистоты, материалах для новой техники и других продуктах.

Для решения данной задачи целесообразно применение спектроскопических, в частности, спектрофотометрических методов, которые благодаря простоте выполнения и используемой аппаратуры остаются доступными и наиболее часто применяемыми в практике химических лабораторий.

Поиск новых комплексных соединений некоторых переходных металлов с органическими реагентами, изучение их свойств и строение является актуальной задачей химического анализа, так как это может привести к образованию соединений, имеющих полезные аналитические характеристики.

Перспективным представляется использование в качестве лигандов органических реагентов, так как потенциально полезное комплексообразующие соединение должно иметь достаточное число кислотных и основных групп, расположенных таким образом, чтобы обеспечить образование с ионами металла устойчивых пяти- и шестичленных хелатных циклов.

В этой сфере наибольший интерес представляют комплексы переходных металлов с фенольными соединениями. Многочисленную группу природных полифенолов составляют флавоноиды [1, с. 6; 2, с. 73], которые являются хорошими комплексообразователями. В настоящее время существуют многочисленные работы по изучению реакций комплексообразования этих веществ с ионами железа (III), меди (II), кобальта (II), марганца (II) и других металлов [3, с. 5; 4, с. 28]. Одним из наиболее важных и широко распространённых представителей группы флавоноидов является кверцетин (3, 5, 7, 3', 4'-пентаоксифлавон). Он зарекомендовал себя в качестве ценного биологически активного вещества широкого спектра действия и эффективного малотоксичного антиоксиданта жиросодержащих пищевых продуктов и лекарственных средств.

Как известно из литературных данных [5, с. 165], введение дополнительного атома-комплексообразователя в состав комплексного соединения приводит к изменению свойств последнего. Так, например, полиядерные комплексы обладают большей устойчивостью и более интенсивной окраской, чем соответствующие моноядерные комплексы. В ряде случаев это приводит к увеличению чувствительности, а иногда и селективности спектрофотометрического определения некоторых элементов, что крайне важно в аналитической химии.

В этой связи большой научный и практический интерес представляет получение некоторых разнометалльных комплексов кверцетина (Qu) и их использование в анализе. С этой целью нами была рассмотрена возможность комплексообразования кверцетина с железом (III) в присутствии кобальта (II) спектрофотометрическим методом.

Предварительные исследования показали, что указанные ионы взаимодействуют с кверцетином с образованием комплексных соединений в водно-этанольной среде (рисунок 1, кривые *б*, *в*). Дальнейшие эксперименты позволили установить, что в присутствии ионов кобальта (II) меняется характер спектров поглощения системы Fe (III) – кверцетин – этанол – вода (*б*). Окраска раствора переходит из темно-зелёной в желто-зеленую. Как следует из рисунка, при наличии в системе ионов кобальта (II) наблюдаемый спектр поглощения не является результатом наложения спектров поглощения комплексных соединений Fe(III) с кверцетином (*б*) и Co(II) с кверцетином (*в*). Очевидно, в данном случае принцип аддитивности поглощения не выполняется. Поэтому можно сделать вывод о том, что в системе Fe (III) – Co (II) – кверцетин – этанол – вода (*г*) возможно образование разнометалльного комплекса.

При спектрофотометрическом изучении системы Fe (III) – Co (II) – Qu – этанол – вода было исследовано влияние некоторых факторов на поглощение образующегося соединения. В качестве таких факторов были выбраны содержание спирта, время, концентрация реагента, а также соотношение металлов в комплексе.

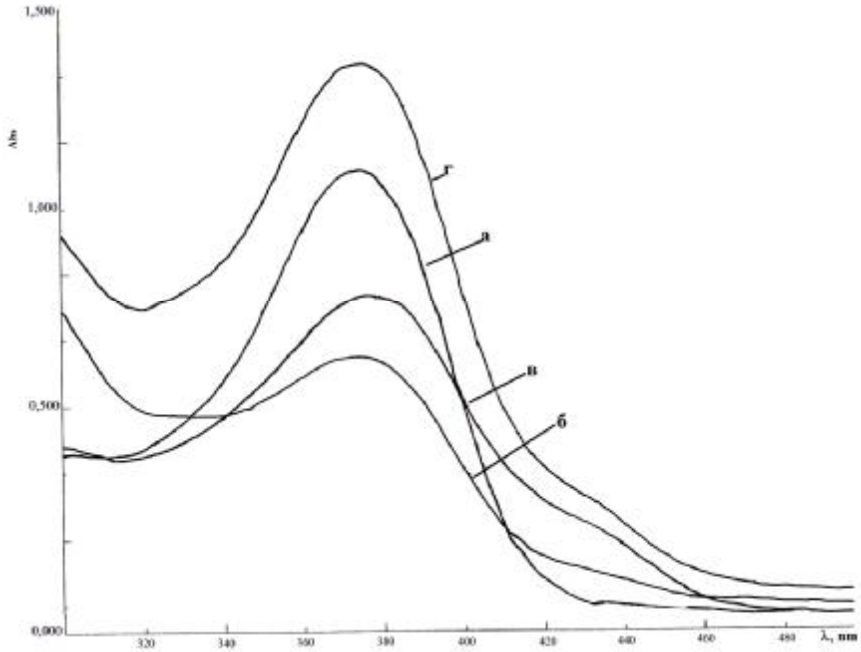


Рис. 1. Электронные спектры поглощения следующих систем:
а) Qu – EtOH – H_2O; б) Qu – Fe (III) – EtOH – H_2O;
в) Qu – Co (II) – EtOH – H_2O; г) Qu – Fe (III) – Co (II) – EtOH – H_2O.
c(Qu) = $5*10^{-5}$ моль/л, c(Fe) = c(Co) = $5*10^{-5}$ моль/л, 50% об. этанола, *l*=1см

Зависимость оптической плотности от времени. На рисунке 2 представлена зависимость оптической плотности от времени, из которой следует, что величина *A* в течение часа уменьшается, а потом остается практически неизменной.

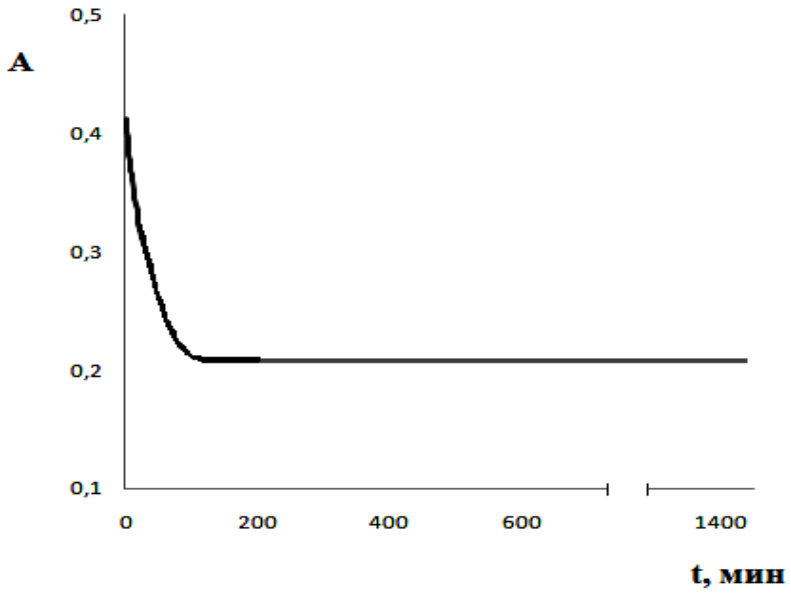


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплекса кверцетина с железом (III) в присутствии кобальта (II) от времени
c(Qu) = $4*10^{-4}$ моль/л, c(Fe) = c(Co) = $1*10^{-4}$ моль/л, 50%об. этанола, λ = 500 нм

Зависимость оптической плотности от содержания спирта. Как следует из рисунка 3, с увеличением концентрации этанола поглощение раствора комплекса кверцетина с железом (III) в присутствии кобальта (II) остается постоянным до 50% об., затем возрастает до содержания растворителя 80% по объему, а затем остается постоянным.

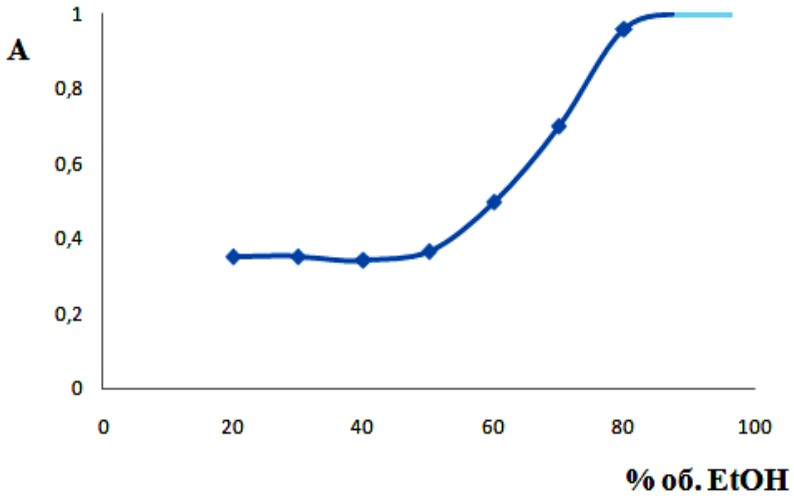


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора комплекса кверцетина с железом (III) в присутствии кобальта (II)от содержания этанола
c(Qu) = $1*10^{-4}$ моль/л, c(Fe) = c(Co) = $5*10^{-5}$ моль/л, λ = 425 нм, *l* = 1см

Зависимость оптической плотности от концентрации реагента. Из рисунка 4 следует, что полученная зависимость имеет вид кривой насыщения. Величина поглощения растворов возрастает в интервале концентраций реагента (0,7 – 2,0) $*10^{-4}$ моль/л, а при дальнейшем росте концентрации кверцетина остается постоянной. Таким образом, для полноты образования комплекса необходим 4-хкратный избыток реагента по отношению к концентрации каждого из металлов.

В выбранных оптимальных условиях комплексообразования было определено соотношение металлов, входящих в состав изучаемого комплекса. Методом изомолярных серий установлено, что оно составляет 1:1.

Кроме того, была рассчитана константа устойчивости данного соединения, которая равна (2,89 $\pm$ 0,63) * 10^{10}, что свидетельствует о достаточно высокой устойчивости комплекса кверцетина с железом (III) и кобальтом (II).

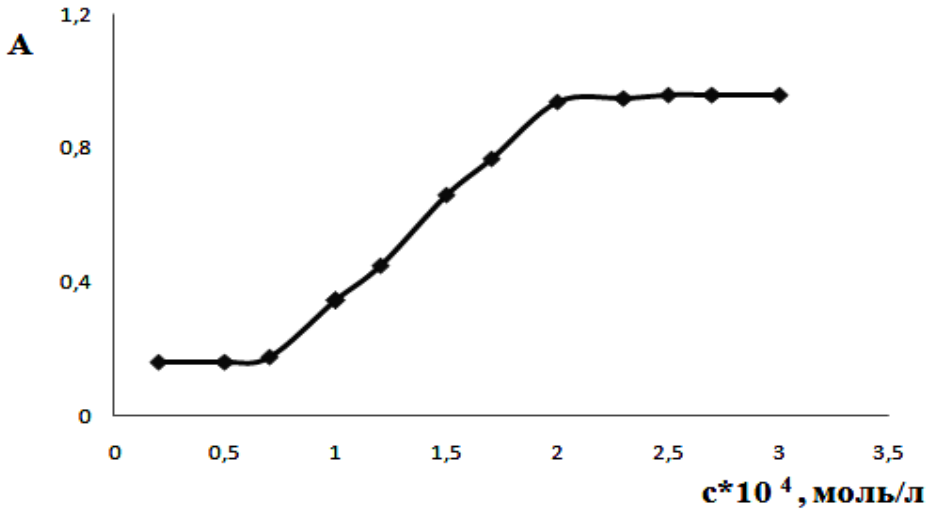


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации реагента для комплекса кверцетина с железом (III) в присутствии кобальта (II)
c(Fe) = c(Co) = 5*10^{-5} моль/л, 50%об. этанола, λ = 420 нм, *l* = 1см

Полученные результаты представляют практический интерес, так как могут служить основой для разработки методик определения железа и кобальта с кверцетином в водно-этанольной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биологически активные вещества растительного происхождения. Б.Н. Головкин, Р.Н. Руденская, И.А. Трофимова, А.И. Шретер. – М.: Наука, 2002. – 216 с.
2. Костюк, В. А. И. Потапович. Биорадикалы и биоантиоксиданты. – Минск: БГУ, 2004. – 179 с.
3. Fernandez M.T., Mira M.L., Florencio M.H., Jennings K.R. Iron and copper chelation by flavonoids: an electrospray mass spectrometry study // Inorg. Biochem. – 2002. –V. 92. - P. 5-10.
4. Boudet A.C., Cornard J.P., Merlin J.C. The analysis of flavonoid via complex reactions // Spectrochim. Acta A. – 2000. – V. 56. – P. 29-33.
5. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнометалльные и разнолигандные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. - 224 с.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МИНЕРАЛЫ - БЕНТОНИТЫ - В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-РУДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Муздыбаева Ш.А.[1], Аскарова Г.С.[2], Таубаева Р.[2], Жаманбаева М.К.[1], Нурбаева Н.А.[2]

[1]*Восточно-Казахстанский государственный технический университет им Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан*

[2]*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Согласно оценкам инвестиционного климата ООН по промышленному развитию, добыча и переработка минерального сырья являются постоянно действующим фактором на экологию Восточно - Казахстанской области, так как уровень антропогенного воздействия промышленных комплексов, в том числе в стоках предприятий,

значительно превышает ПДК вредных примесей для водоемов рыбо- хозяйственного назначения.

Используемые в физико-химических методах различные реагенты/очистители, обладающие определенной эффективности, не всегда обеспечивают полноту очистки в производственных стоках. Традиционный метод очистки основан на осаждении ионов металлов и взвешенных частиц гидрооксидом железа, образующегося в момент нейтрализации (известкования) сточных вод или хлорной известью (активным хлором) не является универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижения ПДК по содержанию вредных примесей, особенно для водоёмов [1-6].

Поэтому разработка новых химических методов, предназначенных для высокоэффективной очистки промышленных вод от ионов металлов до уровня ПДК, является актуальной задачей химической науки и охраны окружающей среды. К числу таких методов можно отнести использование природных сорбентов, обусловленной достаточно высокой сорбционной емкостью, селективностью, обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов металлов. Немаловажным фактором является их сравнительно низкая стоимость и доступность (иногда как местный материал) [5, 6]. Считаем, что применение научно-обоснованных сочетаний различных способов в очистке сточной воды, основанных на успехах современной химической науки, позволяет раскрыть новые перспективные возможности в этой области.

Объектом исследования является сточная вода ТОО «Казцинк». Качественный и количественный состав сточной воды отобранной из отстойников очистных сооружений водозабора исследованы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, который представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика сточной вод ТОО «Казцинк»

Компоненты	Соотношение компонентов (в фильтрате) к ПДК, в разы	Содержание компонентов, мг/дм^3
		в фильтрате
Cu	70	$0,07 \pm 0,01$
Pb	6	$0,55 \pm 0,03$
Cd	7	$0,35 \pm 0,02$
Zn	55	$0,55 \pm 0,39$

Как видно из таблицы 1, содержание ионов металлов во много раз превышают значения ПДК: медь - (на 70 раз), свинец- 6 раз, цинк-55 раз, кадмия - 7 раз.

В качестве сорбента был испытан природный бентонит Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области 12, 13, 14 горизонтов, последний был представлен из двух месторасположений (северный и западный): естественной, кислотноактивированной, термоактивированной и термо-кислотно-активированной формах.

Термическую обработку бентонита проводили в лабораторных условиях: от 80 до 240 ^{0}C в течение 4 часов. Сравнительные результаты по очистке СВ от ионов металлов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Извлечение ионов тяжелых металлов из сточной воды естественным (исходным) и термоактивированным бентонитом

Ионы металлов	Название горизонта	Извлечение, %					
		Бентонит					
		Исходный	Термо активированный, ^0C				
Cu^{2+}			80	120	160	200	240
	12	13,9	16,6	18,4	19,2	22,8	22,8

	13	14,9	18,0	19,4	22,5	24,1	24,3
	14 северный	14,8	16,2	18,8	18,9	24,5	24,5
	14 западный	15,0	18,9	13,0	22,7	25,7	25,9
Pb^{2+}	12	78,2	78,2	80,4	82,7	83,0	83,0
	13	78,4	78,2	80,5	83,3	83,3	83,4
	14 северный	78,0	78,3	80,5	82,9	83,3	83,3
	14 западный	78,7	78,6	81,1	83,3	83,5	83,7
Cd^{2+}	12	25,2	23,4	28,1	35,3	39,0	39,1
	13	27,1	31,0	31,5	36,2	42,3	42,3
	14 северный	28,8	31,0	33,0	33,4	42,4	42,2
	14 западный	26,0	26,0	31,8	36,0	39,5	41,5
Zn^{2+}	12	95,0	95,9	96,4	96,6	97,2	97,2
	13	96,0	96,5	96,6	96,9	97,0	97,0
	14 северный	96,2	96,1	96,9	97,0	97,1	97,1
	14 западный	96,3	96,6	96,7	97,1	97,2	97,3

Как видно из таблицы 2, бентонит как природный материал обладает хорошей сорбционной способностью. Термическая обработка усиливает эту способность. Наилучшие результаты получены при использовании бентонита 14 горизонта (западного) при температурной обработке 200 ^0C, дальнейшее повышение существенно не увеличивает сорбционную способность.

Для сравнения в таблице 3 представлены результаты очистки СВ при использовании бентонита в различных формах активации: исходный, термоактивированный при 200 ^0C, кислотно активированный, термо-кислотно активированный.

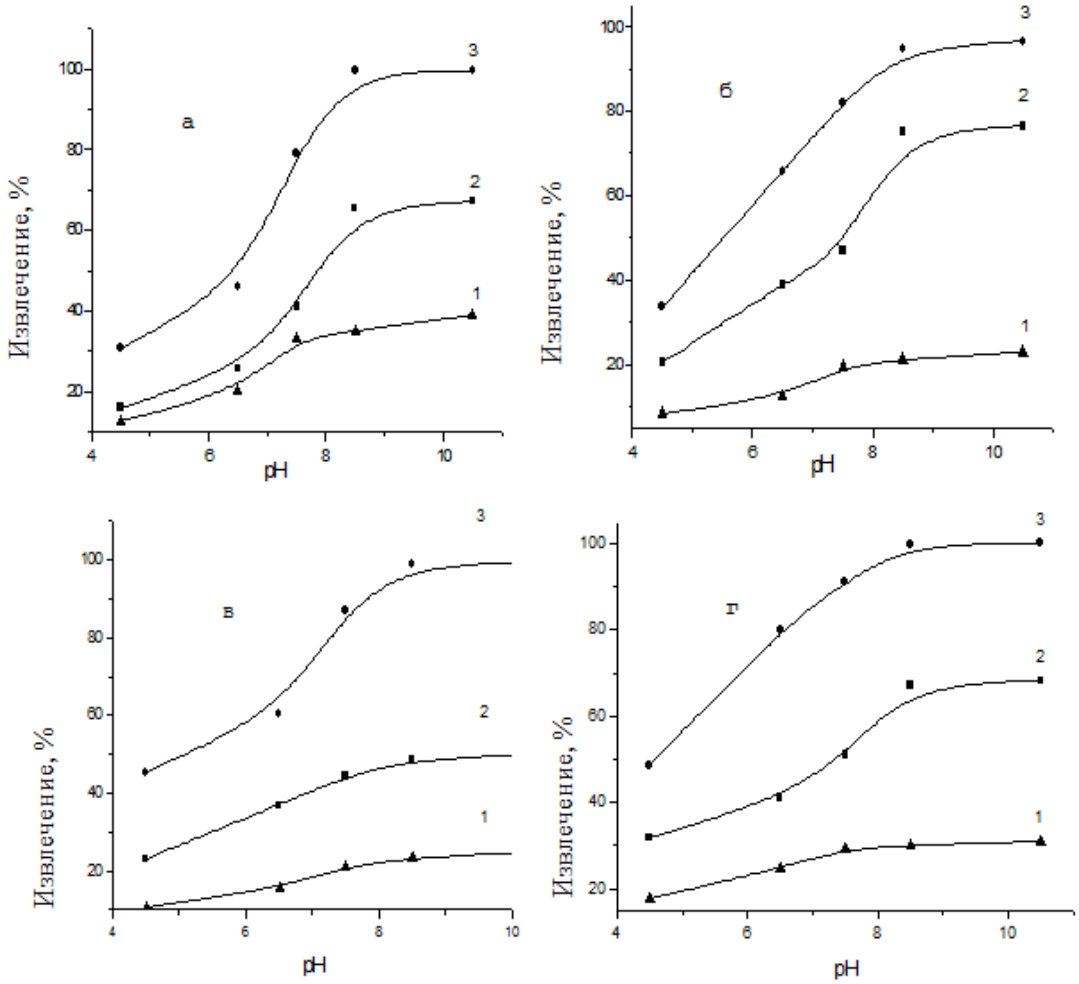
Таблица 3. Степень извлечения ионов металлов бентонитом различной формы

Ионы металлов	Бентонит			
	Извлечение, %			
	Исходный	Кислотно активированный	термо активированный, при 200 ^0C	термо-кислотно активированный
Cu^{2+}	15,0	16,2	25,7	92,4
Pb^{2+}	78,7	91,4	83,5	98,0
Cd^{2+}	26,0	48,7	39,5	94,0
Zn^{2+}	96,3	34,8	97,2	98,6

Как показывают приведенные результаты, степень извлечения ионов металлов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} естественным бентонитом составляет *15,0; 78,7; 26,0; 96,3 %*, соответственно, что не обеспечивает достижение ПДК рыбохозяйственного значения.

Использование кислотно активированного, без термической обработки бентонита, незначительно повышает степень извлечения ионов металлов. Однако применение бентонита, прошедшего кислотную активацию без предварительной термообработки, приводит к набуханию образца, что нежелательно при применении его в очистке шахтной воды. В этом случае сорбционная способность бентонита занижена, т.к. в межпакетное пространство могут проникать не только обменные катионы, но также молекулы полярных органических и неорганических соединений [5-7].

Термическая обработка бентонита при температуре *200* ^0C улучшает катионообменную способность монтмориллонита. Степень извлечения ионов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} при этом составляет *25,7; 83,5; 39,5; 97,2 %*, соответственно.



а - медь, б – свинец, в – кадмий, г – цинк. 1- бентонит в естественном состоянии; 2 - бентонит термически активированный (*200 °C*); 3 - бентонит, термо-кислотноактивированный *10 % -H_2SO_4*)

Рисунок 1 – Влияние pH среды на степень извлечения ионов тяжелых металлов бентонитом

Согласно теории академика Ф.Д. Овчаренко, повышение обменной емкости монтмориллонита при нагревании связано с миграцией обезвоженных катионов и их проникновением в октаэдры кристаллической решетки минерала. При этом связи *Al - O* ослабляются, что способствуют вытеснению мигрирующими катионами ионов Al^{3+}. Освободившийся катион Al^{3+}, является очень активным в этот момент и изоморфно замещает катион Si^{4+} из октаэдрического окружения в тетраэдрическое, что сопровождается выделением тепла, т.е. экзоэффектом. В этом экзотермическом процессе роль обменных катионов заключается в изоморфном вытеснении катиона Al^{3+} из октаэдрической конфигурации и компенсировании отрицательного заряда, возникающего при изоморфном замещении в тетраэдрах иона Si^{4+} на ион Al^{3+} [7-11].

Использования термоактивированного бентонита улучшает качество сточной воды. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве сорбента термо-кислотно активированного бентонита. При этом степень извлечения составляет: Cu^{2+} - 92,4 %; Pb^{2+} - 98,0 %; Cd^{2+} - 94,0 %, Zn^{2+} - 98,6 %, что обеспечивает ПДК. Кроме того, наряду с указанными ионами хорошо идет очистка сточной воды ТОО «Казцинк» и от таких металлов, как – Fe (общее) на 80,8%; As – 95,0%; Tl- 68,0 %; U – 97,6%, очистка которых не является целью данной работы.

Следует отметить, что вышеуказанные результаты получены при выбранных оптимальных условиях, которые установлены в ходе активного эксперимента. Для выбора оптимального режима сорбции ионов металлов на бентонитовой глине изучены следующие условия: 1- влияние *pH* среды, 2- продолжительности контакта адсорбента со сточной водой, 3- расход (концентрации) сорбента.

Из рисунка 1 видно, что увеличение *pH* раствора приводит к росту извлечения ионов ТМ бентонитом. Как показывает результаты максимальная степень извлечения ионов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} наблюдается при *pH 8,0–8,5*.

Способность кремнезема к катионному обмену возрастает в щелочной среде, так как при этом происходит более полная диссоциация гидроксильных групп, связанных с кремнием на боковых гранях кристаллов. Появление дополнительного отрицательного заряда в $\equiv Si - O$ - сетках бентонитовых глин вследствие изоморфных замещений $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в некоторых тетраэдрах увеличивает кислотные свойства $\equiv Si - OH$ группировок, и обмен их протонов на другие катионы будет облегчен. Схематически это можно представить следующим образом:

$$\equiv SiO^- + HOH \rightarrow \equiv SiOH + OH^- \quad (1)$$

$$\equiv 2SiO^-H^+ + Me^{2+} \rightarrow (\equiv SiO^-)_2 Me^{2+} + 2H^+ \quad (2)$$

Снижение степени извлечения ионов тяжелых металлов в кислой среде, по-видимому, связано с конкурентной сорбцией ионов H^+, обладающих большим сродством к кремнезему и смещением равновесия (2) влево.

Предполагается также, что во время очистки шахтной воды при pH 7,5–8,5, наряду с процессом сорбции, возможно и гидролитическое осаждение ионов тяжелых металлов и комплексообразавание. Разделение этих процессов практически невозможно. Поэтому, термин «сорбционная емкость» включает в себя количество сорбируемого и гидролитического осаждаемого металла [7-13].

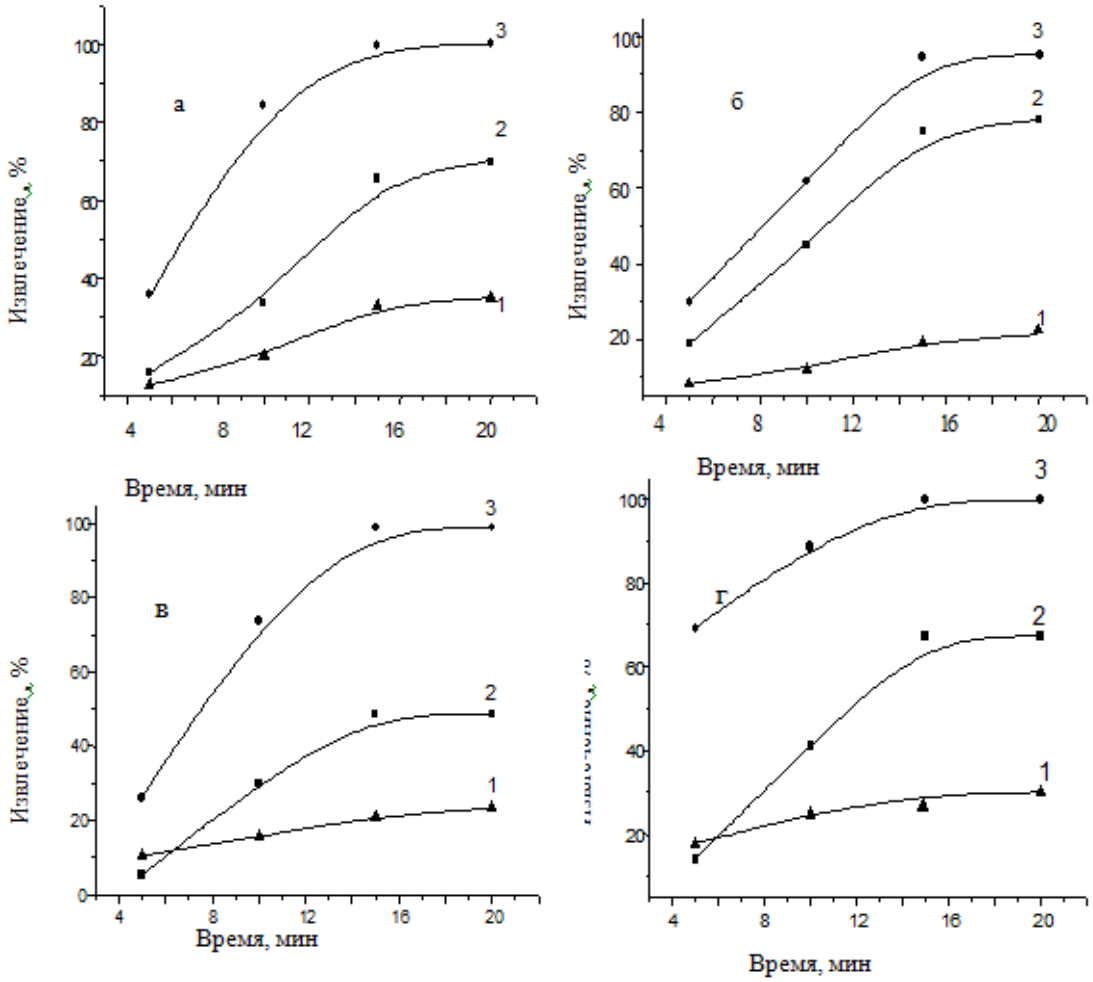
В таблице 4 представлены результаты изучения влияния массы сорбента на извлечение ионов металлов.

Таблица 4. Извлечение ионов тяжелых металлов бентонитом (исходный, термоактивированный, термо-кислотноактивированный)

Масса бентонита, г/дм³	Извлечение ионов тяжелых металлов, %											
	Cu^{2+}			Pb^{2+}			Cd^{2+}			Zn^{2+}		
	Бентонит											
	исходный	термо активированный (200 C^0)	термо – кислотно активированный	исходный	термо активированный (200 C^0)	термо – кислотно активированный	исходный	термо активированный (200 C^0)	термо – кислотно активированный	исходный	термо активированный (200 C^0)	термо – кислотно активированный
2	5,0	11,2	38,6	18,4	36,5	45,6	8,6	22,7	48,6	17,7	28,7	63,6
4	8,5	15,3	55,3	32,5	56,8	77,1	10,3	28,5	61,5	28,6	49,6	76,7
6	10,5	18,6	70,5	54,8	70,8	86,5	15,8	31,9	86,8	78,6	84,1	88,2
8	13,2	22,5	91,7	72,6	75,6	91,4	24,5	35,1	84,0	85,2	92,8	94,9
10	15,0	25,7	92,4	78,7	83,5	98,0	26,0	39,5	94,0	96,3	97,2	98,6

Из таблицы 4 видно, что при расходе 10 г/дм^3 сточной воды, бентонитом, активированным термо – кислотно активированный, ионы Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} полностью извлекаются, тогда как бентониты в естественном и термически активированном состоянии не обеспечивают снижения концентрации указанных ионов до норм ПДК рыбо-хозяйственных целей.

Изучение влияния времени контакта бентонита со сточной водой показало (рисунок 2), что оптимальное время извлечения ионов тяжелых металлов составляет 15 минут



а - медь; б – свинец; в – кадмий; г – цинк. Бентонит: 1- в естественной форме; 2 - термически активированный; 3 –активированный термически при 200*°C* и серной кислотой *(10 % - H_2SO_4)*.

Рисунок 2 – Кинетика извлечения ионов тяжелых металлов с шахтной воды бентонитовой глиной

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, о том, что установленный оптимальный режим (*pH 8,0–8,5;* 10 г/дм^3; время контакта -*15 минут*) и выбор в качестве сорбционного материала (термо-кислотно активированный бентонит 14 горизонта Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области) является наилучшим сорбентом для извлечения ионов металлов сточной воды ТОО «Казцинк».

ЛИТЕРАТУРА

1. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. – М., 1971. - 384 с.
2. Старцев В.Н., Скорикова Е.П. Процесс и схема очистки рудничных вод при добы-

чи полиметаллических руд // Технол. аспекты охраны окруж. среды в цв. металлургии. – 1990. - № 3. – С. 88-93.
3. Гудкова Н.Н., Корнякова Л.Н. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и цветных металлов карбонатом кальция // Соверш. инж. оборуд. зданий и сооруж / Челябинский гос.техн. университет. – Челябинск, 1990. - С. 104-112.
4. Патент США 5013453, МКИ С02 F 1/52. Способ извлечения тяжелых металлов из водных сред при помощи соосаждения / Walker Dauglas T. - Опубл. 07.05.91.
5. Запольский А.Ц., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л., 1987. – 204 с.
6. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. - Алма-Ата, 1986. – 168 с.
7. Glaser R. Monterillonite treated with acid//Compt rend–1946.–V.22, № 21.- P.1241 - 1243.
8. Белявцев А.И. Природные сорбенты в технологической очистке сточной воды // Водоснаб. и сан. техн. – 1983. - № 11. - С. 5-7.
9. Мерабишвили М.С. К вопросу комплексного производства активированных сорбентов из бентонитов и сернокислых солей алюминия // Труды III Всесоюзного совещания по адсорбентам. – Л., 1971. - С. 280.
10. Brigatti Maria Franca, Franchini Glancar, Frigieri Paola, Gardincl Christian, Vedici Luca, Poppi Luciana. Treatment of industrial Wlate water using ztolitite and sepiolite, natural microporous materials // Can. J. Chem. Eng. – 1999. – V. 77, № 1. - P. 163-168.
11. Петров В.П. Бентониты. – М., 1980. - 178 с.
12. Карбцова А.А., Маркова О.В. Варьирование селективности ионного обмена путем модификаций активных центров сорбента // Тезисы докладов Всеросс. симп. по химии поверхности, адсорб. и хроматогр. посвящ. к 90 летию со дня рожд. А.В. Киселева. – М., 1999. - С. 189.
13. Муздыбаева Ш.А., Камысбаев Д. Х., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б. Очистка шахтных вод от ионов тяжелых металлов бентонитовыми глинами // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. – 2001. - № 5. - С. 45-52.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Бейсенова Г.С., Қайдар А.А., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П., Буркитбаева Б.Д.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Магний и его сплавы обладают рядом ценных свойств: малой плотностью, высокой удельной прочностью, отрицательным электродным потенциалом, низким электрохимическим эквивалентом и т.д. Благодаря этим свойствам магниевые сплавы находят широкое применение в самых разнообразных областях науки и техники. Также магний наряду с литием используется в качестве анодного материала в химических источниках тока. Однако, одной из серьезных проблем, возникающих при использовании магния, является его сравнительно высокая скорость коррозии, как в естественных условиях, так и в условиях анодной поляризации [1, 21-23, с. 2, 11 с.].

Электрохимическое поведение магния определяется рядом сложных явлений, происходящих на его поверхности при контакте с окружающей средой. К настоящему времени известно, что при исследовании кинетики магниевого электрода необходимо учитывать существование пленки. В связи с этим возникают сложности правильного описания поведения системы магний-пленка-электролит при использовании законов классической электрохимии. Из существующих законов наиболее известны три основных закона переноса заряда в коррозионных пленках: омический, соответствующей линейной зависимости i -

η; перенос в сильных полях напряженности, соответствующий зависимости η - lni; перенос, сопровождающийся образованием объемного заряда (ток, ограниченный пространственным зарядом - ТОПЗ), когда наблюдается пропорциональность i - η^2 [3, 129 с.].

Так как отдельно эти зависимости проявляются редко, в настоящей работе были рассмотрены сложные эквивалентные схемы, представляющие собой различные комбинации соединения трех вышеназванных элементов.

Схема 1. Последовательное соединение омического элемента и элемента, в котором реализуется перенос в сильных полях.

Схема 2. Параллельное соединение омического элемента и элемента ТОПЗ.

Схема 3. Последовательное соединение омического элемента и элемента ТОПЗ.

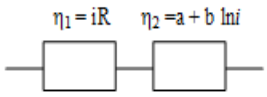
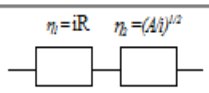
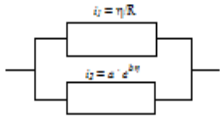
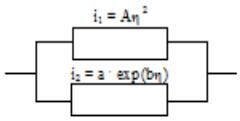
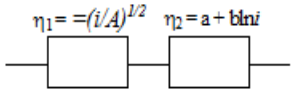
Схема 4. Параллельное соединение омического элемента и элемента с переносом в полях высокой напряженности.

Схема 5. Параллельное соединение элементов схемы с закономерностью ТОПЗ и переносом в полях высокой напряженности.

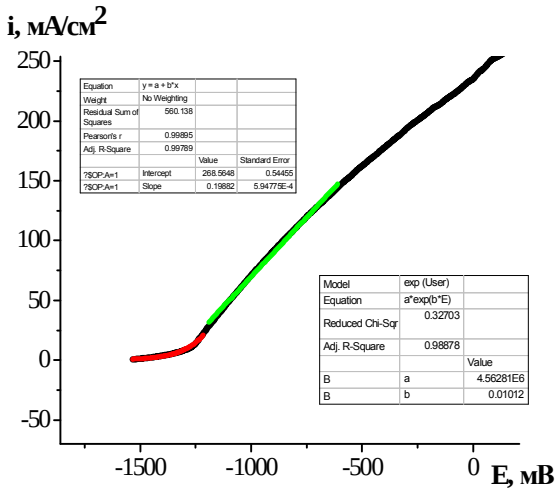
Схема 6. Последовательное включение элемента ТОПЗ и элемента с переносом заряда в сильных полях [4, 81-83с.].

Все возможные комбинации вышеназванных схем приведены в таблице 1.

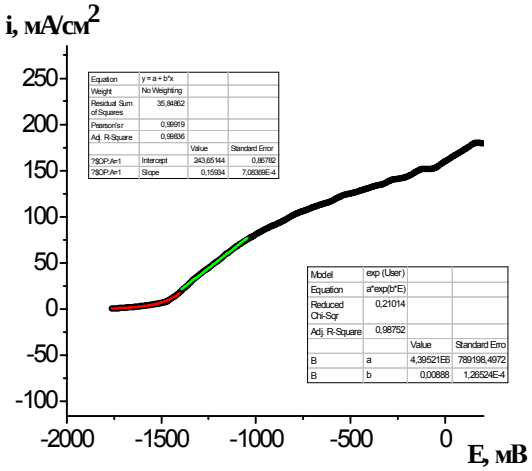
Таблица 1 – Варианты эквивалентной электрической схемы

№	Виды схем	
1	$\eta = \eta_1 + \eta_2 = i \cdot R + b \ln i + a$	
2	$i = i_1 + i_2 = \frac{\eta}{R} + A\eta^2$	
3	$\eta = \eta_1 + \eta_2 = iR + \sqrt{\frac{A}{i}}$	
4	$i = i_1 + i_2 = \frac{\eta}{R} + a \cdot e^{b\eta}$	
5	$i = i_1 + i_2 = A\eta^2 + a \cdot \exp(b\eta)$	
6	$\eta = \eta_1 + \eta_2 = \sqrt{\frac{i}{A}} + a + b \ln i$	

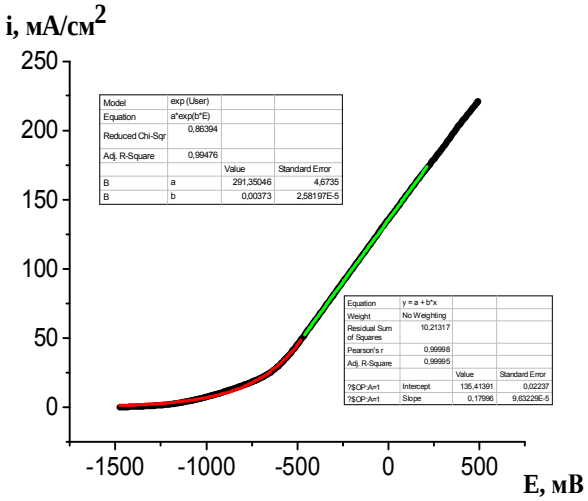
По приведенным вариантам был проведен анализ эквивалентной схемы магниевой коррозионной пленки, и было определено, что ни одна из схем полностью не описывает полученные экспериментальные кривые. На рисунке 1 представлены аппроксимации отдельных участков поляризационных кривых полученных в водных растворах перхлората магния, сульфата и нитрата натрия при скорости развертки 50мВ/с. По нашим предположениям поляризационные кривые, полученные на магнии можно описать несколькими закономерностями, а именно: переносом заряда в сильных полях напряженности и законом Ома.



А)



Б)



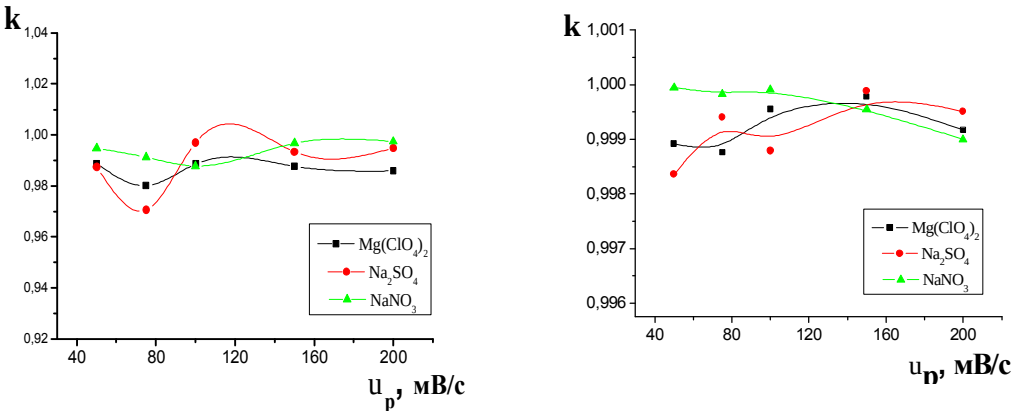
В)

А) $Mg(ClO_4)_2$ Б) Na_2SO_4 В) $NaNO_3$

Рисунок 1 – Аппроксимации поляризационных кривых в различных растворах при скорости развертки 50 мВ/с

Из рисунков видно, что во всех случаях коэффициент корреляции очень близок к 1. Это свидетельствует о том, что выбранные нами зависимости правильно описывают выбранные участки поляризационных кривых.

Сравнение коэффициентов корреляции, проведенное для расчетов по экспоненциальной и омической зависимостям, представлено на рисунке 2.



y=a·exp(b·η) y=a·η +b

Рисунок 2 – Зависимость коэффициента корреляции от скорости развертки магниевого электрода в растворах перхлората магния, сульфата и нитрата натрия (С = 0,25 моль/л)

Анодные поляризационные кривые, полученные на магнии в растворах перхлората магния, сульфата и нитрата натрия можно условно разделить на 3 участка (рисунок 3). Первый участок на поляризационной кривой соответствует переносу заряда в сильных полях напряженности и описывается экспоненциальной зависимостью y=a·exp(b·η). Наличие прямолинейного участка на поляризационной кривой обычно относится к падению напряжения в пленке при прохождении через неё тока – закон Ома: y=a·η +b (2-й участок). Третий участок поляризационной кривой описывается более сложной зависимостью и, по всей видимости, в этой области поляризации на поверхности электрода протекают активационные процессы.

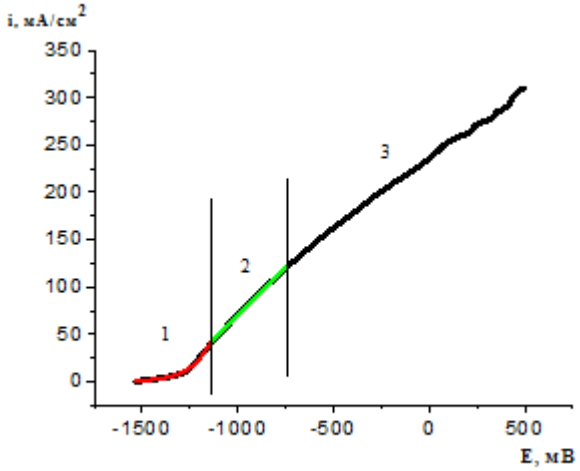


Рисунок 3 – Анодная поляризационная кривая магниевого электрода в растворе перхлората магния, С = 0,25 моль/л, υ_p=100мВ/с

Таким образом, по проведенным расчетам с использованием различных эквивалентных электрических схем для описания электрохимического поведения магния было определено, что перенос заряда в коррозионных пленках, образованных в водных растворах описывается несколькими зависимостями, а именно: переносом в высоких полях напряженности и законом Ома. На третьем участке, по всей видимости, на поверхности электрода протекают активационные процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Н.Е. Кинетика формирования оксидных слоев на магнии и его сплавах с алюминием при микродуговом оксидировании: Дис. канд. - Саратов, 1999. – 137 с.
2. Song G.L., Atrens A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys //Advanced Engineering Materials. 1999. - V. 1. - N. 1. - P. 11-33.
3. Курбатов А.П., Галеева А.К. Закономерности переноса заряда в системе литий - коррозионная пленка - электролит // Материалы X межд. конф. Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. Саратов, 2008г., 129-131 с.
4. Галеева А.К. Перенос заряда в литиевых коррозионных поликристаллических пленках: Дис. канд. – Алматы, 2010. – 149 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ РУД

Чурсин А.С.

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

В настоящее время ни количественные, ни качественные показатели золотодобывающей отрасли Казахстана не отвечают нуждам нашего государства. Одним из главных недостатков производства золота в нашей Республике является многооперационные и экологически опасные технологии обогащения и металлургической переработки, золотосодержащих руд. Золотосодержащие руды Казахстана в основном (65%) относятся к категории упорных, мышьяксодержащих, и месторождения таких руд в стране практически не отрабатываются [1].

Переход к экологически чистым технологиям в металлургии тяжелых цветных и драгоценных металлов невозможен без решения проблемы вывода и обезвреживания мышьяка, который содержится во всех видах минерального сырья [2].

В настоящее время накопленный мировой опыт свидетельствует об огромных возможностях применения многих отходов предприятий и попутных продуктов в качестве ценного сырья для производства высококачественных и дешевых изделий широкой номенклатуры. Создание малоотходных, а в перспективе и безотходных технологий с максимальным извлечением и использованием всех составляющих минерального сырья. На основании результатов исследований разработана рациональная и экологически приемлемая технологическая схема переработки мышьяксодержащих промпродуктов и отходов металлургического производства, позволяющая обеспечить высокое извлечение свинца, цинка и драгоценных металлов, улучшить качество получаемой продукции. При внедрении такой технологии сокращается до минимума вредные выбросы и уменьшается отрицательное воздействие отходов на окружающую среду.

Анализ состояния дел в области переработки золоторудного сырья позволяет сформулировать основные проблемы, которые связаны, во-первых, с наличием технологически упорных руд и концентратов, не поддающихся обработке общепринятыми в промышленной практике, методами. Во-вторых, ухудшением качества перерабатываемого золоторудного сырья. В-

третьих, резко возросшими в последние годы требованиями к комплексности использования сырья и охране окружающей среды. В решении проблемы переработки упорного золото- и серебросодержащего сырья в настоящее время участвует все крупнейшие компании, являющиеся производителями благородных металлов.

В последние годы наряду с использованием традиционных методов извлечения благородных металлов наметились тенденции к вовлечению в производство лежалых хвостов, труднообогатимых сульфидных руд и концентратов. Идет постоянный поиск альтернативных цианидному методов выщелачивания золота и серебра. Анализ промышленных технологий большинства предприятий мира также показывает, что использование традиционных технологий в большинстве случаев, не отвечает современным требованиям металлургического производства. Это имеет место, как в пирометаллургических, так и в гидрометаллургических способах извлечения этих металлов. Применяемые технологии не обеспечивают необходимый уровень охраны окружающей среды и требуют повышения научно-технологических показателей производства, а также разработки и освоения принципиально новых процессов.

Поскольку значительные потери золота имеют место при дальнейшей переработке собственно золотых руд, возникает необходимость разработки и освоения принципиально новых технологий в обогащении и металлургии золота, что, в свою очередь, возможно лишь при организации комплексной и глубокой переработки минерального сырья с более полным извлечением целевого компонента и решением экологических проблем этой подотрасли цветной металлургии [3].

Производство золота для Республики Казахстан имеет особое значение. Это связано с одним из важнейших факторов устойчивого экономического развития Казахстана - международной торговлей золотом. Казахстан входит в десятку стран, обладающих 70% мировых запасов золота.

Конкретные и очень ответственные задачи цветной металлургии республики были определены президентом Республики Казахстан Н.А. Назарбаевым. Глава государства поставил перед отраслью задачу: к 2015 году удвоить экспорт продукции и увеличить валовую добавленную стоимость на 107%, обеспечить рост производства: первичного алюминия в 4 раза, золота – в 2 раза, меди – 1,4 раза, стали до 6 млн. тонн в год [1].

Но при всем том, знаковым моментом для производства является факт, что стоимость добываемого в мире ежегодно золота превышает стоимость цветных металлов в сумме.

Из этого ряда металлов особое значение для Республики Казахстан имеет производство золота. Это связано с тем, что одним из важнейших факторов устойчивого экономического развития Казахстана, как у многих стран мира, являются производство и международная торговля золотом. Стратегическое значение этого металла заключается в его функции всеобщего эквивалента, страхового и резервного фонда, обеспечивающего в случае необходимости платежные средства в любой национальной валюте. К этому следует добавить имеющийся в мире высокий спрос на золото для ювелирного дела, электронной и других наукоемких производств, при постоянно растущей в последние годы стоимости металла.

Предлагаемую технологию можно оценить как новую, её осуществление позволит разделить мышьяк и ценные компоненты с переводом мышьяка в стойкий железомышьяковый сплав, а драгоценные металлы – в черновой свинец. Технология включает шихтовку исходных токсичных мышьяксодержащих материалов, в качестве которых могут быть золотосодержащий арсенопирит, конвертерные свинцовые пыли и другие материалы, с восстановителем и жезосодержащими материалами, в качестве которых может использоваться железная стружка, железная руда, граншлак свинцового производства с добавками пиритного огарка, магнитная фракция клинкера. Полученная шихта подвергается электроплавке при 1100-1200 оС, в результате которой образуется нетоксичный железомышьяковый сплав, который легко отделяется от шлака путем розлива в изложницы и может быть отправлен в отвал в виде блоков с содержанием мышьяка до

30-35% после оборота, черновой свинец с драгметаллами (золото, серебро) на рафинацию, а также отвальный шлак, который может храниться на подготовленных площадках на открытом воздухе.

Уровень технологии проекта высокий, т.к. она обеспечивает экологическую безопасность при вовлечении в металлургическую переработку техногенных лежалых и текущих отходов свинцовых и медных производств, а также упорных золотомышьяковых руд и концентратов. Данная технология является особо актуальной для месторождения Бакырчик, входящего в пятерку крупнейших золотоносных месторождений мира, особо упорные руды и концентраты которого, до настоящего времени не перерабатываются из-за отсутствия рациональных технологий. Использование коллекторной электроплавки позволит в кратчайшие сроки вовлечь в металлургическое производство данный вид сырья с соблюдением экологических норм и высокой эффективностью извлечь из него золото (98%), что благотворно скажется на экономике Казахстана. Даже особая упорность бакырчикского сырья, обусловленная в нем углистого вещества, скажется положительно в данном процессе, т.к. позволит снизить расход восстановителя для поддержания необходимого восстановительного потенциала в электропечи[4,5].

По теме технологии был проведен патентный поиск по базам данных охранных документов Республики Казахстан (НИИС) и России (ФИПС).

Основными факторами при анализе патентной документации по теме проекта были:

- динамика развития рынка этой продукции;

- степень разработанности изобретения (его готовность к промышленному освоению);

- соответствие изобретения тенденциям развития рынка продукции.

По результатам патентного поиска по Республике Казахстан работ аналогичного характера не было обнаружено.

По базе данных ФИПС было найдены следующие документы:

- по МПК C22B 11/02 более 200 охранных документов за 1995-2011 годы;

- по МПК C22B 30/04 – 30 охранных документов за 1994-2011 годы.

Можно сделать вывод, что имеется некоторая конкуренция по России в технологиях переработки мышьякосодержащих отходов, не прямая, но работы по решению заявленной проблемы проводятся.

Уровень разрабатываемой технологии соответствует современным достижениям науки и техники. Технология прошла опытно-промышленные испытания на оборудовании. Имеется положительное Заключение государственной экологической экспертизы МООС РК с рекомендацией к внедрению на предприятиях цветной металлургии.

Ведущие предприятия цветной металлургии РК участвовали в проведении опытно-промышленной проверки данной технологии и рекомендовали ее применение для обезвреживания мышьякосодержащего сырья и промпродуктов и извлечения из них ценных компонентов.

Технология прошла экспертизу в НЦ НТИ и получила высокую оценку 5 независимых экспертов (2 доктора и 3 кандидата наук).

Данная разработка предусматривает экологизацию экономики путем развития ресурсосберегающих технологий и совершенствования экономических механизмов природопользования, в данном случае по переработке и использованию отходов свинцово-цинковых заводов г. Усть-Каменогорск, а также извлечение ценных компонентов из этих полупродуктов.

Спрос на продукцию драгметаллов (золото, серебро платина и др.) на сегодняшний день достаточно высок.

Технико-экономические показатели технологии, проведенные в расчете на электропечь производительностью 100 т/сутки по шихте и 300 рабочих дней в год при переработке свинцовых пылей (Pb=45%) и золотого концентрата (70 г/т) дают 6-7 млн. долларов чистого дохода. Рентабельность 48 %. Окупаемость 1 год.

К положительным аспектам предлагаемой технологии можно отнести и возможность вовлечения в переработку металлургических шлаков, имеющих в составе ценные компоненты – свинец, медь, цинк и благородные металлы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Программа научно-технологическое сопровождение интенсификации производства золота в Республике Казахстан на 2012-2014 годы. - Астана, 2011.
2. Цхиладзе В.Г. Мышьяк. - М., 1969.
3. Чурсин А.С. Технология переработки мышьяксодержащего сырья и отходов в цветной металлургии: практика и перспективы// журнал Made in Kazakhstan №2, Алматы, 2011.
4. Чурсин А.С. Технология обезвреживания мышьяксодержащего сырья, отходов и промпродуктов. Журнал «Цветные металлы», №6, 2008 г., 42-44 с. Москва.
5. Чурсин А.С., Серба Н.Г., и др. Способ переработки мышьяксодержащих отходов. Патент. Авторское свидетельство № 36494, Алматы, 2001.

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПРИБАЛХАШСКОЙ ЭКОСИСТЕМЕ

Романова С.М.[1], Куншыгар Д.Ж.[2], Казангапова Н.Б.[3], Бацанов А.С.[4]

[1]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

[2]Институт географии МОН РК, Алматы, Казахстан

[3]Казахский научно-исследовательский институт лесного хозяйства, Щучинск, Казахстан

[4]Даремский университет, химический факультет, Дарем, Великобритания

Введение

На современном этапе развития общества область вмешательства человека в естественный ход природных процессов расширяется. Одной из форм такого воздействия на природные процессы является сброс промышленных и сельскохозяйственных сточных вод в водоемы и водотоки. Бассейн озера Балхаш является одним из крупнейших оазисов Азии, а река Или – наиболее полноводной рекой, питающей озеро. Балхаш - бессточное полупресноводное озеро в восточной части Казахстана, второе по величине непересыхающее солёное озеро (после Каспийского моря) и 13-е в списке крупнейших озёр в мире. Уникальность озера состоит в том, что оно разделено узким проливом на две части с различными химическими характеристиками воды - в западной части она практически пресная (0,52-0,74 г/л), а в восточной – солоноватая (от 3,5 до 6,0 г/л) [1, с. 62].

Интенсивное использование вод Балхаш-Илийского бассейна различными отраслями народного хозяйства, загрязнение атмосферы, поступление сточных вод промышленных предприятий и сельскохозяйственного производства, содержащих тяжелые металлы, хлор - и фосфорорганические пестициды, приводит к нарушению сбалансированности всей экосистемы озера Балхаш и ее загрязнению. Донные отложения озера также загрязнены тяжелыми металлами и токсичными микроэлементами, содержание которых значительно превосходит их средний уровень в почвах Прибалхашья [2, 108]. Создается реальная опасность вторичного загрязнения воды озера Балхаш.

По мнению ряда исследователей, время полного разложения хлорорганических пестицидов в поверхностных водах изменяется от 3 до 8 лет, в подземных водах - от 15 до 25 лет и в почве от 10 до 20 лет. В настоящее время отмечается тенденция загрязнения токсинами, в основном остаточных количеств ДДТ и ГХЦГв экосистемах водоемов Казахстана.

Ухудшение экологической обстановки оз. Балхаш передается по трофической цепи, отражаясь на жизнедеятельности гидробионтов, в том числе и рыб, приводит в конечном итоге к ухудшению кормовой базы, условий воспроизводства рыб и сокращению их запасов. Поэтому изучение способности аккумуляции токсикантов гидробионтами позволяет не только определить уровень загрязнения водной среды, но и проследить за биологическими последствиями антропогенного влияния.

В связи с вышеизложенным, целью работы явилось изучить динамику пестицидов в экосистеме Или-Балхашского бассейна (оросительные системы в низовье реки Или, река Или, конечный водоем - озеро Балхаш) и разработать практические рекомендации по улучшению экологической ситуации в регионе.

Материал и методика исследования

Использовались опубликованные работы по оценке уровня бионакопления токсикантов (пестицидов) в рыбах оз. Балхаш, материалы мониторинга, выполненного в рамках программы МОН РК "Улучшение экологической обстановки озера Балхаш", а также данные авторов статьи, полученные ими лично при выполнении полевых и лабораторных исследований в бассейне реки Или и озера Балхаш.

Для определения пестицидов (ордрама, суммы пропанида и 3,4 дихлоранилина (ДХА), 2,4Д- бутилового и октилового эфиров, сатурн, ДДТ, ДДД, гексахлорциклогексан (ГЦХГ), гексахлоран) пробы воды экстрагировались соответствующими реагентами, осушались с помощью сульфата натрия и отфильтровывались. В стационарных условиях проводилась отгонка растворителя, и определялось содержание ядохимикатов методом газожидкостной хроматографии. Чувствительность метода 2 мкг/л, точность метода ? 10-15% [3, 129].

Результаты и их обсуждение

В низовье реки Или развито рисосеяние, агротехника которого предусматривает обработку полей ядохимикатами от вредителей и сорняков. Сбросные воды с рисовых плантаций объединяются в коллектора Тасмурунского массива (Ки-1, Ки-2, Ки-3, Ки-4) и Акдалинского массива (Главный коллектор), и сбрасываются в реку Или. Установлено, что в коллекторных водах в летние месяцы концентрация 2,4Д-бутилового эфира не превышала предельно-допустимую концентрацию (ПДК), за исключением Ки-1, где содержание препарата достигало 11,2 ПДК в июле, т.е. во время обработки полей препаратом (таблица 1). В сентябре за счет процессов вторичного загрязнения (десорбция из донных отложений) во всех коллекторах и реки Или наблюдалось содержание токсиканта, превышающее ПДК для р.Или в 4,6, Ки-1 - в 5,5, Ки-2 -в 8,7, Ки-3 - в 8,5, Ки-4 - в 4,7, ГК- в 6,7 раз.

Высокие концентрации пропанида в воде четырех коллекторов наблюдались летом и осенью. Наиболее сильное загрязнение наблюдалось в июне в коллекторе Ки-3 (6,8 ПДК). Содержание препарата, намного превышающее ПДК в конце вегетационного периода в воде коллекторов, объясняются, с одной стороны, довольно высокой стабильностью метаболита пропанида 3,4 дихлоранилина, а с другой - подпиткой коллекторных вод грунтовыми водами, содержащими пестициды.

По данным Ошлакова Г.Г. и др. на территории Акдалинского массива, обработанной пропанидом, он был найден через10 дней в 80 отобранных пробах грунтовых вод в количестве 0,08-0,09 мг/л [4,с.102]. Высокий уровень загрязнения коллекторных вод обусловил повышенное содержание пестицида в воде реки Или во всех пунктах после впадения коллекторов. Загрязнение илийской воды и воды коллекторов ордрамом еще более высокое. Так, в июне, через месяц после обработки рисовых полей препаратом, его концентрация в воде коллектора Ки-3 составила 14,8 ПДК, а в коллекторе Ки-4 17,7 ПДК. Спустя 2 месяца уровень загрязнения воды во всех коллекторах остался высоким, превышая ПДК для: Ки-1, Ки-3, Ки-4 в 7,2, в Ки-2 в 10,4 раза, а в соответствующих створах по реке Или в это же время колеблется в пределах 3,6-12,0 ПДК. В сентябре уровень загрязнения речной воды несколько снизился.

Наличие гербицидов в воде коллекторов, имеющих сток в реку Или, и в самой реке Или в концентрациях, превышающих ПДК в 6-8 раз, представляет серьезную опасность для обитания гидробионтов практически в течение всего вегетационного периода и лишь в сентябре-октябре содержание пестицидов снижается до нормы.

Представляет интерес сопоставить наши данные с литературными. Так, в условиях орошения вынос противозлаковых гербицидов с рисовых полей реки Дон составляет 1% [5,с. 370], а с хлопковых полей Чирчик-Ангренской системы и Ферганской

долины - не превышает 5% [6, с. 54]. В воде коллекторов рисовых оросительных систем Калмыкии концентрация пропанида и ордрама обнаружена в количестве, соответственно, от 2,0 до 10,0 мкг/л и от 4,0 до 6,0 мкг/л через несколько дней после обработки чеков препаратом. Сатурн не был обнаружен ни в одном водном объекте оросительных систем Калмыкии. Однако значительные количества упомянутых гербицидов (9-13 мг/кг) выявлены в донных отложениях [7, с. 38].

Основными коллекторами пропанид выносится в количестве от 6 до 14 тонн, что составляет 4-12% от внесенного количества за год. По нашим расчетам в период, последующий за обработкой полей пропанидом (конец мая - середина июня) его выносится 39-55% общего выноса за вегетационный период. В реку Или попадает 2,4 - 3,5 т. пропанида. Препарат 2,4Д-бутиловый и октиловый эфиры выносятся коллекторами в реку Или в количестве 2,3 т., ордрам - 0,65 т. Только с орошаемых полей Акдалинского массива орошения выносится 1,3 т. ордрама, что составляет около 6% от внесенного количества за год. Значительный вынос пестицидов коллекторами может быть объяснен тем, что для предотвращения наблюдаемого явления "вспышек значений pH до 12,0" воды на рисовых чеках осуществляется периодическая смена воды. Поэтому пестициды не успевают разложиться и выносятся с полей коллекторными водами.

Определение остаточных количеств гербицидов сатурна и пропанида в воде и донных отложениях озера Балхаш показало на их повсеместное присутствие, причем наиболее загрязнены участки, примыкающие к устьям рек Или и Каратал (соответственно, до 11-543 ПДК для воды и 440-670 ПДК для почв).

На отдельных участках озера в воде иногда обнаруживается присутствие хлорорганических пестицидов (ДДТ, изомеры ГХЦГ и др.). Так, в 2010 г. ДДТ обнаружен в районе устья р. Или (в количестве 0,6 и 1 мкг/дм^3) и на южной окраине залива Жетыарал (8 мкг/дм^3). В реку Или ДДТ попадает, вероятно, в результате смыва с поверхности почв, ранее обработанных этим веществом и затопляемых при больших попусках из Капчагайского водохранилища. В заливе Жетыарал ДДТ также появился при затоплении берегов, загрязненных этим ядохимикатом. Присутствие в воде озера сельскохозяйственных ядохимикатов – явление крайне нежелательное, хотя оно ограничивается небольшими участками водоема. Например, в центре залива Жетыарал ДДТ не обнаружен. Но в дельте р. Или, как это случалось в другие годы (зимой), пестициды могут вызвать серьезное бедствие для рыб, обитающих в межтростниковых мелководных участках.

Содержание пестицидов в ихтиоценозе оз. Балхаш варьирует в широких пределах. По исследованиям 1988-1993 гг., в мышцах всех рыб из фосфорорганических соединений обнаружен карбофос в количестве 92-260 мкг/кг. В мышцах рыб Восточного Балхаша в 1989 и 1990 гг. зарегистрирован метафос в концентрации 2,0-56,4 мкг/кг. Из хлорорганических пестицидов в мышцах рыб обнаружены изомеры ГХЦГ в пределах 0,16-22,0 мкг/кг, метаболиты ДДТ –0,48-12,4 мкг/кг. Уровни накопления всех обнаруженных классов пестицидов в ткани рыб значительно превышают содержание их в воде [8, с. 108].

В межгодовом аспекте зарегистрирован рост уровня накопления ядохимикатов в рыбе. Коэффициенты накопления ($К_н$) метаболитов ДДТ за этот период увеличились с 10,5 в 1988 г. до 195 в 1990 г. Аналогично менялись $К_н$ и для изомеров ГХЦГ. Значения абсолютных концентраций ГХЦГ и ДДТ увеличивались за этот период постоянно до 1993 г, составляя для первой группы токсикантов 3,1 мкг/кг, а для второй – 3,4 мкг/кг. А коэффициенты накопления в рыбах обеих групп пестицидов к 1993 г. снизились, что обусловлено ростом в этом году средних значений содержания токсикантов в озерной воде.

Исследования, выполненные в 2001 г, выявили следующее: у рыб, выловленных в открытой части озера по всей его акватории, пестициды не обнаружены. В рыбах, добытых из мелководных зон и заливов южного побережья озера, а также из устьев рек Или и других, присутствуют метаболиты ДДТ в достаточно высоких концентрациях. В мышцах леща из района Лесных островов (I район) и Жетыарала

(IV район) они зарегистрированы в количестве 14-17 мкг/кг; в мышечных тканях сазана – в районе залива Майтан (II район) – 17 мкг/кг, в заливе Шомышколь (VI район) – 0,4 мкг/кг; в судаке, добытого в заливе Кукан и у Коржына (V район) – в концентрациях 7 и 11 мкг/кг, соответственно. Изомеры ГХЦГ и другие классы пестицидов не были обнаружены. Осредненная концентрация метаболитов ДДТ в августе-сентябре 2001 г составила достаточно высокое значение – 11 мкг/кг. А невысокая величина $К_н$ свидетельствует о значительном содержании этих токсикантов в воде указанных районов - в среднем 0,6 мкг/дм^3. Исследования, проведенные в 1988-1993 гг., показали незначительную пространственную изменчивость в накоплении пестицидов в рыбах, обитающих на разных частях акватории озера. Выделялись только отдельные особи, выловленные в устьевых участках рек и дельтовых озерах, с повышенным уровнем накопления ДДТ в их мышечной ткани, достигавшим 36,2 мкг/кг, ГХЦГ – до 16,3-22,0 мкг/кг.

Так, в гексахлоран больше кумулировался бентофагами ($К_н$ = 108), в меньшей степени рыбами хищниками ($К_н$ = 70,6). Метаболиты ДДТ интенсивнее накапливались в рыбах со смешанным типом питания ($К_н$ = 115). В 1993 г первенство оказалось за рыбами хищниками: абсолютное содержание и уровень накопления ими пестицидов в 1,5-2 раза выше, чем у других видов рыб. По исследованиям 2001 г зафиксировано большее накопление метаболитов ДДТ бентофагами. Среди отдельных групп также есть существенные различия. Из хищных рыб, например сом, в меньшей мере накапливает ГХЦГ и ДДТ, чем судак. Содержание ДДТ в мышцах жереха и берша почти равнозначно, а ГХЦГ в мышцах берша почти в 2,5 раза больше, чем в мышцах жереха.

Анализ многолетнего материала показывает достаточно четкую зависимость накопления пестицидов от возраста рыбы. В молоди почти всех видов рыб концентрация ядохимикатов незначительна, 0,08 - 1,55 мкг/кг, в большинстве случаев пестициды в молоди рыб отсутствуют. С увеличением возраста происходит усиление кумуляции токсикантов в тканях рыб.

Из литературных источников следует, что четкой закономерности в селективном характере аккумуляции пестицидов в отдельных видах рыб не существует. Наблюдаемые отдельными авторами различия кумуляции токсикантов в органах разных видов рыб, видимо, зависят от того, какими путями пестициды поступают в организм рыб, от содержания их в воде, донных осадках, растениях и кормовых объектах, от изучаемого органа (печень, гонады, жир и т.д.), от скорости процессов детоксикации в организмах различных видов рыб, от физиологического их состояния и т.д. Многочисленные исследования лаборатории экологической токсикологии КазНИИРХ на ряде водоемов республики не дали основания по выявлению определяющих закономерностей на уровне кумуляции пестицидов в органах и тканях отдельных видов рыб.

Также не выявлено четкой зависимости уровня накопления пестицидов от возраста рыб. Ряд ученых, утверждая об усилении накопления хлорорганических пестицидов в рыбе с возрастом, подчеркивают, что этот процесс зависит от биологической характеристики вида - темпа роста, липидного обмена, а также от общего состояния различной популяции, от возраста наступления половозрелости, нереста, изменения кормовых объектов и др. Большое значение в этом, видимо, имеет миграция пестицидов в органах рыб, т.е. переход их из жирового депо во внутренние органы при интенсивных энергетических затратах в период полового созревания, нереста и нерестовой миграции, зимовки при ухудшении условий обитания и в некоторых стрессовых ситуациях. Многочисленные исследования специалистов КазНИИ рыбного хозяйства на промысловых водоемах республики также не дают однозначного ответа на эти вопросы.

Согласно действующим санитарным нормам, максимально допустимый уровень (МДУ) для пресноводных рыб, используемых в пищу, следующий (в мг/кг): изомеры ГХЦГ – 0,003, ДДТ- 0,3[9, с. 253]. Для других токсикантов нормативы не указаны. Сопоставление полученных данных с указанными допустимыми уровнями показывает, что концентрация в мышцах рыб всех

изученных пестицидов ниже МДУ.

Выводы

Анализ и обобщение полученных за ряд лет результатов дали возможность установить характерный для ихтиофауны Балхаша уровень остаточной концентрации токсикантов, изменение этого показателя в зависимости от ряда экологических факторов и биологических особенностей отдельных видов.

Оценка токсикологической ситуации накопления токсикантов, в том числе пестицидов во всех звеньях природной экосистемы “вода – донные отложения - почвы” бессточных водоемов аридной зоны Прибалхашья, свидетельствует о загрязнении всех компонентов среды. Сложившееся катастрофическое состояние замкнутых водоемов аридной зоны требует радикального пересмотра концепции охраны природных вод и формирование новой концепции, которая включала бы: 1) недопустимость использования естественных водоемов в качестве приемников сточных вод и биологических очистных сооружений; 2) использование пресной воды в различных отраслях водопользования; 3) переход к регулированию качества и состава сточных вод; 4) контроль и надзор не только за уровнем загрязнения водоемов, но и за внедрением и осуществлением технической политики в области комплексного использования и охраны водных ресурсов Казахстана.

Кроме того, изложенный выше материал дает основание считать, что продолжающееся загрязнение водной экосистемы озера Балхаш приводит к дальнейшему накоплению в органах рыб различных пестицидов. Современный уровень исследований этой важной проблемы, какой является бионакопление токсичных соединений в рыбах и других живых организмах озера Балхаш, далеко не достаточен. Целый ряд важных вопросов остается слабо изученным или неизученным вообще. Все это определяет целесообразность расширения научных исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романова С.М., Казангапова, Н.Б. Озеро Балхаш - уникальная гидроэкологическая система. - Алматы: Школа 21 века. - 2003. – 176 с.
2. Романова С.М. Бессточные водоемы Казахстана. Том 1. Гидрохимический режим.- Алматы: Қазақ. ун –ті. – 2008.- 250 с.
3. Методы определения микроколичества пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде.- М.: Колос, 1977.- 386 с.
4. Ошлаков Г.Г., Джабасов М.Х. Загрязненность подземных вод ядохимикатами на Акдалинском массиве орошения //Состояние мониторинга загрязнения окружающей среды в Казахстане.- Алматы, 1985.- С. 101-104.
5. Тарасов М.Н., Бражникова Л.В. Сточные воды сельскохозяйственного производства - новый источник поступления химических веществ в гидросферу // Геохимия природных вод.- 1985.- С. 369-374.
6. Орлова А.П., Ярошенко А.В. Загрязнение ядохимикатами и удобрениями коллекторно-дренажного стока Чирчик-Ангренского бассейна // Сб. научных трудов САНИИРИ.-1974.- Вып.142, ч.1.- С. 52-57
7. Затула А.И., Кившик Л.С. Загрязнение некоторых водных объектов Калмыкии гербицидами, применяемыми в рисосеянии //Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга поверхностных вод суши.- Ростов-на-Дону, 1995. - том 3.- С. 37-40
8. Ихтиофауна и уровень бионакопления токсикантов в рыбах озера Балхаш // Современное экологическое состояние бассейна озера Балхаш (Под ред. Кудекова Т.К.). - Алматы: Каганат, 2002.- С. 101-110.
9. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. - Л.: Химия, 1985. - 528 с.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А.
Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

В настоящее время наиболее актуальным является направление создания полимерных композитов с добавками углеродных материалов, включая углеродные нанотрубки (УНТ), которое определяет новые области их практического применения. УНТ используются в качестве армирующих компонентов в различных композиционных и полимерных материалах, сорбентов, электродов в технологических процессах, связанных с разделением, выделением и очисткой веществ, а также в качестве основы для нанесения на них катализаторов разнообразных каталитических процессов.

Согласно [1-3], роль УНТ в композитах на полимерной основе довольно многообразна – они повышают не только механические характеристики (жесткость, предел прочности при растяжении и др.), но и электропроводность и теплопроводность полимеров. Кроме того, добавки УНТ позволяют расширить диапазон рабочих температур композитов на основе некоторых полимеров, благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние.

Нами синтезированы композиты меламиноформальдегидного полимера (МФП) с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) серии «Таунит» при варьировании их процентного содержания от 5 до 50 масс. %. Следует отметить, что МФ-полимеры относятся к наиболее распространенным синтетическим полимерам и, благодаря своим свойствам, широко применяются в различных сферах жизнедеятельности человека. Повышение их термостойкости позволит расширить условия и области его применения.

Очищенные от Ni-катализатора, который остаётся после их получения каталитическим пиролизом, с помощью соляной кислоты и обработанные ультразвуком МУНТк были введены в полимер *in situ* процесса поликонденсации меламина с формальдегидом (в соотношении 1:4). Полученные композиты были высушены, затем подвергнуты предварительной термической обработке в вакуумном сушильном шкафу при 180°С. Такая обработка позволяет получить устойчивые в водно-щелочной среде композиты со сшитой структурой. В таблице 1 приведены массы синтезированных композитов до и после термической обработки.

Таблица 1 – Потери массы композитов МФП+$МУНТ_к$ после термической обработке при 180°С

№	Композит	Массы композитов, г	
		до терм. обр.	после терм. обр.
1	МФП + 0,5 % $МУНТ_к$	16,79	9,67
2	МФП + 1 % $МУНТ_к$	13,93	9,72
3	МФП + 5 % $МУНТ_к$	13,44	9,57
4	МФП + 10 % $МУНТ_к$	10,88	9,33
5	МФП + 15 % $МУНТ_к$	11,37	9,29
6	МФП + 20 % $МУНТ_к$	12,64	10,28
7	МФП + 50 % $МУНТ_к$	12,45	11,07

Из приведённых данных следует, что термическая обработка композитов при 180° приводит к более заметным потерям в массах композитов с низким содержанием $МУНТ_к$ и к существенно меньшим потерям в композитах с 10-50% $МУНТ_к$.

На микроснимке композита МФП + 10% МУНТ, выполненном на зондовом

сканирующем электронном микроскопе (фирмы JEOL), хорошо видна мелкозернистая структура композита с размерами частиц 12-18 нм, что подтверждает диаграмма изменения размерности частиц композита вдоль движения зонда. В композите также видно присутствие частиц несколько больших размеров (~50-100 нм).

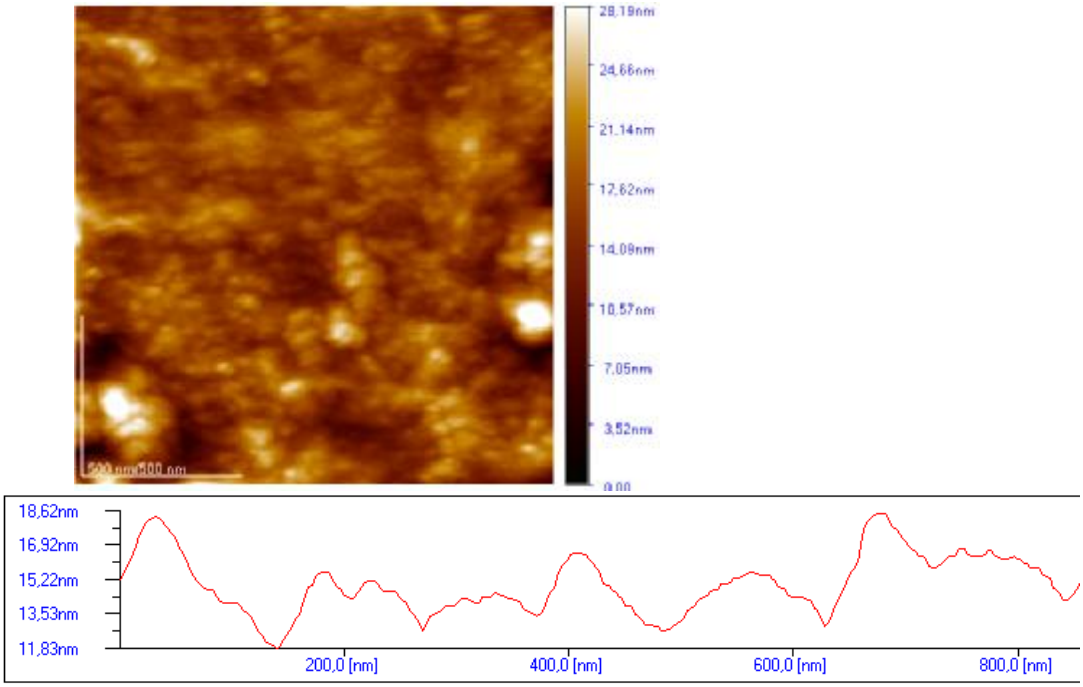
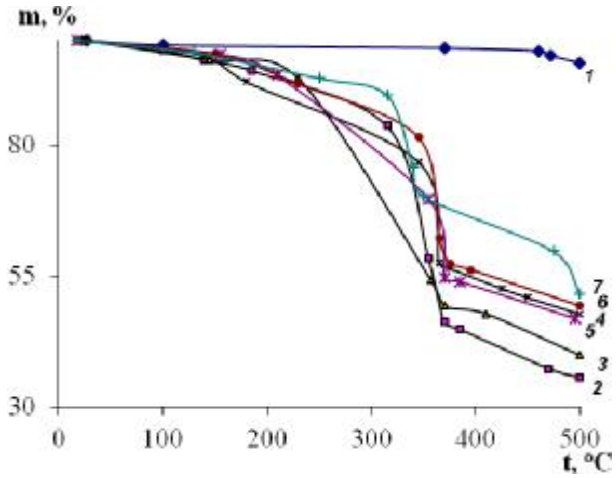


Рисунок 1. Микрофотография поверхности композита МФП+10%МУНТ

Термическая стабильность МФ-полимера и его композитов с $МУНТ_к$ при варьировании их процентного содержания от 5 до 50 масс. %, предварительно обработанных при 180°С, была исследована также методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе в диапазоне 18-500°С. Скорость нагрева образцов составляла $10^{o}\cdot мин^{-1}$. Полученные термограммы ТГА приведены на рисунке 2.

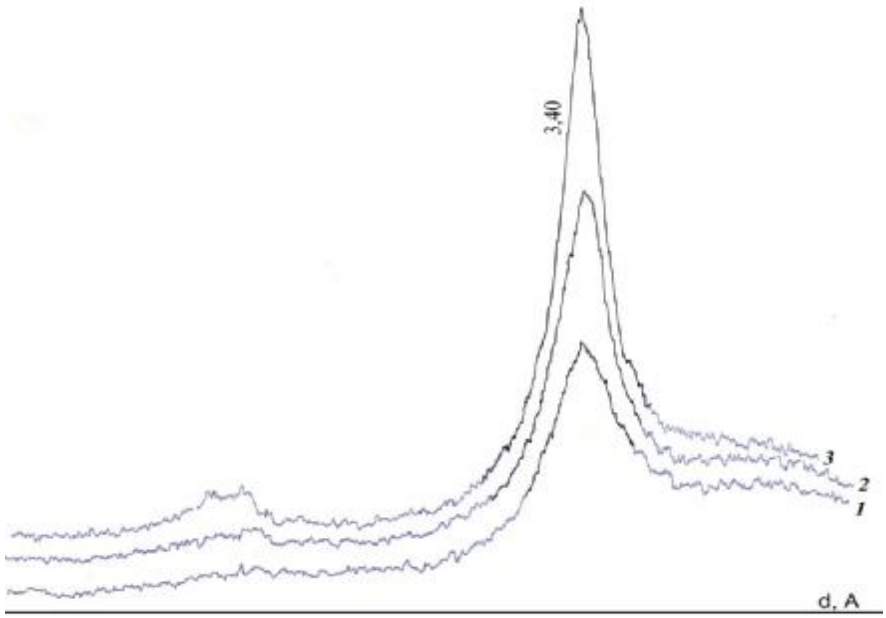


1 – МУНТк; *2* – МФП; *3* – МФП+5%$МУНТ_К$; *4* – МФП+10%$МУНТ_К$; *5* – МФП+15%$МУНТ_К$; *6* – МФП+20%$МУНТ_К$; *7* – МФП+50%$МУНТ_К$

Рисунок 2 – Кривые ТГА для $МУНТ_К$, МФП и композитов МФП+$МУНТ_К$

Термогравиметрические исследования показали, что и сам полимер МФП (кривая *2*) и его композиты обладают высокой термостойкостью и способны функционировать до 200°С. Очевидно, эта термостойкость обусловлена их предварительной термической обработкой при 180°С. При температурах 200-250°С начинается медленная потеря массы композитов (до 15-10%), по-видимому, из-за начинающихся процессов деполимеризации МФП, сопровождающихся выделением летучих веществ, а необратимая деструкция полимерных цепей и карбонизация композитов происходит в интервале от 300 до 370°. При этом с увеличением содержания $МУНТ_К$ температурный интервал деструкции композита уменьшается, снижаются также потери массы композитов в этот период: от 38,5% для МФ-полимера (кривая *2*) до 20,0% для композита МФП+50%$МУНТ_К$ (кривая *7*). В интервале температур 375-500°С потери массы композитов замедляются и составляют 9-10%. Углеродные нанотрубки являются практически стабильными до 500°С (кривая *1*), их общая потеря массы составила всего 4,4%.

Для карбонизированных остатков композитов МФП+$МУНТ_К$ после ТГА были проведены РФ-анализы (рисунок 3).



1 – МФП; *2*–МФП+10%$МУНТ_К$; *3* – МФП+20%$МУНТ_К$

Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы МФП и его композитов после ТГА

Как следует из рисунка 2, в области межплоскостных расстояний d= 3,4 Å в фазовом составе композитов МФП с 10 и 20%$МУНТ_К$, а также карбонизированного МФ-полимера без введённых УНТ присутствует кристаллическая фаза графита в виде четкой широкой полосы.

Таким образом, выполненные исследования показали, что термическая деструкция МФ-полимера и его композитов с $МУНТ_К$, предварительно обработанных при 180°С, происходит в температурном интервале 300-370°С, который уменьшается с повышением содержания $МУНТ_К$ в исследованных композитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // Materials Science and Engineering. – 2005. – Vol.49. – P. 89-112.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
3. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. - №1. – С. 27-47.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

Шаихова Ж.Е., Маукенова А.Н., Таусарова Б.Р.
Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов [1, с. 667]. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, меди так и модифицированных ими материалов [2, с. 640]. Поиск агентов обеспечивающих антимикробное действие, их в различных средах, в том числе в питьевой воде, почве, средствах личной гигиены, пластмассовых и медицинских изделиях, хирургических инструментах, пластырях, повязках, хирургических масках, респираторах, одежде медицинского персонала [3, с. 6-12]. Поэтому дальнейший поиск антимикробных агентов, безопасных для здоровья человека, является актуальным.

Хорошие перспективы открываются и для применения наночастиц металлов в других областях техники, а также в биологии и медицине. Возможности применения наночастиц для диагностики и лечения различных (в том числе онкологических) заболеваний, а также в иммунохимических методах исследования уже активно изучаются в новом направлении экспериментальной медицины, получившем название «Наномедицина». Показано, что наночастицы меди могут использоваться для получения различных материалов с бактерицидными свойствами.

Наночастицы меди имеют существенный потенциал использования в производстве современных катализаторов, смазывающих и композитных материалов, в создании медицинского оборудования и т.д.

Наиболее простым и дешёвым способом их получения является синтез наночастиц (НЧ) путем восстановления ионов меди (II) в растворах, поскольку он не требует сложного технического применения и позволяет контролировать размер и морфологию получаемых продуктов [4, с. 952]. Авторы многих работ проводят синтез НЧ меди в неводных или водно-органических средах, при восстановлении в неводных растворителях сложно получить относительно концентрированные металлические коллоиды вследствие низкой растворимости и степени диссоциации как исходных солей, так и восстановителей, осложнения переноса электронов и т.п. В то же время в водных растворах образование НЧ металлической меди может сопровождаться неконтролируемым процессом окисления, и задачу их надежного синтеза нельзя считать решённой. Антибактериальное действие меди и её соединений известно с древних времён. В фармации меди сульфат используют в качестве антисептического и вяжущего средства. Развитие современных нанотехнологий позволяет получать наноразмерные структуры, в том числе, и наночастицы металлов. Сравнительное исследование антимикробной активности наночастиц серебра, меди, цинка и алюминия показало, что металлы тормозят рост клеток E. Coli B, и ряд токсичности элементов по мере убывания следующий: Cu>Ag>Zn>Al. Немногочисленные работы свидетельствуют о значении физико-химических характеристик наночастиц в проявлении антибактериальных свойств [5, с. 45].

В США для лечения ран, ожогов, трофических язв, экземы, угревой сыпи широко используют мази торговых марок Acticoat, Nucryst, в состав которых входят наночастицы меди. Функция меди в организме хорошо изучена и доказана абсолютная её необходимость на всех стадиях течения раневого процесса. Обнаруженная антимикробная активность наночастиц меди является основанием для использования их в качестве антимикробных агентов при создании антисептических медицинских и технических материалов, лаков, красок [6, с. 62].

Одним из перспективных направлений создания новых лекарственных средств является использование наноматериалов в составе лекарственных форм. Показана возможность создания мягких лекарствен-

ных форм с наночастицами металлов на примере меди с сохранением их высокореакционной активности в составе мази. Предложен метод подтверждения подлинности мягких лекарственных средств с наночастицами металлов - метод сканирующей электронной микроскопии. Проведенные модельные эксперименты показали, что разработанные нами мази с наночастицами меди, различающимися по дисперсности и фазовому составу обладают ранозаживляющим и антибактериальным действием, проявляя разную эффективность. Установлено, что токсичность всех исследованных наночастиц ниже токсичности меди в ионной форме [7, с. 112].

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза – от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность [8, с. 105].

Целью настоящего исследования является разработка эффективных способов придания хлопчатобумажным текстильным материалам устойчивой способности препятствовать жизнедеятельности бактерий за счет фиксации на поверхности волокон полимерных композиций на основе наночастиц меди, определение оптимальных условий синтеза наночастиц меди присутствии высокомолекулярных соединений, влияния различных факторов: концентраций используемых соединений, молярного отношения реагентов, pH среды, температуры на процесс восстановления ионов меди. Синтез наночастиц меди проводился путем восстановления водного раствора сульфата меди. В качестве восстановителя использовался боргидрид натрия марки «хч» без дополнительной очистки, окисляющийся в результате реакции до бората. Процесс протекает по следующей схеме:

$$CuSO4+2NaBH4+6H2O=Cu+7H2\uparrow+Na2SO4+2H3BO3$$

Использование боргидрида натрия при восстановлении позволяет в большинстве случаев получить наночастицы меди с узким распределением по размерам в пределах 2-8 нм. При варьировании условий восстановления возможно получение практически монодисперсных наночастиц. Строение и размер продукта в большой степени зависит от условий реакции концентрация сульфата меди. Наночастицы меди с различными размерами могут быть получены в результате увеличения времени проведения реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е, Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия.- 2000.- С.650-672.
2. Оленин А. Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / Ж.. Успехи химии. -2011.- Т.80.- № 7. -С. 635-662.
3. Пальцев М.А. Нанотехнологии в медицине и фармации / Ремедиум. 2008. - №9. – С. 6-12.
4. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Журнал общей химии. - 2010. - Т. 80. - Вып. 6. - С. 952-957.
5. Котельникова Н.Е., Михаилиди А.М. Модификация льняных материалов частицами меди // Химия растительного сырья. - 2009. -№ 3. - С. 43-48.
6. Михаилиди А.М., Котельникова Н.Е., Сапрыкина Н.Н., Лаврентьев В.К. Получение и свойства льняных материалов, содержащих частицы меди нано- и микрометровых размеров // Известия вузов. Технология легкой промышленности. - 2009. - Т. 3. - № 1. - С. 61-65.
7. Gimenez-Romero D., Garcıa-Jaren J.J., Agrisuelas J., et al. Formation of a Copper Oxide Layeras a Key Step in the Metallic Copper Deposition Mechanism// J. Phys. Chem. C. - 2008. - Vol. 112.- №11.
8. Рахметова А.А., Алексеева Т.П., Богословская О.А. и др. Ранозаживляющие свойства наночастиц меди в зависимости от их физико-химических характеристик / Российские нанотехнологии.- 2010. - Т.5. - № 3-4. - С. 102-107.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 0,5%Pd/$CaCO_3$-КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ПАК-C_6 В СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ДИЕНОВЫЙ СПИРТ

Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш.
Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

Продукты селективного гидрирования первичного ацетиленового карбинола C_6 (ПАК – C_6; 3-метилпентен-2-ин-4-ол-1) – первичный диеновый карбинол C_6 (ПДВК – C_6, 3-метилпентен-2,4-ол-1) и первичный винилкарбинол C_6 (ПВК - C_6; 3-метилпентен-4-ол-1) нашли широкое применение в производстве витаминов, душистых веществ и лекарственных препаратов. Кроме того, ПАК-C_6 является хорошим модельным соединением для изучения механизма каталитических реакций [1, с. 33]. Поэтому целью настоящего исследования является установление основных закономерностей влияние природы металлов платиновой группы: (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni), носителя (0,5% Pd/$CaCO_3$, ZnO, Al_2O_3, SiO_2) и растворителя на кинетику и избирательность гидрирования ПАК-C_6, и обсуждение механизма изученной реакции, а также разработка эффективного и экономичного катализатора для селективного гидрирования ПАК-C_6 в ПДВК-C_6 с 99-100% выходом целевого продукта, т.к. разделение 3–метилпентен-2,4-ол-1 от продуктов перегидрирования очень затруднительно и связано с большими затратами.

Сравнительные свойства металлов платиновой группы при гидрировании ПАК-C_6 представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные характеристики изученных металлов-катализаторов в реакции гидрирования ПАК-C_6 при 303К и 20 МПа в этаноле

№	Характеристика	**Катализаторы**				
		Pd	Pt	Rh	Ru	Ni
1	Селективность процесса (по выходу ПДВК-C_6),%	57,8	60,7	57,1	37,0	60,9
2	Активность, ммоль $H_2 \cdot 10^{-3}/см^2$	920,0	29,0	832,0	0,4	29,0
3	Работа выхода электронов, Эв	5,1	5,3	4,8	4,5	5,0
4	Второй ионизационный потенциал, Эв	19,4	18,5	18,0	16,6	18,1
5	Количество d-электронов	10,0	9,0	8,0	7,0	8,0
6	Теплота адсорбции H_2, ккал/моль	14-8	20-4	14-4	10-3	15-3
7	$Q_{K\text{-}H}$, ккал/моль	58-56	68-54	59-54	57-53	59-53
8	Порядок реакции по H_2	1	1	1	1	1
9	Порядок реакции по субстрату (ПАК-C_6)	0	0	0	0	0
10	Кажущая $E_{акт}$ (ПАК-C_6), кДж/моль	56,0	61,0	49,0	62,8	60,0

Изученные катализаторы характеризуются различной избирательностью действия (таблица 1). Наибольшую селективность проявляет Pt, Pd и Rh. Наименьшее значение селективности наблюдается в случае рутения. По избирательности насыщения тройной связи ПАК – C_6 до двойной изученные катализаторы располагаются в следующий ряд : $Pt \geq Pd \geq Rh > Ru$, что согласуется с электронными и энергетическими характеристиками изученных металлов и водорода, сорбированного этими катализаторами. Например, избирательность гидрирования ПАК-C_6 в соответствующий диеновой спирт повышается с увеличением работы выхода электрона, количества d-электронов и второго ионизационного потенциала металлов платиновой группы. Такие корреляции, по-видимому, указывает на электронный механизм гидрирование ПАК – C_6. Приведенный ряд также свидетельствует о том, что укрепление энергии

связи Me-H способствует повышению селективности процесса. По литературным данным количества прочносвязанной формы водорода в ряду металлов платиновой группы убывает в следующей последовательности: Pt ≥ Pd ≥ Rh>Ru, что хорошо согласуется с приведенным выше рядом [2, с. 94].

Кинетические закономерности, полученные при гидрировании ПАК-C_6 (порядок реакции по водороду-первый, по субстрату-нулевой) и значение энергии активации 56,0-61,0 Дж/моль позволяет предполагать, что процесс лимитируется, в основном, активацией водорода на поверхности металлов платиновой группы во всем изученном интервале давлении (0,1-10,0 МПа).

Из приведенных данных также следует, что на палладий, платине и родий доминирующим направлением реакции является присоединение водорода с последующей десорбцией диенового и винилового соединения в объем. На рутении прочность адсорбции ПАК – C_6 и промежуточных продуктов гидрирования, вероятно, близкие и поэтому, не покидая поверхности катализатора, они восстановливаются, в основном, до насыщенного спирта.

При высоких давлениях водорода преобладает маршрут, по которому ПАК-C_6 гидрируется путем одновременного присоединения 2,3 молекул H_2 (за счет роста слабосвязанных форм водорода и увеличения степени адсорбций этиленовых соединений).

С целью обоснования и количественной оценки вышеуказанных маршрутов и полученных зависимости нами был проведен анализ кинетической модели ПАК-C_6 в присутствии изученных металлов катализаторов [2, с. 93].

Из диаграмм изменения состава катализата во времени при гидрировании ПАК- C_6 следует, что изменение концентрации диенового (первичного диенового карбинола C_6) и моноенового соединении (первичный винилкарбинол C_6) носят экстральный характер. Такой вид кинетических кривых характерен для последовательной реакции: А→В→С→Д. Последовательный механизм гидрирования ПАК – C_6 на Pd, Rh, Pt –черни был подтвержден расчетами констант скоростей отдельных стадии- K_1,K_2 и K_3 (по схеме –I, таблица 2).

$$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C \xrightarrow{K_3} Д \text{ (схема – 1)}$$

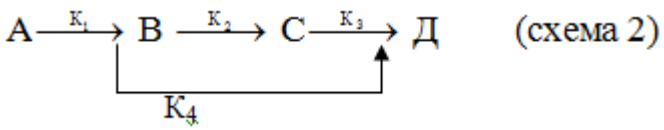
где: А- ПАК – C_6, В-ПДЕК- C_6, С-ПВК-C_6, Д-ПК-C_6 (схема 1)

Таблица 2- Костанта скоростей стадией гидрирования ПАК-C_6 на металлах платиновой группы при 303 К и 2,0МПа в этаноле

№	Катализатор	K_1,сек$^{-1}$	K_2,сек$^{-1}$	K_3,сек$^{-1}$	K_4,сек$^{-1}$
1	Rh	7,74	0,46	0,28	-
2	Pt	0,17	0,16	0,13	-
3	Pd	19,24	8,89	6,50	-
4	Ru	0,25	0,28	0,65	0,37

Расчет произвели на ЭВМ ЕС-1045, исходя из представлений о последовательным механизме гидрогенизации. Другие модели оказались несостоятельными, так как приводили к отрицательным значением констант скоростей.

На Ru-черни гидрирование ПАК – C_6 подчиняется последовательно параллельной схеме (схема 2).

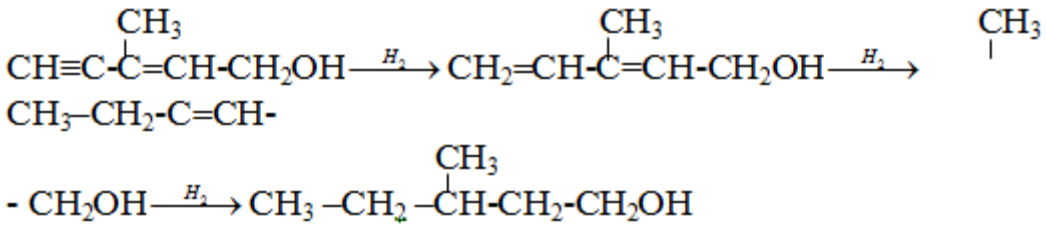


(схема 2)

Для проверки правильности предложенных моделей были рассчитаны изменение концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции во времени, исходя из полученных значении констант скоростей. Сравнение экспериментальных и расчетных изменении концентрации во времени показало, что модели верно отражают механизм изученной реакции (коэффициент корреляции - 0,991).

Также отметим, что данные полученные с использованием метода стабильных изотопов показали возможность протекания реакции гидрирования ПАК-C_6 по ассоциативному механизму, который характеризуется относительно высокой селективностью процесса [4].

Анализ состава катализата показал, что происходит последовательное насыщение C≡C - связи ПАК- C_6 до двойной, затем до одинарной, в последнюю очередь гидрируется изолированная двойная связь:



Продуктов 1,4 присоединения к диеновому карбинолу ПДЕК анализом не обнаружено.

Квантовохимический расчет зарядов на атомах и порядков связей (индексов Уайберга) в молекуле ПАК-C_6 в основном (S_0) возбужденном (T_4) состояниях, проведенный полуэмперическим методом МЧПДП показал, что присутствие электронакцепторных добавок на поверхности катализатора должно способствовать, адсорбции ПАК-C_6 по тройной связи (имеющей отрицательный заряд на атомах) и образованию H^+[3, с. 26]. Гидрирование двойных связей в этих условиях не происходит.

Следовательно, механизм гидрирования ПАК-C_6 определяется, в основном, энергетическими и адсорбционными свойствами металлов платиновой группы.

В качестве носителей были выбраны широко используемые для приготовления промышленных катализаторов оксиды алюминия, цинка, кремния и карбонат кальция. Применение носителя во всех случаях на 2-3 порядка увеличивают удельную активность катализатора и селективность процесса (по выходу ПДВК). По избирательности изученные катализаторы можно расположить в следующий ряд (по выходу ПДВК): 0,5% $Pd/CaCO_3$ (72,0%)> 0,5% Pd/ZnO (68,3%)> 0,5%Pd/Al_2O_3 (64,5%)> 0,5% Pd/SiO_2 (62,2%). Из этих данных следует, что катализаторы на носителях основного характера ($CaCO_3$, ZnO) проявляют большую селективность, чем в случае кислого носителя ($Al2O_3$, SiO_2), что вероятно, связано с образованием новых активных центров типа Pdn Znm и укреплением энергии связи Me-H.

По результатам этих исследовании в качестве селективных катализаторов для гидрирования изученного ацетиленового карбинола C_6 в диеновый спирт были выбраны 0,5% Pd/ZnO, $CaCO_3$.

В дальнейшем нами было изучено активность и селективность указанных катализаторов в реакции гидрирования ПАК-C_6 в соответствующий диеновый спирт на нанесенных палладиевых катализаторах в различных растворителях и с добавлением разных модифицирующих добавок в реакционную среду [3,4].

Из этих данных следует, что по избирательности гидрирования ПАК-C_6 в ПДЕК на 0,5% Pd/ZnO, $CaCO_3$. - катализаторах изученные растворители могут быть расположены в следующей последовательности: вода, гексан (80-85%) > спирты C_2 - C_8(72-80%) > ДМФА, диоксан, метанол

(62-72%). Между свойствами растворителей и селективностью гидрирования изученного ацетиленового карбинолов C_6 четкой корреляции нами не найдено. При этом установлено, что максимальная селективность процесса достигается в воде. Это, повидимому, связано с тем, что адсорбция воды выше, чем у образующихся диеновых и виниловых спиртов (за счет неподеленной пары электронов кислорода). В данном случае нами однозначно показано, что варьируя природу растворителя можно увеличить селективность процесса на 12-15%.

С целью повышения выхода целевого продукта (диенового спирта-C_6) нами было изучено влияние модифицирующих добавок: ацетатов железа, свинца, марганца, меди, сульфатов цинка и кадмия, иодидов калия, лития, цинка, меди и действия хинолина (0,5% Pd/ZnO). Все эти добавки увеличивали селективность 0,5% Pd/ZnO – катализатора (от 59,6 до 96,7% в зависимости от природы добавки), но при этом резко снижали скорость реакции. Максимальный эффект был достигнут при добавлении в реакционную смесь ацетата меди в количестве 0,15% от веса катализатора при гидрировании ПАК-C_6 на 0,5% Pd/ZnO в воде и этаноле [5]. В этих условиях выход целевого продукта составляет 98,0-99,0%. Отметим, что эти же количества добавок сохраняется при гидрировании ПАК-C_6 на 0,5% Pd/ $CaCO_3$ катализаторе. Следует отметить, что в результате проведенных исследовании (2013-2014 гг.) нами были подобраны рациональные условия восстановления указанного катализатора с размерами частиц палладия 10-60нм (в основном), распределение частиц металла на носителе неравномерное (данные электронного микроскопа ЭМ-125 К). Поверхность катализаторов определенная по адсорбции азота составляет 120-140 $м^2/г$.

На основании изложенного можно заключить, что нами разработаны условия восстановления полидисперсного 0,5% Pd/ZnO-катализатора модифицированного ацетатом меди, который обеспечивает 99,0-99,8% выход целевого продукта при гидрировании ПАК-C_6 в соответствующий диеновый спирт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Омаркулов Т.О., Шоқыбаев Ж.А. Избирательность нанесенных палладиевых катализаторов в селективном гидрировании ацетиленовых карбинолов C_6 // Ж. Вестник КазНПУ им. Абая МОН РК. - Алматы, 2009. -№3 (21). - С. 32-35.
2. Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш. Эффективные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых карбинолов C_6 до диеновых спиртов // Ж. Вестник КазНПУ им. Аль-Фараби МОН РК. - Алматы, 2010. - №2 (58). - С. 92-94.
3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш. и др. Влияние метода модифицирования 0,5% Pd/ ZnO-катализатора ацетатом меди на селективность гидрирования ПАК-C_6 в соответствующий диеновый спирт» // Известия НАН РК, Алматы, НАН РК: Ғылым, 2012. - №3 (393). - С. 24-27.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Исаева А.Б., Бергенева Н.С., Жылыбаева Н.К.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Рисовая шелуха (РШ) и абрикосовая косточка (АК) исследовались при различных температурах

На сегодняшний день одной из нерешенных проблем считается очистка производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Превышение ПДК ионов тяжелых металлов в воде наносит существенный урон окружающей среде. Современные основные направления применения

углеводных сорбентов связаны с технологическими процессами концентрации в газовой и жидкой средах, расщепления и адсорбционной очистки. Кроме того, возросла роль углеводных сорбентов в решении экологических проблем очистки питьевой воды и сточных вод от ионов тяжелых металлов, органических примесей.

Углеводные адсорбенты можно получить из всех видов органического сырья путем пиролиза. Одним из них является растительное сырье и его отходы. Косточки различных плодов, скорлупа различных орехов, виды деревьев и другие отходы сельскохозяйственных растений после обработки пригодны для использования в виде сырья [1].

В работе были применены рисовая шелуха и абрикосовая косточка.

Экспериментальная часть

В данной работе получение рисовой шелухи (РШ) и абрикосовой косточки (АО) проводилось при различных температурах. Процесс карбонизации проводился в реакторе термообработки при температуре 200-900˚С в потоке аргона на протяжении от 5 мин до 60 минут. Во время карбонизации определены процентное содержание потери массы образцов, содержание углевода в полученном продукте, их удельная площадь поверхности.

Результаты и их обсуждение

В работе были получены карбонизированные сорбенты на основе рисовой шелухи (РШ) и абрикосовой косточки (АК). Процесс карбонизации проводился при температуре 200-900˚С в потоке аргона на протяжении от 5 мин до 60 минут. После термообработки под потоком сухого аргона реактор был охлажден до комнатной температуры.

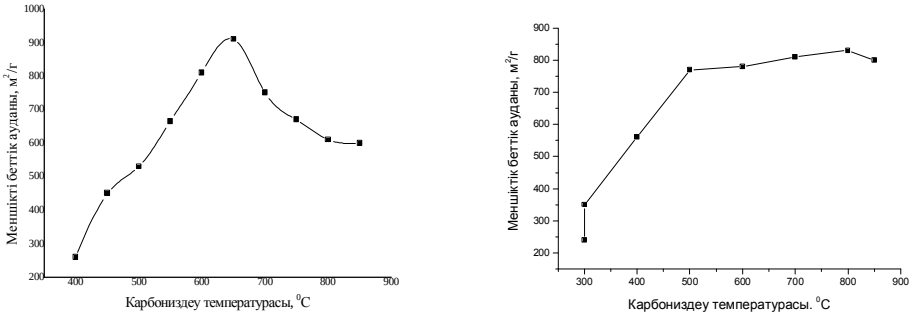
Стало известно, что при получении карбонизированных сорбентов на основе растительности они теряют 50-60% своего веса. При последующих повышениях температуры карбонизации увеличивалась разница между их изначальной массой и конечной массой.

Из результата элементного анализа можно увидеть, что при получении образцов при последующих повышениях температуры карбонизации содержание углевода увеличивается, а содержание водорода и кислорода уменьшается. Результаты элементного анализа приведены в таблице - 1.

Таблица 1. Данные элементного анализа сорбентов, карбонизированных при различных температурах

Сорбент	C, % масс.	H, % масс.	N, % масс.	O_2, % масс.	Отход, % масс.
Изнач. РШ	67,98	6,40	0,90	2,87	21,85
РШ -650˚С	81,99	4,35	2,67	2,33	8,66
РШ -700˚С	82,08	4,23	2,37	1,09	9,23
РШ -750˚С	83,45	4,18	2,25	1,52	8,60
РШ -800˚С	89,03	3,07	2,14	1,05	4,71
Изнач. СӨДС	67,98	6,40	0,90	2,87	21,85
$АК_{карб.}$ – 650°С	82,80	4,57	1,56	2,48	8,59
$АК_{карб.}$ – 700°С	82,30	4,36	1,60	2,09	9,65
$АК_{карб.}$ – 750°С	83,69	4,36	1,02	2,33	8,60
$АК_{карб.}$ – 800°С	92,85	3,03	1,60	1,05	1,47

Удельная площадь поверхности образцов была определена способом тепловой десорбции аргона. В ходе карбонизации температурой в 400˚С удельная площадь поверхности сорбентов на основе РШ достигает примерно 200 $м^2/г$. Удельная площадь поверхности сорбентов на основе РШ при карбонизации температурой 650˚С достигает максимального значения, т.е. 910 $м^2/г$. Удельная площадь поверхности карбонизированных сорбентов на основе АК повышается с 350 $м^2/г$ до 830 $м^2/г$. Для увеличения удельной площади поверхности применен способ паро-газовой активации. Процесс активации был проведен при участии газа-активатора (водяной пар) начиная с температуры 300˚С до выбранного значения [6].



а) б)

Рисунок 1. Зависимость от температуры удельной площади поверхности а) РШ и б) АК после активации паром

Заключение

Процесс получения углеводных материалов нановеличин на основе РШ и АК исследовался при различных температурах. Определены процентное содержание потери массы образцов при карбонизации, содержание углевода в полученном продукте, их удельная площадь поверхности. Было замечено повышение процентного содержания потери массы при увеличении температуры карбонизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Б.Н. Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурых углей // Химия в интересах устойчивого развития, 2001, №9, С. 443-459.
2. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Наука, Новосибирск, 1990, 130 с.
3. Мансурова Р.М., Таипова Р.А., Жылыбаева Н.К. Наноструктурированные карбонизованные сорбенты // III международн. симп. «Физика и химия углеродных материалов», 2004, С. 107-110.
4. Мансуров З.А., Жылыбаева Н.К., Уалиева П.С., Мансурова Р.М. Вестник ПГУ, №1, 2002,- с. 38-44.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО - ЖИДКОСТИ

Оспанов Х.К.

ЦФХМА лаборатория физикохимии металлургических процессов
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Многообразие процессов, используемых в гидрометаллургии, при обогащении руд, в химической технологии обусловило необходимость разработать общие принципы управления физико-химическими процессами с наименьшими затратами времени. Такая постановка вопроса связана с тем, что общая ситуация в области гидрохимического процесса, протекающего на границе раздела фаз (гидрометаллургия, обогащение руд, химическое обогащение, методы селективного растворения, геохимические процессы), такова, что до настоящего времени отсутствует количественная теория, способная предсказать скорость даже элементарной химической реакции, также отсутствует общий принцип выбора растворителей в гидрометаллургии и флотореагентов в условиях флотации. Кроме того, невозможно ответить на вопрос (без проведения эксперимента), почему в одном каком-то растворителе одно вещество растворяется лучше, а другое хуже.

В целом, отсутствие ответов на такие вопросы приводит, в свою очередь, к затруднению выбора оптимальных условий извлечения ценных металлов при переработке минерального сырья.

При разработке технологического процесса протекающего на границе раздела твердое тело-жидкость оптимальные условия чаще всего находили методом подбора, не принимая во внимание в должной мере ни термодинамические свойства твердых тел, ни кинетику соответствующих процессов. Конечно, технологи и исследователи так поступали не от хорошей жизни. Во-первых, необходимо констатировать, что использование традиционного подхода классической термодинамики и формальной кинетики для такого сложного процесса некорректно. Во-вторых, во многих случаях, в особенности для гетерогенных процессов прогноз различия способностей минералов и строго количественная оценка термодинамических характеристик были затруднительны из-за отсутствия исходных термодинамических данных для сложных минералов, а также из-за неопределенности состава продуктов реакций. В-третьих, скорость растворения твердых тел в растворителях определяется изменением многих факторов, связанных сложными закономерностями. Огромное количество допущений, вводимых при попытке использования процессов растворения полидисперсных системах в реальных промышленных условиях, практически исключают их применимость. Значит, им не удалось получить надежные данные в такой сложной системе по удельной и констант сложной реакций.

Для процессов, протекающих на границе раздела фаз в неравновесных условиях, необходим другой подход. Для исследования неравновесных процессов, протекающих на границе раздела фаз твердое тело-жидкость, использование ныне существующего, только эмпирического поиска условий протекания подобных химических процессов не всегда позволяет обосновать и оптимизировать рассматриваемые процессы.

Наверное, сегодня очевидно, что без создания и внедрения в практику современных инновационных технологий развитие цивилизованного общества просто невозможно. Однако поиски новых методов и технологий методом проб и ошибок, в основном, уже дело прошлого. В настоящее время для этого необходимо глубокая научно-техническая и экологическая проработка соответствующей проблемы. В особенности в области гидрохимического сложного процесса протекающего на границе твердое тело-жидкость.

Экспериментальному исследованию условий осуществления неравновесных конкурирующих реакций должно предшествовать их теоретическое изучение, которое позволило бы, во-первых, осуществить прогноз различия реакционной способности минералов (твердых веществ) и, во-вторых, предсказать скорости неизученных процессов.

В настоящее время наиболее важной задачей в области физической химии является создание общих принципов прогнозирования (теории управления физико-химических процессов протекающие на границе раздела твердое тело-жидкость) различия реакционной способности твердых веществ (минералов) и выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья и прогноза последовательного прохождения конкурирующих сложных реакций, протекающих на границе твердое тело-жидкость, с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

Разработанная автором данной статьи теория управления физико - химическими процессами состоит из 4 частей, на каждую часть получен диплом научного открытия от Международной ассоциации научных открытий.

Международная академия авторов научных открытий награждала автора данной работы:

- за открытие, связанное с введением уникальной новой термодинамической величины средней атомной энергии образования твердых веществ (кДж/моль·атом), позволяющей не только количественно прогнозировать и оценивать различия реакционной способности твердых веществ (без проведения эксперимента), но и прогнозировать скорости неизученных процес-

сов. Используя эту величину, рассчитанную на уровне атома, автор установил новый закон и соответственно теорию управления физико-химическими процессами, протекающие на границе твердое тело-жидкость, и показал широкий спектр использования в различных областях науки и техники (2003 г.) [1-5];

- за открытие эффекта гальванического действия между сульфидами на границе твердое тело-жидкость и разработку общего принципа регулирования действия гальванического эффекта между сульфидами в водной среде (2004 г.) [1-3].

В данном открытии установлены основные закономерности возникновения и изменения интенсивности (скорости) эффекта гальванического действия между сульфидами в водной среде в зависимости от различных факторов. В настоящем открытий показано, что закономерное изменение интенсивности эффекта гальванического действия между сульфидами происходит в зависимости от общей массовой доли железа, содержащегося в сульфидах, от структуры и типа химической связи, а также одновременно от таких факторов, как pH раствора и природа комплексообразующего реагента.

Разработаны общие принципы урегулирования действия гальванического эффекта между сульфидами в гидрохимическом процессе:

- за открытие теории реакционной способности (закона) выбора эффективного действия растворителей для вскрытия (растворения) труднорастворимых минералов в условиях переработки минерального сырья (2009 г.) [4-6];

- за экспериментальное открытие в установлении взаимосвязи между энтропией активации растворения и скорости процесса и нетрадиционными термодинамическими характеристиками, в частности, средней атомной энергии образования твердых веществ, нового химического сродства и стационарного потенциала системы минерал-электролит-электрод (2013 г.) [4-6].

Предыстория открытия такова – до сих пор по классической науке считалось, что термодинамика, имеющая дело с превращениями форм энергии, и кинетика-учение о химических скоростях – между собой не коррелируются. Автору удалось впервые в мире выявить эту связь и экспериментально ее доказать. Это было революцией в науке, т.е. эта взаимосвязь позволяет прогнозировать скорость неизученных реакций.

В процессе работы над созданием теории управления физико-химическими процессами в 1970 г. автором впервые была введена уникальная новая термодинамическая величина - среднеатомная энергия образования $D_f\overline{G}^0$, показан широкий спектр ее использования в различных отраслях химии, гидрометаллургии, геохимии, флотации руд [1].

Используя эту величину, рассчитанную на уровне атома, автором установлен новый закон, состоящий из четырех положений, имеющих большое теоретическое и практическое значение как для исследователей в области науки, так и для технологов, работающих в области изучения процессов на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, т.е. в области переработки минерального сырья [1].

Установленная взаимосвязь между средней атомной энергией образования твёрдых веществ $\Delta_f\overline{G^0}$ и различными кинетическими характеристиками привели к установлению новой закономерности. За это открытие международная ассоциация авторов научных открытий вручила автору данной статьи диплом № 238 от 7 октября 2003 г.

Сущность открытия состоит в том, что введение новой величины - средней атомной энергии образования твердых веществ (определенной как стандартная энергия Гиббса образования Δ_rG^0 из простых веществ, деленная на число n всех атомов вещества) - $\Delta_f\overline{G^0} = -\frac{\Delta_rG^0}{n}$, где n - число атомов в твердом веществе, позволило обнаружить неизвестную ранее закономерность: скорость растворения минералов в различных комплексообразующих реагентах и окислителях возрастает с уменьшением их средней атомной энергии образования (четвертое положение).

Осуществлен количественный прогноз различия реакционной способности для минералов металлов стратегического назначения **Be, Cu, Zn, Pb, Sb, Bi, Ag, Se, Te, W, Mo, Re, U ,** где их реакционная способность симбатно изменяется с изменением величины средней атомной энергий образования твердых веществ $\Delta_f \overline{G}^0$ по отношению к данному реагенту без проведения эксперимента, впоследствии подтвержденным многочисленными экспериментальными кинетическими характеристиками **(W, K, E_a)**. Автором создана первая в мире теория реакционной способности твёрдых веществ, признанная ведущими учеными мира [1].

Как показано, в нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минералов к одному атому структурной единице оказалось эффективной, надежной величиной в реальных условиях, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто - формуле. В последнем случае имеется в виду мольная термодинамическая функция $\Delta_f G^0$ (кДж/моль).

Здесь, по мнению автора, проявляется фундаментальная закономерность для физико-химических явлений, состоящая в том, что между кинетическими и термодинамическими свойствами должна существовать детерминированная связь.

Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям средней атомной энергии образования минералов $\mathbf{\Delta_f \overline{G}^0}$, даже не определяя скорость процесса в тех случаях, когда это затруднительно из-за сложности протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость процессов или из-за отсутствия мономинеральных образцов. Тем более из эмпирического соотношения $\ln \frac{W_2}{W_1} = a(\Delta_f \overline{G_2}^0 - \Delta_f \overline{G_1}^0)$ видно, что различия в скоростях растворения двух выбранных минералов определяются разностью их среднеатомных энергии образования $\mathbf{\Delta_f \overline{G}^0}$.

Чем меньше по абсолютной величине средняя атомная энергия образования твёрдых веществ, тем больше скорость процесса.

Именно данные о различии в скоростях растворения веществ в различных растворителях являются важнейшим ориентиром в выборе оптимальных условий их избирательного растворения или разделения.

Но самое уникальное свойство средней атомной энергии образования, в отличии от других термодинамических величин, это то, что она хорошо коррелирует со скоростью процесса и позволяет определить скорость неизученных реакций в пределах однотипных реакций. Из этого следует, что средняя атомная энергия образования твердых веществ носит универсальный характер, в отличии от других термодинамических характеристик.

Надежность и точность любого теоретического прогноза подтверждается экспериментально. Экспериментальная проверка подтвердила правомерность данного прогноза.

Нами впервые в третьем открытии введено в научный обиход новое понятие *приведенное значение изменение энергии Гиббса химической реакции* (новое химическое сродство) ($\Delta rG^0/n$), которое позволяет осуществить прогноз эффективности действия растворяющего реагента для вскрытия труднорастворимого минерала и прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость, при переработке минерального сырья гидрохимическим методом (гидрометаллургия, химическое обогащение, химическая технология, флотации).

На основе систематических теоретических и экспериментальных исследований установлена неизвестная ранее закономерность изменения эффективности действия растворяющих реагентов и последовательности прохождения конкурирующих реакций, заключающаяся в том, что эффективность действия растворяющего реагента и последовательность прохождения конкурирующих реакций, закономерно меняется в зависимости от приведенного значения нового химического сродства ($\Delta rG^0/n$).

Мы имеем в природе в основном минералы сложного состава, то есть в них может входить до нескольких десятков со-

единений. Наша задача как химиков найти нужный растворитель, с помощью которого мы легко и наиболее полно извлечем из руды нужный нам металл. Так вот на поиски этого растворителя и оптимальных условий у ученых, как у древних алхимиков, уходят годы экспериментов. А с помощью теперь уже признанной всем научным миром теорией на уровне электронов это можно рассчитать по достаточно простой формуле! И не надо долгие годы опытным путем это выяснять [2-6].

Теоретически и экспериментально доказано, что приведенное значение нового химического сродства ($\Delta rG^0/n$), в общем случае, служит критерием для решения важной проблемы при переработке минерального сырья гидрохимическим методом: во-первых, прогноз различия реакционной способности твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту. Во-вторых, для качественного и количественного прогноза эффективности действия растворяющих реагентов для полного вскрытия (разложения) труднорастворимых минералов. В-третьих, позволяет осуществить прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость. В этом заключается новизна предлагаемого открытия. Все эти прогнозы опираются на теоретический учет влияния основных факторов, определяющих направления и скорости протекающих реакций. Разработка общего принципа прогноза особенно важна и актуальна при совершенствовании и разработке новых технологий, не проводя трудоемких экспериментов с наименьшими затратами времени.

Научное и практическое значение данного открытия, заключающегося в разработке общих принципов прогнозирования, состоит в том, что она дает возможность научно обоснованно вести поиск выбора эффективно действующих растворяющих реагентов и оптимальных условий избирательного растворения минералов из минерального сырья в тех или других растворителях, и находить пути целенаправленного изменения свойств, как растворителей, так и минералов (твердых веществ) с наименьшими затратами времени.

Новизна и оригинальность этих открытий заключается в том, что к настоящему времени в мире не существует таких общих научных принципов управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело – жидкость.

Путь к открытию был непрост. Идея, лежащая в основе открытия, пришла автору доклада ещё в самом начале трудовой деятельности, когда работал на заводе. Завод был многопрофильный, со сложной технологией. Много было нерешённых проблем, в частности, терялись металлы в отходах и хвостах флотации. Директор завода, Михаил Константинович Щуркин, собрал всех инженеров и сказал: «Вы должны выполнять не только свою функцию как инженера-технолога, но и участвовать в совершенствовании существующей технологии как вдумчивые исследователи». Уже тогда стало понятно, что научно - теоретический подход очень важен для успешных технологических разработок. Он был не только прогрессивным руководителем, но и заботливым наставником молодёжи. Он поддерживал такой подход к работе.

Он подчёркивал, что университетское образование именно этим отличается от технологического. Весьма ему благодарен за то, что он способствовал повышению квалификации автора, молодого специалиста, путём стажировок в ведущих научно-исследовательских институтах и научно-исследовательских лабораториях при заводах бывшего СССР, таких, как ЦНИГРИ, ГИНЦВЕТМЕТ, Уральский Научный центр. Пышминский завод на Урале и др.

Конечно, всего этого было недостаточно. Появилась необходимость обучаться дальше, поступить в аспирантуру в свой родной университет КазГУ, затем в докторантуру МХТИ (Москва). Автору доклада очень повезло с учителями. Я благодарен профессору Беремжанову Батырбеку Ахметовичу, доценту З.Б. Рождественской, профессору М.Х. Карапетъянцу (МХТИ). Благодаря им моя идея выкристаллизовалась в стройную теорию, которая уже признана ведущими учёными мира, по ней опубликованы 1 монография в Москве, 5 монографий в Лондоне и 2 монографии в Берлине. О профессоре Б.А. Беремжанове го-

ворит надо особо, он много значил в моей жизни. Об этом я писал в книге воспоминания «Путь в большую науку».

Так, использование установленной закономерности позволило разработать способы последовательного селективного растворения меди, золота, серебра, бериллия, вольфрама, рения, свинца, цинка, висмута, сурьмы из руд и продуктов их переработки, защищенных авторскими свидетельствами СССР и РК.

Изложенный принцип количественного прогнозирования химической активности твердых веществ на основе сравнения средней атомной энергии образования твердых веществ $\Delta_f \overline{G^0}$ подтвержден на примере целого ряда классов соединений как учениками, так и другими исследователями. С использованием теоретической концепции автора, разработаны и внедрены в промышленность эффективные технологии с значительным экономическим эффектом на предприятиях цветной металлургии СССР и РК, а также на предприятиях военно–промышленного комплекса.

За совокупности материала научных открытий в 2011 году Международная ассоциация по водородной Энергетике, находящаяся в США в городе Майами, номинировала профессора Оспанова на Нобелевскую премию по химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. - М.: Недра. 1993. - 175 с.
2. Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. - 125 с.
3. Ospanov H.K. A general principle of controlling the effect of galvanic action between sulphides under the conditions of a hydrochemical process. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
4. Ospanov H.K. Theory of controlling. A physyco-chemical process-taking place at the interface solid-liquid. - London: Flint River, 2004. – 130 p.
5. Оспанов Х.К. Средняя атомная энергия Гиббса образования твердых веществ (минералов) и перспективы ее использования в различных областях науки. – Алматы: Комплекс, 2004. - 68 с.
6. Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий) – Алматы: «ТОО BTS paper», 2012. – 366 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА СУХОЖИЛИЙ МАРАЛА НА СОДЕРЖАНИЕ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ

Афанасенкова И.В., Канопиянова С.М., Калиева А.О.
Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

В условиях нестабильности современной экологической ситуации, являющейся причиной возникновения более шестидесяти процентов различных заболеваний, существует необходимость в создании новых форм оздоровления людей с использованием препаратов, сочетающих в себе и лечебные, и профилактические свойства. К таковым относятся препараты на основе продукции пантового оленеводства. В настоящее время разработан широкий спектр препаратов на основе пант различных видов оленей (пантокрин, рантокрин, велкорнин, сайторин и др.) и побочной продукции пантового оленеводства. К побочной продукции пантового оленеводства относят кровь, сухожилия, хвосты, половые органы самцов, матки с зародышами и околоплодной жидкостью оленей. Запатентованы способы получения биологически активного продукта из хвостов пантовых оленей (РФ №2327476 от 27 июня 2008 г.), полу-

чены патенты на «Триокрин» (РФ № 2423880 от 20.07.2011) и «Способ получения лекарственного сырья для наружного применения» (заявка РФ №2010142130/15 (060501) от 13.10.2010) [1, 2] и др.

Химический состав основной и побочной продукции пантового оленеводства изучен по различным показателям. Выявлено, что содержание веществ зависит от вида оленей, возраста, пола, сезона года, места обитания [3–5]. Исследования в основном проведены на базе хозяйств Российской Федерации. Исследования химического состава побочной продукции на территории Казахстана в настоящее время проведены в минимальном объеме [6]. Недостаточная изученность вторичного сырья ограничивает его широкое использование в Казахстане, что и определило направление нашего исследования.

В качестве объекта исследования нами были выбраны сухожилия оленей, которые в народной медицине используются в виде порошка, водного и спиртового экстрактов. Предметом исследования были выбраны стероидные гормоны, так как ряд авторов считают, что именно эти вещества являются основным действующим началом препаратов на основе продукции пантового оленеводства [7].

Для выявления и определения уровня гормонов успешно применяются иммуноферментные анализы, благодаря относительной простоте и высокой чувствительности метода (средняя чувствительность ИФА - 10^{-9} - 10^{-12} моль).

Изучение химического состава сухожилий, а именно стероидных гормонов (тестостерона, эстрадиола, прогестерона) включало в себя две стадии: качественное определение с использованием цветных реакций и количественное - твердофазным конкурентным иммуноферментным анализом в сочетании со спектрофотометрической фиксацией аналитического сигнала).

Ранее нами были проведены исследования по установлению содержания стероидных гормонов в спиртовом экстракте сухожилий марала, в ходе которого было доказано наличие группы гормонов стероидной природы в исследуемом объекте и определено количественное содержание тестостерона, прогестерона, эстрадиола [8].

Так как водный экстракт сухожилий может стать альтернативным источником биологически активных веществ, необходимы более глубокие исследования по установлению биохимического состава данного объекта.

В основе пробоподготовки методика аналогичная способу получения биологически активного продукта из хвостов пантовых оленей, изложенная в патенте «Способ получения биологически активного продукта из хвостов пантовых оленей» (№ 2327476 от 27 июня 2008 года).

Сухожилия очищают от пленки и измельчают в крупный порошок. Водный экстракт сухожилий марала получают в аппарате Сокслета. В измельченное сырье массой 25 грамм добавляют дистиллированную воду объемом 250 $см^3$, при этом соотношение сырья и экстрагента составило 1:10. Экстракцию проводят при 120˚С в течение 2,5 часов [9].

Данная методика пробоподготовки является одинаковой как для качественного, так и для количественного определения.

Предварительно проведенные качественные реакции на выявление группы стероидных гормонов (с концентрированной серной кислотой, с *p* - толуолсульфокислотой, ванилином, сульфаниловой кислотой) дали положительный результат.

Реакция с концентрированной серной кислотой:к 1 $см^3$анализируемого образца добавляют 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты (без нагревания). Полученный бесцветный или желтый раствор, при добавлении 1 $см^3$ воды, приобретает желтую окраску (с переходом в красно - коричневую) или интенсивную флуоресценцию. Появление характерной окраски свидетельствует о содержании группы стероидных гормонов.

Реакция с *p*-толуолсульфокислотой: к 10-100 микрограмм анализируемого раствора добавляют 20 микрограмм кристаллической *p*-толуолсульфокислоты и нагревают до 110 - 120 ˚С. Стероиды дают при этом окраску от желтой до красно - коричневой и флуоресценцию.

Реакция с ванилином и серной кислотой: 5 грамм вещества смешивают в фарфоровой чашке с 5 грамм ванилина и 100 каплями концентрированной серной

кислоты и, перемешивая содержимое чашки вращением, нагревают на водяной бане в течение 60 секунд. Появляется красная или коричневая окраска, изменяющаяся после охлаждения и добавления 2 $см^3$ спирта, свидетельствует о наличии группы гормонов.

Около 50 миллиграмм сульфаниловой кислоты растворяют при слабом нагревании в 2 $см^3$ разбавленной соляной кислоты. К раствору после охлаждения в ледяной воде приливают по каплям при перемешивании 0,3 $см^3$ раствора нитрата натрия (10%). При добавлении к полученному диазосоединению из сульфаниловой кислоты анализируемого раствора в смеси 3 $см^3$ раствора гидроксида калия и 2 $см^3$ воды появляется красная окраска. Появление красной окраски подтверждает наличие в анализируемом растворе женского гормона - эстрадиола [10].

Таким образом, можно сделать вывод о наличии стероидных (половых) гормонов в водном экстракте сухожилий марала.

В исследуемой водной вытяжке сухожилий марала количественно определялись следующие гормоны: прогестерон, тестостерон, эстрадиол. Определение данных гормонов проводилось твердофазным конкурентным иммуноферментным анализом в сочетании со спектрофотометрической фиксацией аналитического сигнала. Для определения гормонов в анализируемом объекте использовались стандартные наборы реагентов: Тестостерон – EIA 1559, Эстрадиол – EIA 2693, Прогестерон – EIA 1561.

В лунки микропланшета, на поверхности которых адсорбированы специфические антитела (анти-прогестерон, анти-тестостерон, анти-эстрадиол), вносят исследуемый образец и соответствующий конъюгат (прогестерон-пероксидаза, тестостерон-пероксидаза, эстрадиол - пероксидаза). Эндогенный гормон в пробе конкурирует с конъюгированным антигеном и пероксидазой хрена за связывание с антителом, которое сорбировано на микропанелях. После инкубации несвязавшийся-конъюгат смывается. Добавление в лунки субстрата приводит к образованию окрашенного в голубой цвет продукта, который меняется в желтый цвет при добавлении стоп-реагента, вносимого для остановки реакции. После проводится измерения оптической плотности при 450 нм. Интенсивность окраски обратно пропорциональна концентрации гормона в исследуемых образцах.

Экспериментальные данные количественного определения гормонов в водном экстракте сухожилий и пантокрине, в качестве объекта сравнения, представлены в таблице 1.

Обобщая основные результаты исследования, можно сделать выводы. Экспериментально определено, что сухожилия, как и пантокрин, содержат вещества стероидной природы, а именно прогестерон, тестостерон, эстрадиол. Экспериментально установлено количественное содержание искомых гормонов, что позволило прийти к выводу о том, что из определяемых гормонов, в отличие от пантокрина в водном экстракте сухожилий, преобладает тестостерон.

Таблица 1. Содержание гормонов в водном экстракте сухожилий ипантокрине

Исследуемый образец	С, нмоль/л		
	тестостерон	эстрадиол	прогестерон
Водный экстракт сухожилий	3,40	1,066	0,25
Пантокрин	1,160	0,170	4,85

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ получения биологически активного продукта "Триокрин": пат. 2423880 Рос. Федерация. №2000 10100068; заявл. 11. 02. 2010; опубл. 20.07.2011.
2. Способ получения биологически активного продукта из хвостов пантовых оленей: пат. 2327476 Рос. Федерация. № 2007102378; заявл. 22.01.2007; опубл. 27.06.2008.
3. Неприятель А.А., Луницын В.Г., Володкина А.И. Зависимость качества пантов маралов от продуктивности, возраста и места обитания животных // Сибирский вестник с.-х. наук. - 2008. - № 11.- С. 44–51.

4. Луницын В.Г., Володкина А.И. Сравнительный биохимический анализ биосубстанций из продукции парковых и диких маралов // Сборник научных трудов “Проблемы пантового оленеводства и пути их решения” (СО РАСХН. ВНИИПО). - Барнаул, 2007.- Т. 3.- С. 148–158.
5. Луницын В.Г., Володкина А.И. Сравнительный анализ биохимического состава пантов разных природно-климатических зон //Сборник научных трудов “Проблемы пантового оленеводства ипути их решения” (СО РАСХН.ВНИИПО).- Барнаул, 2007. -Т. 3. - С. 181–185.
6. Афанасенкова И.В., Колесникова Е.Н., Савина О.В. Исследование состава жидких отходов консервации пант // Материалы VI науч.-метод. Конф. “Особенности подгот. Специалистов в условиях университета”.- Усть-Каменогорск: ВКГУ, 1997.- С. 384–387.
7. Силаев А.Б., Галкин В.С., Филиппова Л.А. Химическая природа биологически активных веществ пантов // Сборник научныхтрудов “Пантовое оленеводство”. – Вып. 4.- Барнаул, 1975.-С. 93–100.
8. Афанасенкова И.В., Канопиянова С.М., Калиева А.О. Исследование спиртового экстракта сухожилий марала на содержание стероидных гормонов // Сборник научных статей Международной молодежной школы-семинара "Ломоносовские чтения на Алтае". - Барнаул: Издательство Алтайского государственного университета, 2013. - С. 358-361.
9. Способ получения биологически активного продукта из хвостов пантовых оленей: пат. 2327476 Рос. Федерация. № 2007102378; заявл. 22.01.2007; опубл. 27.06.2008.
10. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: пер. с нем. - Л. : Химия, 1991. - С. 448-454.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ СУКЦИНАТОВ МЕДИ, ЦИНКА И БАРИЯ

Фомин В.Н., Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Алдабергенова С.К., Дремалин А.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
Караганда, Казахстан

Повышенное внимание к функциональной и конструкционной керамике в последнее время настолько возросло, что можно говорить о своеобразном керамическом возрождении как важнейшей тенденции современного материаловедения. Причины этого возрождения обусловлены многими обстоятельствами, и прежде всего возможностью создания новых материалов с необходимыми свойствами.

Самый распространенный метод получения новых керамических материалов, высокотемпературный синтез в твердой фазе, включает в качестве первой стадии получение однородной смеси порошков исходных веществ. Наряду с традиционным механическим истиранием, в последнее время часто используется метод совместного осаждения компонентов шихты из водных растворов. Существенным требованием при подборе осадителя является возможность его беспрепятственного удаления при последующей промывке и термической обработке. С учетом этого требования чаще всего осадитель выбирается среди карбонатов, гидроксидов, аммиака или анионов органических кислот. Методика осаждения заключается в одновременном добавлении растворов, содержащих необходимые катионы, к избытку раствора осадителя. Если для осаждения используются дикарбоновые кислоты и их анионы, то полнота осаждения, а значит и состав осадка, будут зависеть от природы катионов, pH среды и молярного соотношения реагентов.

Задачей исследования являлось изучение особенности совместного осаждения сукцинатов меди (II), цинка и бария. Полученные в этой системе продукты могут

быть использованы для твердофазного синтеза купратов, потенциально обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью [1].

С целью уменьшения числа опытов и получения зависимостей выхода и состава осадка от условий процесса в виде математических формул мы использовали метод вероятностно-детерминированного планирования эксперимента в модернизированном варианте [2].

В качестве варьируемых факторов были выбраны концентрации меди, цинка, бария и значение pH среды. Факторы варьировали на 4-х уровнях. Концентрация сукцината в экспериментах была выбрана избыточной. Уровень pH среды регулировался добавлением аммиака. Позиция пятого фактора в плане эксперимента оставалась вакантной.

В таблице 1 представлены данные по суммарному выходу осадка сукцинатов.

Таблица 1. Выход суммы сукцинатов

№	$C(Cu^{2+})$, M	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4	Фактор 5	Результат
1	2	2	2	8	1	33
2	2	4	4	9	2	36
3	2	6	6	9,5	3	30
4	2	8	8	10	4	40
5	4	2	4	9,5	4	27
6	4	4	2	10	3	36
7	4	6	8	8	2	20
8	4	8	6	9	1	19
9	6	2	6	10	2	24
10	6	4	8	9,5	1	27
11	6	6	2	9	4	40
12	6	8	4	8	3	28
13	8	2	8	9	3	29
14	8	4	6	8	4	31
15	8	6	4	10	1	39
16	8	8	2	9,5	2	47

На рисунках 1-4 представлены частные зависимости выхода осадка от концентраций катионов и pH среды.

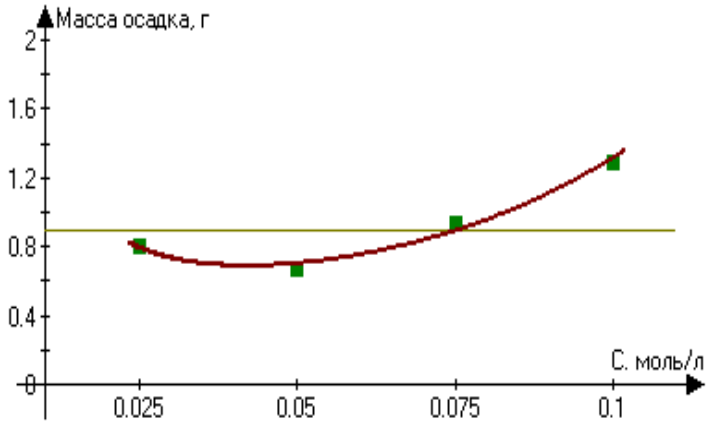


Рис. 1. Частная зависимость полученного осадка от концентрации раствора $CuCl_2$

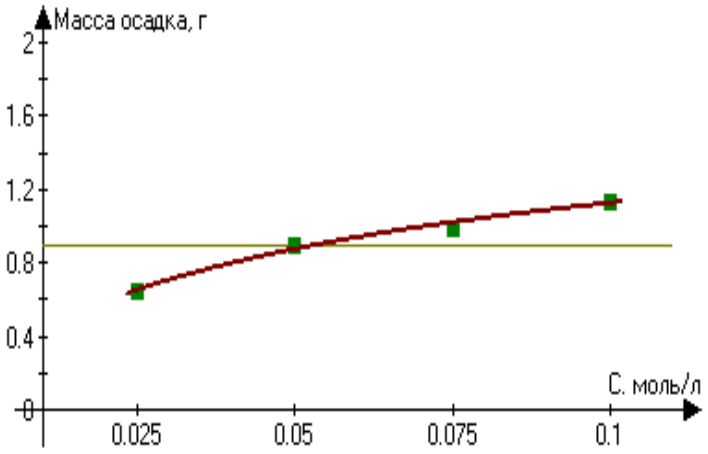


Рис. 2. Частная зависимость количества полученного осадка от концентрации раствора $ZnCl_2$

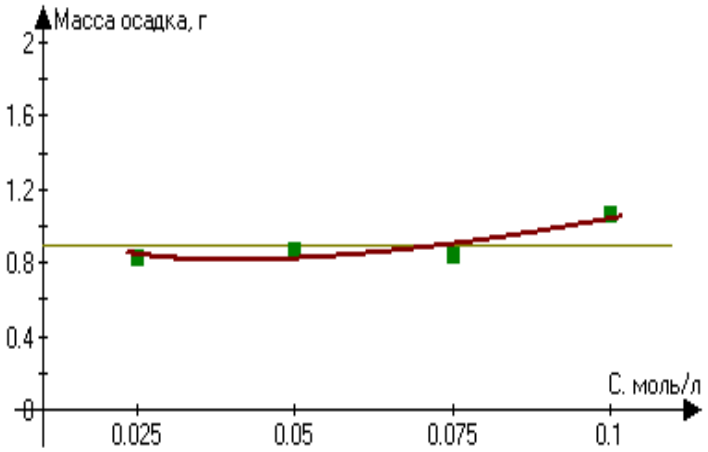


Рис. 3. Частная зависимость количества полученного осадка от концентрации раствора с содержанием $BaCl_2$

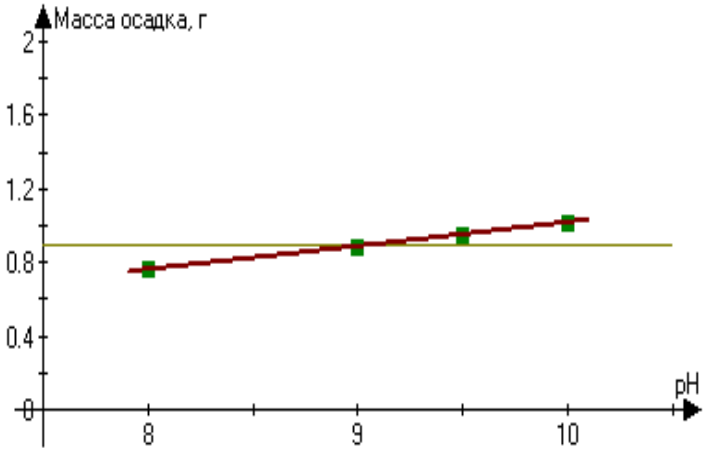


Рис. 4. Частная зависимость количества полученного осадка от pH среды

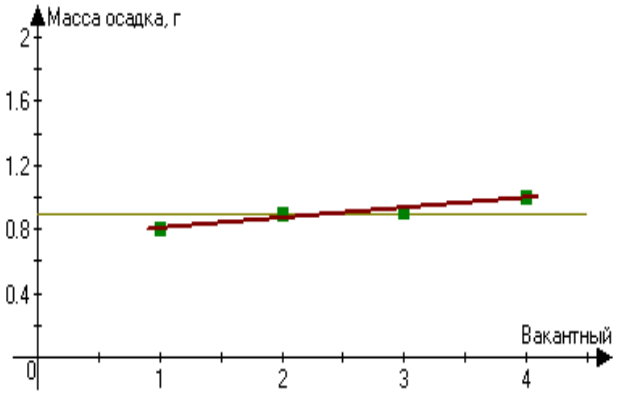


Рис. 5. Частная зависимость количества полученного осадка от вакантного фактора при процессе совместного осаждения

Реакционную смесь после извлечения осадка подвергали анализу на остаточное содержание элементов, которые определялись фотометрическим [3] и титриметрическим методами [4]. Результаты фотометрического анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты фотометрического анализа

№	Zn		Разбавление
	A	c, моль/л	
1	0,30507982	0,0003151	1000
2	0,6477258	0,000669	1000
3	0,3756616	0,000388	1000
4	0,367916	0,00038	1000
5	0,426008	0,00044	1000
6	0,3892164	0,000402	1000
7	0,48623004	0,005022	10000
8	0,2652868	0,00274	10000
9	0,396962	0,00041	1000
10	0,750355	0,000775	1000
11	0,11386032	0,001176	10000
12	0,6162593	0,006365	10000
13	0,6399802	0,000661	1000
14	0,9759456	0,001008	1000
15	0,4521494	0,000467	1000
16	0,9623908	0,000994	1000

Данные, приведенные в таблице 2, были рассчитаны по логарифмированному уравнению Бугера-Ламберта-Беера-Бернара [3].

Для получения необходимой нам смеси оксидов (смешанного оксида), изначальный осадок подвергся термической обработке в присутствии кислорода воздуха, т.е. прокаливанию при температуре 450 – 500°С. После термической обработки осадки вновь были подвергнуты взвешиванию. Полученные данные были использованы для получения частных зависимостей.

Выявленные в ходе исследования закономерности могут быть положены в основу исследования систем, содержащих другие катионы. Анализ полученных результатов показывает, что переход металлов из реакционных смесей в осадок происходит в зависимости от изменения концентрации исходных растворов солей и pH среды и вакантного фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капаев Ю.В. С купратным багажом к комнатнотемпературной сверхпроводимости. // Успехи физических наук, 2008, №2. – 202 с.

2. Беляев С.В. Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // Сб. «Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения». - Алматы, 2008. - Т. 9. – С. 599 – 633.
3. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. – М.: «Химия», 1967. – 184 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСЕЙ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ

Адильбекова А.О., Омарова К.И., Мусабеков К.Б., Карайтова М., Каракулова А.
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Введение

Республика Казахстан занимает в мире по запасам и добыче нефти одно из ведущих мест. В настоящее время проблема деэмульгирования нефти является актуальной для стран занимающихся нефтедобычей. Проблема подготовки нефти к переработке осложняется образованием эмульсий нефти с пластовой водой. Нефти, добываемые в Казахстане, варьируются от легких до тяжелых. Запасы тяжелых нефтей значительно превышают запасы легких и маловязких нефтей [1]. Тяжелые нефти характеризуются высокой плотностью (> 920 кг/м^3) и высоким содержанием асфальтенов, смол, высокомолекулярных парафинов. Известно, что эти компоненты могут стабилизировать нефтяную эмульсию. Поэтому подготовка нефти к переработке, включает в первую очередь обезвоживание и обессоливание нефти, т.е. разрушение нефтяной эмульсии. Целью настоящей работы является изучение физико - химических свойств и устойчивости водонефтяной эмульсии, а также изучение деэмульгирующих свойств маслорастворимых смесей неионных блоксополимеров на основе оксиалкилированных соединений.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая нефть месторождения Западного Казахстана Аксаз. Плотность нефти при температуре 20^{o}С составляла 921 кг/м^3.

Содержание воды в сырой нефти определяли методом Дина-Старка [2]. Содержание солей определяли титрометрически [3].

ИК-спектры образцов нефти сняты на Фурье ИК-спектрометре «Specrtum-65» (Perkin Elmer) в диапазоне 4000-450 см$^{-1}$.

Дисперсность нефтяной эмульсии определяли методом оптической микроскопии с помощью оптического микроскопа «Leica DM6000M», предоставленного ННЛОТ КазНУ им.ал-Фараби.

Устойчивость нефтяной эмульсии определяли по количеству отделившейся воды. В нефтяную эмульсию добавляли деэмульгатор, перемешивали при помощи диспергатора IKA T 10 basic ULTRA-TURAX (Германия) и помещали в термостат.

В качестве деэмульгаторов использовали неионные ПАВ – блоксополимеры на основе оксида этилена и оксида пропилена (Германия).

Результаты и обсуждения

Устойчивость нефтяных эмульсий определяется содержанием поверхностно-активных веществ (нафтеновые и жирные кислоты), входящих в состав нефти. Такие компоненты являются природными стабилизаторами нефти и образуют структурно-механический барьер на межфазной границе раздела вода-нефть, препятствующий коалесценции капель воды [4, 229]. В тяжелых нефтях стабилизирующее действие оказывают высокомолекулярные менее поверхностно-активные компоненты, такие как асфальтены и смолы, вследствие их дифильности.

Содержание воды (2,31%) и хлористых солей (141 мг/л) превышает их допус-

тимое количество для переработки нефти [5]. В настоящее время, как показывает отечественный и международный опыт, требования для нефти, поступающей на НПЗ, повышаются и содержание воды должно быть не более 0,2%, хлористых солей – 3 мг/л и механических примесей не выше 0,005% [6]. Так как вода и хлористые соли наносят значительный ущерб при транспорте и переработке нефти, вызывая коррозию оборудования. Также известно, что эмульгированная вода повышает вязкость нефтяной эмульсии при транспорте и способствует выкипанию нефти при перегонке, нарушая работу аппаратов. Механические примеси могут отлагаться на стенках трубопроводов и оборудования, уменьшая их поперечное сечение и вызывая износ оборудования. Кроме того механические примеси также оказывают стабилизирующее действие на эмульсию вода-нефть, образуя твердые стабилизаторы нефти. Следовательно, чтобы избежать указанные технологические проблемы необходимо отделить практически полностью воду от нефти, т.е. разрушить нефтяную эмульсию. Отделение воды от нефти приводит к снижению содержания примесей и растворенных солей за счет их отделения вместе с водой.

Микрофотографии нефтяных эмульсий двух проб показали, что вода в изучаемой нефти находится в диспергированном состоянии (рисунок 1).

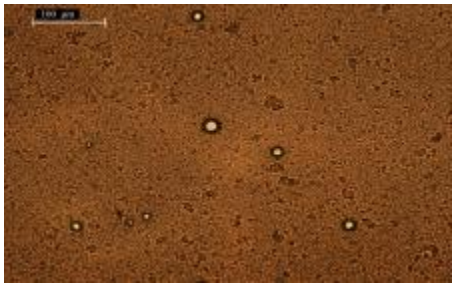
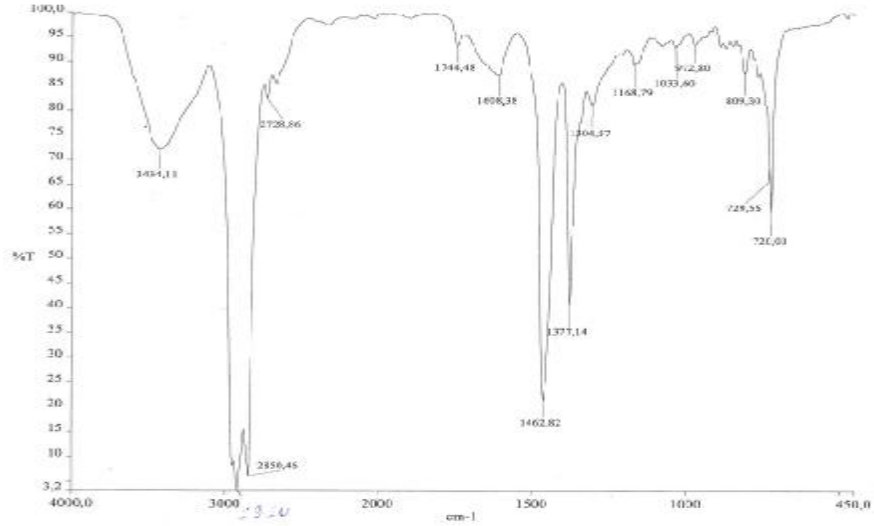


Рисунок 1 – Микрофотография нефтяной эмульсии

Дисперсность капель воды в нефти судя по микрофотографиям колеблется приблизительно от 3 до 15 мкм, т.е нефтяная эмульсия является мелкодисперсной. ИК-спектры образцов нефти также показывают наличие воды в сырой нефти: область 3434,11 $см^{-1}$ соответствуют поглощению гидроксильных групп (рисунок 2).



b

Рисунок 2 – ИК-спектры образцов нефти

Кроме того, наличие полос, отвечающих конденсированным бензольным кольцам (1462 см-1) подтверждает наличие асфальтенов и смол, так как в состав молекулы асфальтена входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из нескольких циклов. При переходе от смол к асфальтенам увеличивается количество конденсированных циклов, гетероатомов. Асфальтены и смолы играют основную роль в стабилизации водонефтяных эмульсий. Адсорбционные слои, образованные асфальтенами и смолами («черные эмульгаторы»), обеспечивают структурно - механический фактор устойчивости. Структурно-механический барьер из асфальтенов и смол может обладать высокой прочностью, что способствует высокой устойчивости нефтяных эмульсий.

Для того, чтобы разрушить эмульсии воды в нефти было проведено термохимическое обезвоживание нефти с применением оксиалкилированных блоксополимеров на основе спиртов. Для обезвоживания образцов сырой нефти были использованы маслорастворимые неионные ПАВ (блоксополимеров оксида этилена и оксида пропилена на основе спиртов BASOROL PE 6100, BASOROL RPE 3110) следующей структурной формулы:

$$RO[-CH_2-CH_2-O-]_n-[-CH_2-CH_2-CH_2-O-]_m-H$$

Данные соединения являются маслорастворимыми и различаются значением ГЛБ, который для таких деэмульгаторов можно характеризовать относительной растворимостью деэмульгатора в воде (RSN, мл) (Таб. 1).

Таблица 1 – Значение относительной растворимости деэмульгаторов

ПАВ	RSN, мл
BASOROL PE 6100	11,7
BASOROL RPE 3110	9,8

В случае, если RSN<13 , то дифильные соединения на основе блоксополимеров не растворимы в воде, т.е. ГЛБ смещен в масляную фазу. Следовательно, данные неионные ПАВ, адсорбируясь на межфазной границе нефть-вода с вытеснением природных стабилизаторов, будут смещены в глубь нефтяной фазы. Это приведет к вытеснению капель воды и их коалесценции. Кроме того, органические растворители, такие как ароматические растворители, способствуют растворению асфальтенов и смол, которые при этом теряют стабилизирующее действие. Применение индивидуальных ПАВ растворенных в бензоле способствовало термохимическому обезвоживанию. Применение 1% раствора BASOROL RPE 3110 в бензоле показало, что обезвоживание нефтяной эмульсии начинается только при 60°С и достигает 45 % при времени термостатирования более 2 часов. Раствор деэмульгатора в керосине при этих же условиях разрушает нефтяную эмульсию до 34,63 % (рисунок 3).

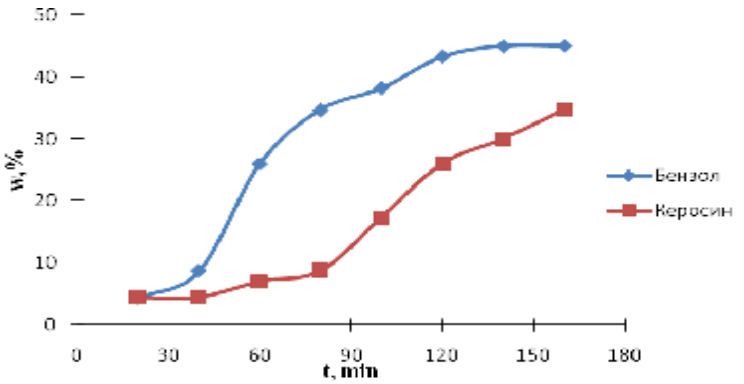


Рисунок 3 – Зависимость степени обезвоживания сырой нефти от времени для деэмульгатора BASOROL RPE 3110 при температуре 60°С

Использование смеси двух деэмульгаторов BASOROL RPE 3110 и BASOROL PE 6100 в бензоле и керосине соотношением 1:1 показало большую эффективность композиции ПАВ в керосине, по сравнению с раствором этой же смеси в бензоле. При чем водоотделение начинается уже при 40 °С и достигает 51,95 % (растворитель – керосин) при температуре 80°С (при Т = 60 °С, W = 37,23 %) (рисунок 4).

Керосин при деэмульгировании используется в качестве растворителя, который вымывает природные эмульгаторы и не осаждает асфальто-смолистые вещества. Кроме того, применение керосина выгодно вследствие его достаточной доступности и дешевизны, по сравнению с бензолом.

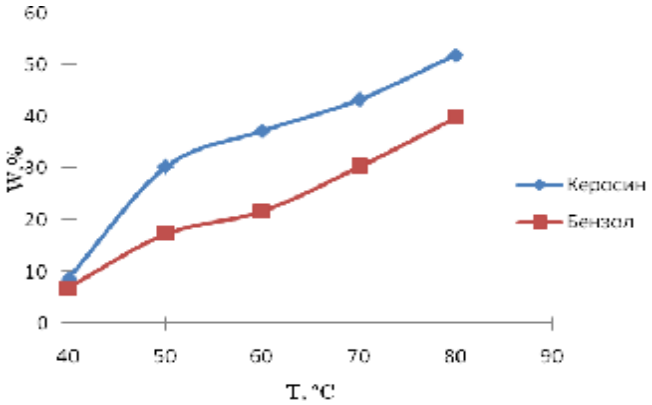


Рисунок 4 – Зависимость степени обезвоживания сырой нефти от времени для смеси деэмульгаторов BASOROL RPE 3110 и BASOROL PE 6100 BASOROL от температуры

Заключение

Изучение эмульсии сырой эмульсии показало, что нефтяная эмульсия имеет дисперсность от 3 до 15 мкм. Проба нефти имеет высокое значения плотности и вязкости, т.е. представляет собой тяжелую нефть, деэмульгирование которой осложнено содержание высокомолекулярных компонентов, стабизирующих дисперсии воды в сырой нефти. Применение маслорастворимых растворителей способствует отделению воды от нефти. Наиболее эффективно было применение смеси деэмульгаторов на основе оксалкилированного блоксополимера спиртов, растворенных в керосине до 51,95% при Т=80°С. Создание эффективных композиций масолорастворимых неионных ПАВ, позволит расширить ассортимент деэмульгаторов для термохимического обезвоживания нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. www.kaznipi.kz
2. СТ РК 1314-2004 Нефть сырая. Определение содержания воды. Метод дистилляции.
3. ГОСТ 21534-76 Нефть. Методы определения хлористых солей.
4. Елеменов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. - М.: Наука, 2007. – 420 б.
5. СТ РК 1347-2005(ГОСТ Р 51858-2002, MOD) Нефть. Общие технические условия.
6. Хуторянский Ф.М., Сомов В.Е. Современные условия, способы усовершенствования и модернизации процессов глубокого обезвоживания и деминерализации нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010 – № 12. – С. 3-13.

О СОЗДАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ АНТИДЕПРЕССАНТОВ МЕТОДОМ «TOP-DOWN»

Капасова Р.К. [1], Калиуллаев Б.Е. [2]
[1] *АОО «Назарбаев Интеллектуальные Школы», Усть-Каменогорск, Казахстан*
[2] *Казахский Национальный Медицинский Университет им. С.Д. Асфендиярова, Алматы, Казахстан*

В лаборатории нанотехнологий Назарбаев Интеллектуальной Школы химико-биологического направления г. Усть-Каменогорска методом волнового сверхизмельчения получен и запатентован растительный антидепрессант на основе зверобоя продырявленного (Hyperici perforati). На наноэдъюкаторе - сканирующем зондовом микроскопе определены размеры частиц антидепрессанта, состоящего из Hyperici perforati и Avenae sativae (овса обыкновенного), используемого в качестве адсорбента биологически активных веществ травы зверобоя. Так как онкологические заболевания, вызванные депрессивными состояниями, продолжают лидировать в структуре причин смертности населения нашей области, подвергшейся еще и радиационному заражению, данный продукт рекомендуется использовать для улучшения психологического здоровья жителей Восточного Казахстана.

В настоящее время различные виды депрессии представляют собой серьезную медицинскую проблему. Ежегодно хроническая депрессия разрушает здоровье около 100 миллионов человек на всем земном шаре. Например, в США ежегодные экономические потери американцев от депрессии, включающие расходы на медицинскую помощь и временную нетрудоспособность, оцениваются в 44 миллиарда долларов [1]. Современная психиатрия для борьбы с депрессиями использует синтетические антидепрессанты с выраженными побочными эффектами. В связи с этим, для профилактики рака и лечения легкой и умеренной депрессии все шире используются лекарственные растения и препараты на их основе, при применении которых побочные явления возникают значительно реже [2]. К ним относится зверобой продырявленный (Hypericum perforatum L., сем. Зверобойные - Hypericaceae), используемый в фармакопеях некоторых стран, где на его основе получают препараты, обладающие разнообразной биологической активностью. Например, отмечаются антиоксидантная, антибиотическая, антивирусная, антистрессовая и антидепрессантная активности. Упомянутые виды активности данных препаратов, в частности, связывают с флавоноидами, с суммой соединений диантронового ряда (антраценпроизводных): гиперицином, псевдогиперицином, протогиперицином, протопсевдогиперицином, а также с выделенным из зверобоя антибиотиком гиперфорином. [3]. Нами проведен спектральный анализ наноструктурированной травы зверобоя на базе научно - производственного холдинга «Фитохимия», г. Караганда на спектрометре «Avatae 360» (рис. 1).

Таблица 1. Состав зверобоя продырявленного

Компонент	Литературные данные	Данные анализа
Алкалоиды	?	следы
Антраценпроизводные	0,1-0,4% и более	0,37%
Дубильные вещества	2,8-12,4%	4,4%
Стерины	?	следы
Флавоноиды	2-5% и более	3,88%
Эфирные масла	<0,05%	0,02%

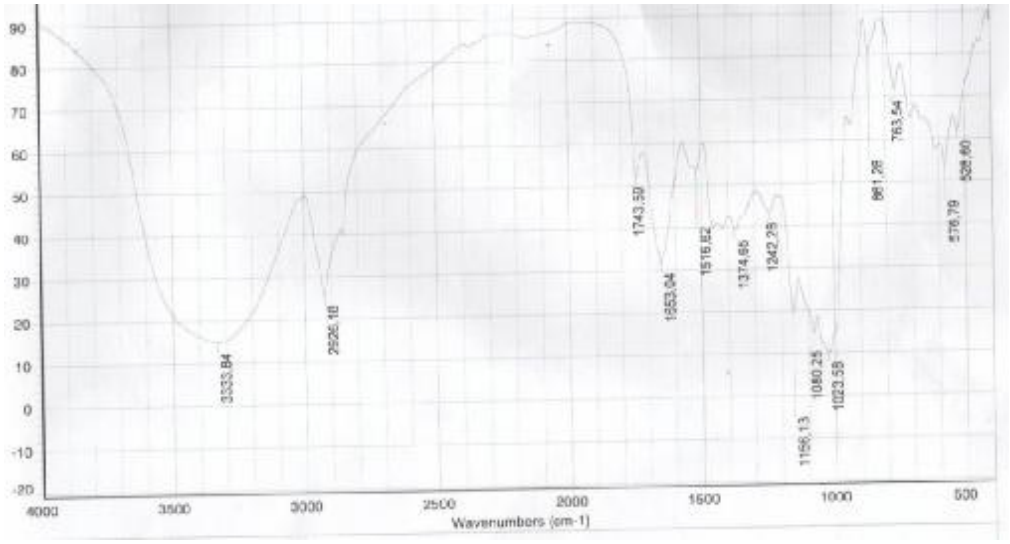


Рисунок 1. Спектральная характеристика травы зверобоя продырявленного, определен его состав (таблица 1)

Полученный фитонанопродукт является антидепрессантом мягкого действия, купирующим депрессивные состояния от легких депрессивных неврозов до депрессивных психозов. При этом он практически лишен побочных эффектов (за исключением фотосенсибилизации, имеющей место у светлокожих людей). Помимо депрессии, зверобой великолепно справляется и с различными тревожными состояниями, бессонницей, подавленным, унылым настроением, гнетущей безысходной тоской, применяется при опухолях печени и желудка, злокачественных поражениях кожи. Весьма существенным является ценовой фактор: зверобой стоит значительно дешевле, чем препараты, получаемые синтетическим путем [4].

Выводы. В траве зверобоя содержатся разнообразные биологически активные соединения. Основными действующими веществами являются фотоактивные конденсированные антраценовые производные. Обнаружены также флавоновые соединения, эфирные масла, дубильные вещества, антоцианы, сапонины, каротин, никотиновая и аскорбиновая кислоты, витамин Р, цериловый спирт, холин, следы алкалоидов, микроэлементы (марганец, цинк). Найдены также бифлавоновые соединения, обладающие противовоспалительной, противоязвенной активностью. К настоящему времени в листьях и цветках травы зверобоя обнаружены около 50 различных ингредиентов.

Благодаря высокому содержанию этих компонентов, полученный антидепрессант способствует снижению повышенной нервной возбудимости и улучшению питания нервных структур, оказывает благотворное действие на работу нервной системы, а также снимает нервную напряженность и применяется при нервном истощении, умственном переутомлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Катценштейн Л. Зверобой против депрессии. Пер. с англ. М., КРОН-ПРЕСС, 1998, 213 с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.1, Харьков, Торсинг, 1997.
3. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Paeoniaceae - Thymelaeaceae. - Л.: Наука, 1985. - с. 16-18.
4. Лавренов В.К., Лавренова Г. В. Полная энциклопедия лекарственных растений. Т.1, СПб., Изд. Дом "Нева", М., ОЛМА-ПРЕСС, 1999, 736 с.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В АНАЛИЗЕ МОЛИБДЕНА

Исмаилова А.Г.
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Разработка новых методов определения молибдена, отличающихся селективностью, экспрессностью, доступностью, возможностью анализировать металл в широком диапазоне концентраций является важной задачей аналитической химии молибдена. Возрастающая роль молибдена в науке и технике, необходимость разработки новых месторождений, контроля содержания металла в сплавах, объектах окружающей среды, биологических материалах, продуктах питания вызывает необходимость в целом ряде методик определения Mo, обладающих лучшими метрологическими характеристиками.

В статье [3] приведен обзор методов определения молибдена, относящиеся преимущественно к периоду 1988-1994 гг. Нами проведен анализ работ, опубликованных за последние 10 лет, и рассмотрены основные тенденции, характерные для современных методов определения молибдена.

Выбор метода анализа зависит от целей эксперимента, содержания молибдена, предыстории объекта, сведений о его составе, окружающих условиях (полевой или лабораторный анализ), квалификации исследователей, оснащенности приборами и реактивами, экспрессности определения, количества объекта, отобранного на анализ, возможности проведения той или иной пробоподготовки.

Разнообразие методов определения молибдена объясняется особенностями его физико-химических свойств и строением атома. Для определения молибдена возможно использование всех типов реакций: кислотно-основных, комплексообразования, осаждения, окислительно - восстановительных. В большинстве известных методик молибден стабилизируют в виде Mo (VI) в слабощелочной среде.

С неорганическими и органическими реагентами молибден образует малорастворимые соединения, составляющие основу не только гравиметрических методов, но и методов концентрирования и отделения, таких как экстракция и хроматография [1].

Высокое координационное число молибдена, его склонность к образованию комплексов типа хелатов и ионных ассоциатов определяют многообразие окрашенных соединений молибдена.

Способность Mo (VI) катализировать реакции окисления многих органических веществ используется для разработки методик кинетического спектрофотометрического /2, 1-18/ или флуориметрического /5/ определения следовых количеств молибдена в природных и сточных водах /3, 4, 5, 7, 9, 11/, продуктах питания /7,8,9,5/, сплавах /8/. Методики, основанные на каталитическом эффекте в системе пероксид водорода и о-аминофенол /1-3, 19/, родамин В /7/, нильский голубой /8/, конго красный /9/, а также соли гидразина и Lauth's фиолетовый /10/, толуидиновый синий /11/, отличаются простотой, высокой селективностью и чувствительностью.

При содержании молибдена 1-50% его определяют гравиметрически, 0,5-5% - титриметрически, а меньше 0,1% - физико-химическими и физическими методами, часто в сочетании с предварительным концентрированием [3, 20-21].

Чаще других методов для определения молибдена используется спектрофотометрия (СФМ), которая до сих пор остается одним из самых доступных и надежных методов.

Молибден (VI) образует наиболее прочные комплексы с органическими реагентами, содержащими в качестве донорных атомов преимущественно атомы кислорода, молибден (V) – с серосодержащими реагентами. Реакции с молибденом (V) менее чувствительны, но более селективны.

В СФМ используются двухкомпонентные и трехкомпонентные комплексы молибдена. Окрашенные соединения в виде ионных ассоциатов и смешанолигандных комплексов образуются с реагентами классов гидроксамовых кислот, флуоронов, пирокатехинов, гидразонов альдегидов, моно- и бисазопроизводных [4].

Для повышения чувствительности и селективности при определении молибдена в различных природных и промышленных объектах фотометрическое определение сочетают с предварительным экстрагированием окрашенных комплексов.

Важную роль приобретает переход от лабораторного анализа к анализу в тех местах, где находится исследуемый объект. Потребность в анализе «на месте», on site велика и постоянно растет. Поэтому в практику передвижных лабораторий широко внедряются экспрессные, простые и дешевые приемы обнаружения и определения молибдена - тест-методы [4]. Общий принцип тест-методов – это использование реакции с хромогенными реагентами в условиях и в форме, обеспечивающих визуально наблюдаемый эффект. Тест-методы не требуют значительной подготовки пробы, использования громоздких приборов, сложного лабораторного оборудования, а также обученного персонала.

Молибден (VI) относится к элементам, непригодным для электролитического концентрирования, однако он электроактивен на ртутном электроде.

Велика доля электрохимических методов определения молибдена, особенно вольтамперометрических. Молибден (VI) электроактивен на ртутном электроде только в кислой среде [5, 6, 7]. Реакции восстановления протекают в две стадии Mo (VI) $\rightarrow$ Mo (V) и Mo (V) $\rightarrow$ Mo(III) и являются необратимыми.

Для снижения предела обнаружения молибдена предложено использовать каталитические токи в присутствии окислителей. Это оказалось оптимальным для таких разновидностей вольтамперометрии, как вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала [5] и дифференциальная импульсная.

Комплексные соединения молибдена (VI) со многими органическими реагентами являются поверхностно-активными. Они способны сорбироваться на поверхности ртутной капли. Это позволяет совместить процессы концентрирования микроколичеств молибдена с его дальнейшим определением [4].

Современные электрохимические методы отличаются новыми аппаратурными возможностями: созданием ультрамикроэлектродов, применением электроники и компьютеров.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) [8, 24] и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) [9, 23] относятся к наиболее распространенным методам определения молибдена.

При определении молибдена ААС использованы пламенная атомизация /12-14/ и электротермическая атомизация [10, 21, 22, 23]. Для увеличения чувствительности определения в растворы молибдена предложено добавлять Triton X-100 /16, 17/, триэтаноламин и хлорид додецилтриметиламмония /12/. Низкие концентрации молибдена предложено определять после его осаждения на различных коллекторах или экстракционного концентрирования /18/.

В методе АЭС экстракцию и сорбцию также использовали для концентрирования молибдена на стадии пробоподготовки.

Методы АЭС с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС) [11] и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) [26-30] позволяют определять ультраследовые количества молибдена в биожидкостях организма человека, продуктах питания, питьевой воде.

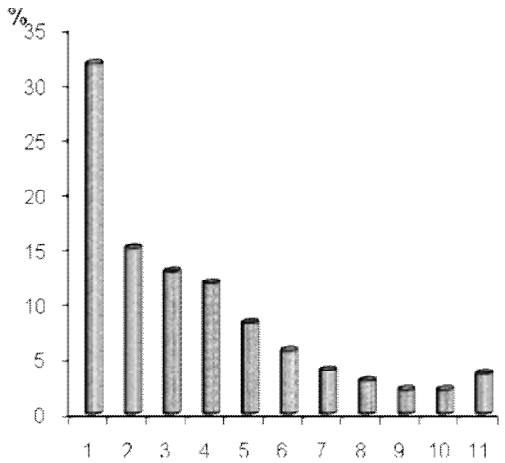
Увеличилась роль физических методов анализа. Возросло число работ по нейтронно-активационному и рентгенофлуоресцентному определению молибдена. Эти методы чаще всего используют после концентрирования молибдена и отделения его от матрицы. Ограничение применения этих методов обусловлено длительностью, громоздкостью аппаратуры, особыми требованиями к технике безопасности, высокой квалификации обслуживающего персонала.

Для экспрессности определений особое значение приобрели проточные варианты лабораторного анализа, прежде всего проточно-инжекционный анализ (ПИА) [12, 29]. В таких системах в автоматическом режиме реализованы разные стадии пробоподготовки. ПИА при определении молибдена комбинировали с методами СФМ, ААС и МС [13].

Анализ научных исследований, посвященных разработке новых методик определения молибдена, показал, что в по-

следнее десятилетие изменился перечень объектов анализа. Примерно до конца 80-х годов наибольший интерес вызывало определение молибдена в минеральном сырье и промышленных объектах. В настоящее время большее число работ нацелено на анализ молибдена в объектах окружающей среды, питьевой воде, продуктах питания, тканях животных и человека. Однако не потеряли актуальность и разработки методик определения молибдена в сталях, сплавах и геологических объектах.

Процентное соотношение методов определения молибдена в различных промышленных и природных образцах по материалам научных исследований, опубликованных за последние года, представлены в виде гистограммы на рисунке 1.



Методы анализа:
1 – спектрофотометрия
2 – электрохимические методы
3 – атомно-эмиссионная спектроскопия
4 – атомно-абсорбционная спектроскопия
5 – масс-спектрометрия
6 – кинетико-каталитические методы
7 – хроматография
8 – рентгеноспектральные методы
9 – тест-методы
10 – нейтронно-активационный анализ
11 – другие методы

Рисунок 1 - Процентное соотношение основных методов определения молибдена в промышленных и природных объектах

Особое значение приобретает разработка и внедрение современных методик определения молибдена в практику казахстанских аналитических лабораторий, связанных с анализом молибдена в минеральном сырье, промышленных продуктах, объектах окружающей среды. В настоящее время обязателен контроль содержания молибдена в пищевых продуктах.

Определение концентраций молибдена в природных и сточных водах осуществляют в основном с использованием фотометрического метода. ГОСТом рекомендован роданидный метод, который недостаточно селективен и чувствителен.

До распада СССР выпускаемая молибденовая продукция была ориентирована на внутреннее потребление, преимущественно для нужд военно-промышленного комплекса. С выходом на мировой рынок обнаружилось низкое качество и узкий ассортимент выпускаемых молибденовых продуктов. В работе [31] приведены данные о нормируемых примесях в молибдате аммония (АМК) и молибденовом порошке, производимых в странах СНГ и за рубежом, и по данным качество АМК и молибденового порошка существенно ниже мировых стандартов. Следует отметить, что по ГОСТу и ТУ примеси вольфрама в молибденовой продукции не нормируются, однако зарубежный рынок выставляет жесткие ограничения на концентрацию вольфрама – не выше 0,05-0,1% [14]. Поэтому определение малых концентраций примесей в соединениях молибдена также является актуальной задачей его аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большова Т.А., Басова Е.М., Малыхин А.Ю., Поплавская Е.Н. Определение молибдена и вольфрама методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии, 1988, Т.63, Вып.12, С. 2229-2233.
2. Алексеева И.И., Рузинов Л.П., Е.Г. Хачатурян, Чернышова Л.М. Определение молибдена (VI) и вольфрама (VI) при совместном присутствии кинетическом ме-

тодом // Журн. аналит. химии, 1980, Т. 35, Вып.1, С. 60-63.
3. Иванов В.М., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. Методы определения молибдена // Журн. неорган. химии, 2002, Т. 47, №9, С. 902-917.
4. Иванов В.М., Кочелаева Г.А., Мельников В.В., Гусейнова А.Р. Тест – определение молибдена 6(+). // Всероссийский симпозиум «Тест-методы химического анализа», 28-30 ноября, М. – 2001. – Ч.1. – С.16.
5. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. Определение молибдена в сталях, почве и морской воде спектроскопическими методами и методом адсорбционной вольтамперометрии. // Журн. неорган. химии, 2001, Т.46, №8, с.860-866.
6. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Азосоединения-реагенты для вольтамперометрического определения молибдена(VI) // Журн. аналит. химии, 2000, Т. 55, № 7, С. 745-749.
7. De Andrade Jaao Carlos., De Almeida Alex M., Aleixo Luiz M., Coscione Aline Renee., De Abreu Monica. Direct voltammetric determination of Mo(VI) in plants; the need for a multivariate study of interferences. // Anal.Chim.acta. – 2003. - №2. – P.243-248.
8. Hilda C., Korn Maria G.A., Ferreira Sergio L.C. Enrichment and determination of molybdenum in geological samples and seawater by ICP-AES using calmagite and activated carbon. // Anal.chim.acta. – 2001. - №1. – P.426.
9. Canfranc E., Abarca A., Sierra J., Marina M.L. Determination of iron and molybdenum in a dietetic preparation by flame AAS after dry ashing. // J. Pharm. And. Biomed. Anal. – 2001. -25, №1. –P.103-108.
10. Пилипенко А.Т., Самчук А.И., Зульфигаров О.С. Экстракция и атомно-абсорбционное определение молибдена с применением N-бензоилфенилгидроксиламина // Журн. аналит. химии, 1984, Т.39, Вып.11, С. 2051-2054.
11. Sievers E, Schleyerbahc U., Arpe T., Garbe Schonberg D., Schaub J. Plasma concentration of molybdenum (Mo) in infancy: Abstr. 5th Jnt. Conf. Jnt.Soc.Trace Elem. Res. Hum. ISTERH, Lyon, Sept.26-30, 1988 // ICP Inf. Newslett. – 1999. – 24, №8. – P.680.
12. Barakat Salem, Mahmoud Tarig. Determination of molybdenum by flow-injection analysis.// J. Acta. Chim. Sloven.- 2003. – 50, №4. – P.799-806.
13. Azeredo Laerte da C., Azeredo Maria Aparecida A., Castro Rosane N., Coelho Ana Paula A., Teixeira Geraldo A., Saldanha Marcelo F. C. Preconcentration and determination of molybdenum in soybean by ICP-AES using column packed with α-benzoinoxime immobilized on silica gel // Abstr. 5th Rio Symp. Atom. Spectrom., Cancum, Mex., Oct. 4-10, 1998, ICP Inf. Newslett. - 1999. - 24, 8. - P. 664-665.
14. Алакаева Л.А., Султыгова З.Х., Уисахова Л.Я., Жамбеева М.Х., Темеркеева М.М. Сорбционно-фотометрическое определение молибдена // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: Материалы 3 Всероссийского симпозиума. Краснодар, 2-8 окт., 2011.- Краснодар, 2011.- С. 219.
15. Liu Ying, Wu Di, Li Jingfeng, Ga Ridi Спектрофотометрическое определение следов железа (3+) и молибдена (6+) в грунтовых водах при помощи пирокатехина в ыазе смолы // Spectrosc. And Spectral Anal. - 1999.- 19,5.- С. 694-696.
16. Гамбаров Г.Д., Чырагов Ф.М., Наниев Х.Д., Мугалова Г.Р., Имамвердиева Ф.Б. Фотометрическое определение молибдена в природных и промышленных объектах // Всерос. конф. «Хим. анал. веществ и матер.», Москва, 16-21 апр., 2000: Тез. докл.- М., 2000.- С.258.
17. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. – Бином. Лаборатория знаний.- Москва, 2007.
18. Малик А.К., Рао Л.Д. Спектрофотометрическое определение кобальта, никеля, палладия, меди, рутения и молибдена после экстракции их изоамилксантогенатов расплавленным нафталином // Журн. анал. химии, 2000. – Т. 55. №8. – С. 830-833.
19. Rezvanianzadeh Mohammad Reza, Yamini Yadollah, Khanchi Ali Reza, Ashtari Parviz, Ghannadi-Maragheh Mohammad. Высокоселективный и эффективный мембранный перенос молибдена с использованием ди (2-этилгексил) фосфорной кислоты в качестве носителя.

Highly selective and efficient membrane transport of molybdenum using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier // Separ. Sci. and Technol. – 2000. – 35,12. – С. 1939-1949.

20. Мирзаева Х.А., Микаилова З.Р., Бакмаева М.И. Гравиметрическое определение молибдена (VI) в концентратах // Завод. лабор. Диагностика материалов. – 2011. – Т.77. №8. – с. 8-10.
21. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А., Лумпов А.А., Маширов Л.Г., Сидоренко Г.В. Спектроскопическое исследование экстрактов молибдена в органических растворах дибутилфосфорной кислоты, равновесных с водными азотнокислыми растворами // Радиохимия.- 2011.- 53, №6. – С. 522-533.
22. Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистого оксида молибдена (VI) методом атомно-абсорбционной спектрометрии // Аналитика и контроль.- 2011.- 15, №4.- С. 386-390.
23. Ляпин С.Б., Штырлов П.Ю., Рахматкариев Г.У. Атомно-абсорбционное определение молибдена в продуктах переработки вторичного сырья и бедных промпродуктах // Узб. Хим. Ж.- 2009.- № 2.- С. 28-31.
24. Юлдашходжаев А.И. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии при анализе сырья и продуктов медно-молибденового производства // Химическая технология: Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07, Москва, 17-23 июня, 2007 и Региональной Центрально-Азиатской международной конференции по химической технологии, Ташкент, 6-8 июня, 2007 (посвящается 100-летию со дня рождения академика Н.М. Жаворонкова). Т. 5. - М., 2007. - С. 369.
25. Sun Ying, Li Yan-Ling, Quan Xin-jun, Liao Wu-Ping. Синергентная экстракция молибдена с использованием смешанных кислотно-основных экстрагентов ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (P204) и триалкиламина (N235). // Yingyong Huaxue=Chin. J. Appl. Chem.- 2009.- 26, № 11.- С. 1353-1356.
26. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Шмидт О.В, Ахматов А.А., Инькова Е.Н., Голецкий Н.Д. Экстракция ТПЭ, РЗЭ и Мо из азотной кислоты с раствором циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты // Радиохимия.- 2000.- 42,4.- С. 338-343.
27. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Новосенко С.В. Анализ оксида молибдена методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // ЖАХ.- 2011.- Т.66. №1.- с. 40-46.
28. Суярова О.В., Сутюшев С.Р., Тебеньков А.А. Рентгенофлюоресцентный анализ кернового материала на редкометалльных месторождениях Казахстана.– Алма-Ата, 1990.– С. 20.
29. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И., Лосев Н.Ф. Рентгенфлуоресцентный анализ.- Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние, 1991.- 169 с.
30. Машин Н.И., Леонтьева А.А., Туманов А.Н., Лебедева Р.В., Ершов А.А. Рентгенфлуоресцентный анализ систем Fe-Ni-Mo / Cr // ЖАХ.- 2011.- Т.66. №2.- с. 182-186.
31. Гедгаров Э.И., Бессер А.Д. Российская Федерация как часть мирового рынка сырья, содержащего тугоплавкие металлы, и пути повышения качества товарных соединений (на примере вольфрама, молибдена и рения) // Химическая технология, 2000.- № 1.- С. 15-23.

ДВОЙНОЙ ТЕЛЛУРИТ ЦЕРИЯ: РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Фомин В.Н., Бектурганова А.Ж., Махатова Н.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Новые представления о химических соединениях и материалах на основе производных теллура, о путях и механизмах их формирования, структуре, реакционной способности, как и о их физических свойствах представляют большой научный и практический интерес. Полезность новых знаний объясняется тем, что, во-первых, халькогенсодержащие вещества образуются во многих процессах, связанных с добычей и переработкой природного сырья. Во-вторых, производные халькогенов всегда присутствуют в отходах и побочных продуктах разнообразных технологических процессов и, следовательно, могут рассматриваться как потенциальные сырьевые источники. В-третьих, они часто входят в состав разнообразных материалов и продуктов, в том числе абсолютно новых. К последним относятся материалы с уникальными электрическими свойствами – сверхпроводимостью, полупроводниковыми свойствами и т.п. [1, с. 10]. Двойные селенаты и теллуриты s-d-, s-f-элементов, в этом отношении, являются малоизученными соединениями.

Цель данной работы – синтез и исследование рентгенографических и электрофизических свойств двойного теллурита церия состава K_2CeTeO_5.

Для синтеза двойного теллурита использовали оксид церия (IV), теллура (IV) марки «ос. ч.» и карбонат калия квалификации «х.ч.». Синтез соединения проводили твердофазным отжигом в три стадии при различных температурах. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли с крышкой для отжига в силитовой печи. Синтез проводили следующим образом: I стадия в течение 10 ч при температуре 250°С, II стадия 600°С – 10 ч при периодическом перетирании в ступке; далее при 800°С - в течение 10 часов.

Образование равновесного состава соединения контролировали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН – 2.0 с использованием CuK_α – излучения, отфильтрованного Ni-фильтром (U = 30 кВ, I = 10 мА, шкала счетчика импульсов 1000 имп/ с, скорость вращения счетчика 2 град/ мин., постоянная времени τ = 5 с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале. Индицирование рентгенограмм порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [2, с. 69].

Достоверность индицирования контролировали удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемого соединения.

В таблице 1 приведены результаты индицирования рентгенограммы порошка синтезированного соединения.

Таблица 1 - Результаты индицирования рентгенограммы двойного теллурита церия K_2CeTeO_5

I/I_0, %	d, Å	$10^4/d^2_{эксп}$	hkl	$10^4/d^2_{расч}$
10	5.3659	347	110	343
20	4.4082	515	111	514
6	3.8705	668	200	685
100	3.1110	1033	211	1028
27	2.6980	1374	220	1370
9	2.2107	2046	222	2055
47	1.9065	2751	400	2741

9	1.7987	3091	411	3083
37	1.6272	3777	332	3768
10	1.5601	4109	422	4111
9	1.3516	5474	440	5481
16	1.2403	6500	611	6508
9	1.2082	6851	620	6851

Как видно из данных таблицы 1, величины экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновской и пикнометрической плотностей удовлетворительно согласуются между собой ($\rho_{рент.}$ = 6.34 г/см^3, $\rho_{пикн.}$ = 6.31 г/см^3), что подтверждают достоверность и корректность результатов индицирования, а также позволяет утверждать, что теллурит калия-церия (K_2CeTeO_5) кристаллизуется в кубической сингонии и имеет параметр элементарной ячейки: a = 7.64 Å, $V_{эл.яч.}$ = 111.49 Å^3, $V_{яч.}$ = 445.94 Å^3, Z = 4.

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств. С этой целью нами исследована температурная зависимость электросопротивления (R) теллурита K_2CeTeO_5 в диапазоне 300-600 К. Для этого исследуемый образец помещали в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной электроемкости определяли только после предварительной выдержки в течение ~0,5 ч при фиксированной температуре. Измерения осуществляли мостовым методом на частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2-34. Скорость измерения температуры составляло ~5 К/мин. При каждом измерений осуществляли выдержку в течение 10 минут.

С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5%). Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см^2. Далее их выдерживали в течение 8 ч при 100°С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергали тщательной двухсторонней шлифовке. Применяли двухэлектродную систему, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Температурная зависимость электросопротивления теллурита калия-церия

Т, К	R, Ом	lgR	Т, К	R, Ом	lgR
300	18500	4.27	420	100	2.00
320	31000	4.49	430	1500	3.18
330	38400	4.58	440	12500	4.10
340	45400	4.66	450	27600	4.44
350	35700	4.55	460	38200	4.58
360	26300	4.42	470	48200	4.68
370	17800	4.25	480	59100	4.77
380	10200	4.00	490	68200	4.83
390	6000	3.78	500	73800	4.87
400	2800	3.45	510	79100	4.90
410	600	2.78	520	93200	4.97

Анализ данных таблицы 2 показывает, что при увеличении температуры обнаружены существенные изменения указанной характеристики, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном

температурном диапазоне. Зависимость электросопротивления K_2CeTeO_5 в интервале 300-340 К и 430-520 К металлоподобная с высоким температурным коэффициентом сопротивления 0,05 K^{-1} и 0,08 K^{-1} соответственно.

Электросопротивление в интервале 300-340 К увеличивается, а в диапазоне температур 340-420 К наблюдается скачок, при которой электросопротивление уменьшается с минимумом при 420 К (рис.), далее при 430-520 К происходит обратное изменение, т.е. увеличение сопротивления.

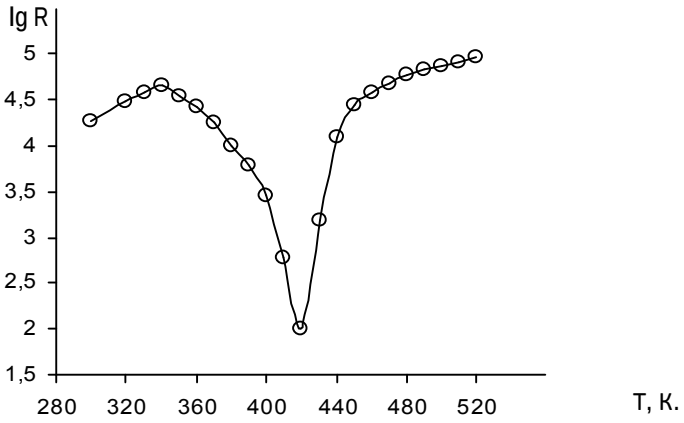


Рис. Зависимость электросопротивления теллурита K_2CeTeO_5 от температуры

В диапазоне 340-420 К образец обнаруживает полупроводниковые свойства, т.е. электросопротивление с ростом температур уменьшается. Рассчитанная ширина запрещенной зоны ΔE_0 для исследуемого соединения составила 1,12 эВ.

Тривиальными причинами такого поведения образца могут быть изменения типа, сорта и природы носителей заряда. Нами установлено, что режим окончательного отжига, проводимый в воздушной среде (длительность и температура), могут существенно изменить электрофизические свойства. Вместе с тем положительный температурный коэффициент сопротивления при 430-520 К позволяет сделать предположение о наличии фазового перехода, вероятно, II рода в указанной области. На возможность структурных изменений указывает вероятность сосуществования двух фаз в указанных интервалах температур. Фазовый переход II рода может быть связан с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного теллурита.

На основании вышеизложенного можно констатировать, что впервые твердофазным способом синтезирован новый двойной теллурит церия. Рентгенографически определены тип его сингонии и параметр элементарной ячейки. Рентгенографические характеристики нового теллурита могут быть исходными информационными массивами фундаментальных справочников и банков данных и представляют интерес для химической информатики.

Наблюдаемый аномальный скачок, на кривой температурной зависимости электросопротивления синтезированного соединения свидетельствует о фазовом переходе II рода, обусловленный ценными электрофизическими свойствами нового теллурита калия-церия. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования, синтеза и изучения новых соединений теллура и редкоземельных элементов, обладающих важными электрофизическими свойствами. Это выражено аномальным изменением электросопротивления в зависимости от температуры, которое свидетельствует, что данное соединение обладает полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

Аналогичные эффекты фазового перехода II рода ранее были обнаружены у двойных селенатов и теллуритов s-d-элементов [3, с. 287; 4, с. 734]. Классы этих

соединений в интервале температур фазовых переходов II рода проявляют полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства.

Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенитов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45. – № 4.
2. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ. – 1991.
3. Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Синтез, строение и электрофизические свойства двойного селената кадмия // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая. – 2007, №1(45).
4. Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Теплоемкость и термодинамические функции теллуритов кадмия в интервале 298-673 К // ЖФХ РАН. – 2013. – Т. 87, №5.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА УК МК ТОО «КАЗЦИНК»

Ожгихина Я.В.[1], Аубакирова Р.А.[1], Троеглазова А.В.[1], Маслов В.В.[2]
[1]*Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан*
[2]*Усть-Каменогорский металлургический комплекс ТОО «Казцинк», Усть-Каменогорск, Казахстан*

В настоящее время медное производство продолжает держать свои высокие позиции на мировом рынке. Для производства продукции высокого качества, необходимо осматривать и улучшать все аспекты производственных процессов и внедрять новые улучшенные технологии, которые бы отвечали международным требованиям.

Каждый этап производства меди проходит аналитический контроль качества степени очистки от примесей, которые значительно ухудшают качество выпускаемой меди, в особенности ее электропроводность. Наиболее важно отслеживать удаление серы, из-за особого сродства, которое проявляет медь.

Отсутствие аттестованных методик определения содержания серы в образцах черновой и анодной меди медного производства свыше 0,050% является актуальной проблемой.

В практике работы производственных лабораторий широкое применение находят метод инфракрасной спектрометрии и фотометрический метод (1, с. 2).

Фотометрический метод определения серы

Метод основан на сжигании навески меди, содержащей серу, в токе кислорода, поглощении образующегося оксида серы (IV) слабым раствором астразонового розового и изменении оптической плотности раствора.

При определении серы методом сжигания в токе кислорода при 1200ºС, улавливают продукт разложения навески анализируемой меди – оксида серы (IV).

При прокаливании навески в токе кислорода образующийся оксид серы (IV) поглощается раствором астразонового розового.

Поглотительный сосуд отсоединяют и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 530 нм в кювете с оптимальной толщиной слоя. Раствором сравнения при измерении оптической плотности является вода. Полученное значение оптической плотности вычитают из значения оптической плотности исходного раствора.

Массу серы в растворе устанавливают по градировочному графику. Для построения градуировки используют стандартные образцы (2, с. 3).

Характеристика приборов серии ELTRA

Автоматические анализаторы серии ELTRA включают в себя последние разработки в технологии сжигания. Они разработаны для быстрого одновременного определения углерода и серы в стали, чугуне, меди, сплавах, рудах, цементе, керамике, карбидах, минералах, угле, коксе, нефти, золе, катализаторах, извести, гипсе, пробах грунта, каучуке, листьях, саже, табаке, отходах, песке, стекле и других твердых и жидких материалах. Анализатор может быть оборудован максимум тремя независимыми инфракрасными детекторами, в следующих модификациях:

1. Два ИК - детектора для углерода и один для серы.

2. Два ИК - детектора для серы и один для углерода.

Эти конфигурации предлагают оптимальную точность для анализов высокого и низкого уровня выбранного элемента. Переход с низкого на высокий уровень измерения производится автоматически в процессе анализа и не требует никаких предварительных установок от оператора.

Принцип измерения

Процедура измерения основана на сжигании пробы и измерении газов после сжигания с помощью инфракрасной абсорбции.

Широкий спектр материалов в различных формах возможен: порошок, стружка, цельные кусочки и некоторые субстанции в жидком виде.

В процессе сжигания компоненты серы и углерода, присутствующие в пробе, окисляются до образования оксида серы (IV) и оксида углерода (IV). Стандартная температура сжигания от 1250°C до 1400°C.

Сжигание происходит в кислороде, который также является газом-носителем. Электронный регулятор потока поддерживает поток на постоянном уровне 180 л/ч.

Пылеуловители и уловители влаги гарантируют, что сухая и без пыли смесь газов доходит до инфракрасного анализатора.

Сигналы, излучаемые инфракрасным блоком анализатора – селективные, и соответствуют концентрациям оксида серы (IV) и оксида углерода (IV) в смеси газов. Они линеаризуются и интегрируются электроникой, делятся на массу пробы и показываются в цифровом виде как % серы и % углерода.

Подсоединенный принтер распечатывает результаты вместе с датой, номером пробы, массой пробы, а также номером измеряемого канала, калибровочным фактором и продолжительностью анализа.

Подсоединенный ПК используется для дополнительной обработки.

Пример установки анализатора

С учетом того, что анализатор весит около 85 кг, его необходимо размещать на достаточно устойчивой поверхности. Размещение весов справа от анализатора наиболее удобно.

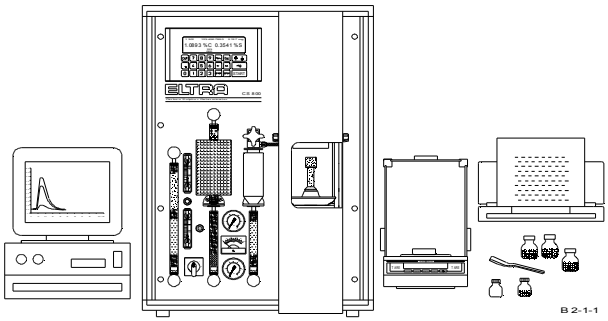


Рисунок 1 – Установка анализатора

Система газового потока

Подвод кислорода подсоединен к входу системы (кислород). Обычно, технически чистый кислород доступен в стальных баллонах (99,5% чистоты), чего вполне достаточно. Оксид углерода (IV) или вода, содержащиеся в кислороде, остаются в H_2O-уловителе. Верхняя часть заполняется абсорбентом оксида углерода (IV) , а нижняя – абсорбентом воды.

Перхлорат магния (ангидрон) действует как абсорбент воды.

Гидроксид натрия действует как абсорбент оксида углерода, предпочтительно с индикатором, чтобы было видно степень насыщения по окраске.

Давление кислорода на входе должно быть от 2 до 4 кгс/м^2, далее понижаемое в анализаторе до 1,5 кгс/м^2, что показывается на манометре. Поэтому любое колебание давления внешнего источника кислорода не оказывает влияния на точность измерений.

Кислород для сжигания поступает в печь через клапан кислорода. Датчик давления дает сигнал электронному блоку о величине давления в печи для начала анализа, он также определяет, закрыта печь или нет.

Газы, образовавшиеся при сжигании, сначала проходят через пылеуловитель, потом через абсорбент воды. Пройдя через перепускной клапан, они достигают управляемого электроникой регулировочного клапана, который является одним из элементов электронного регулятора потока.

Перед тем как дойти до клапана регулировки потока V6, давление газа – 0,35 кгс/м^2; далее газ почти при атмосферном давлении течет постоянным, точно контролируемым потоком.

После этого газ протекает по каналу оксида серы (IV) – инфракрасного блока. В оксиде меди, оксид углерода (II) превращается в оксид углерода (IV). Нежелательный оксид серы (VI), который получается из оксида серы (IV), поглощается в наполненном ватой уловителе оксида серы (VI).

Канал оксида углерода (IV) определяет концентрацию оксида углерода (IV). Индикатор потока позволяет визуально наблюдать за потоком. Величина потока установлена в 180 л/ч. Точный уровень потока не важен, т. к. это учитывается при калибровке.

Однако очень важно, чтобы поток был постоянен. Это обеспечивает электронный регулятор. Могут быть небольшое отклонение от заданной величины или гистерезис, как при использовании механических регуляторов. Регулирование или работает точно, в этом случае поток постоянный или, в случае дефекта, поток либо полностью блокирован, либо очень высокий.

Инфракрасный блок

Принцип измерения основан на способности различных газов поглощать инфракрасное излучение. Каждый из газов поглощает определенные характерные спектральные длины волны инфракрасного излучения. Спектр абсорбции определяется количеством, конфигурацией и типом атомов в молекуле газа.

ИК-источник электрически нагревается и излучает широкую полосу инфракрасного излучения. Световой поток прерывается вращающимися лопастями (прерывателем), создавая прерывистый свет. Двигатель прерывателя контролируется кварцем, так что частота вращения прерывателя очень стабильна. После этого инфракрасное излучение проходит по измерительным кюветам, через которые протекает смесь газа из пробы и газа-носителя. В зависимости от состава смеси газа, определенный инфракрасный спектр абсорбируется; абсорбция сильнее или слабее в зависимости от концентрации присутствующих газов. После того как инфракрасный поток покидает измерительную кювету он проходит через фильтр, который пропускает инфракрасное излучение только узкой полосы длин волн. Выбирается средняя длина волны, которая соответствует длине волны, на которой измеряемый газ проявляет наибольшую поглотительную способность. Таким образом, интенсивность излучения после фильтра обеспечивает информацию о концентрации определенного газа в кювете. Наконец луч падает на полупроводниковый инфракрасный детектор, который выдает электрический сигнал, пропорциональный интенсивности излучения.

В связи с прерыванием потока детек-

тор дает переменный сигнал, что подавляет влияние температуры, а также шумы. Полученный сигнал усиливается и выпрямляется, и из ИК-блока выходит постоянный электрический сигнал. ИК-блок не требует никакой ручной подстройки нуля. Подстройка нуля или чувствительности ИК-детекторов постоянно и автоматически выполняются электроникой. Детекторы представляют собой полупроводниковые детекторы, совмещенные с инфракрасными фильтрами. Длина всех четырех кювет может быть индивидуально оптимизирована для достижения оптимальной точности анализов каждого из клиентов. Возможные длины для ИК-абсорбции от 1 до 320 мм. ИК-блок содержит модуль регулировки температуры, так что газ, протекающий через блок, поддерживается с постоянной температурой.

Электронный блок

Электронный блок содержит все компоненты для обработки сигнала и управления процессами.

При сгорании среди других газов выделяются оксид углерода (IV) и оксид серы (IV). Инфракрасные детекторы выдают сигналы, которые соответствуют концентрациям этих газов.

Сначала в электронном блоке АЦП преобразует аналоговый сигнал. Перед началом интегрирования корректируется нулевая линия, затем сигнал линеаризуется. Это необходимо из-за того, что выходной сигнал ИК-детектора экспоненциально зависит от концентрации измеряемого газа.

При линеаризации производится коррекция, которая точно противоположна характеристической кривой детектора, так что линеаризованный сигнал анализатора можно интегрировать.

Интегрирование заканчивается по истечении установленного периода. Если сжигание затягивается, интегрирование удлиняется. Чтобы добиться этого, сигнал детектора сравнивается с уровнем компаратора.

После этого интегрирование заканчивается. Проинтегрированная величина прямо пропорциональна содержанию оксида углерода (IV) или оксида серы (IV) в газах, выделяемых при сжигании.

Затем сигнал умножается на калибровочную величину. Делением на массу пробы получается результат, который не зависит от массы. Этот результат показывается в % серы или % углерода на цифровом дисплее.

Отчет с результатами измерений можно вывести на печать через подсоединенный принтер.

Печь

Сжигание производится в высокочастотной индукционной печи. Проба помещается в индуктор цепи генератора на подставке, затем нагревается электромагнитным полем высокой частоты и сжигается в потоке кислорода.

При нажатии клавиши < START > включается высоковольтное питание ВЧ-генератора. Внутри индуктора кварцевая трубка плотно закреплена на верхнем и нижнем держателе. Газ течет вниз. Вход печи имеет трубку, которая направляет кислород прямо в тигель на горящую пробу. Когда проба входит в печь, нижняя часть печи плотно закрывается конусом (3, с. 12-38).

Обзор существующих методов определения микроколичеств серы показал, что автоматические анализаторы ELTRS CS-800 наиболее подходят для этой цели.

В результате проведенных исследований выполнен литературный обзор за последние 10 лет по контролю качества меди. На основе анализа нормативных документов аналитического контроля качества меди, и государственного реестра Республики Казахстан по методикам выполнения измерений найдены подтверждения о том, что большинство имеющихся методик аналитического контроля серы в меди предназначены для анализа катодной меди.

При выявлении возможности определения серы в меди методом ИК-спектроскопии в диапазоне от 0,001 до 0,7%, для проверки каждого поддиапазона были использованы стандартные образцы с установленными аттестационными значениями массовой доли серы, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Стандартные образцы для анализа анодной и черновой меди

Название СО	Содержание серы в СО, % масс.
Copper standard 91000-47	0.0030±0.0003
Copper standard 92000-45	0.0096±0.0010
Copper standard 92000-26	0.113±0.003
Copper standard 92000-47	0.33±0.02

На основе полученных результатов была проведена обработка результатов и сделан вывод о возможности определения меди методом инфракрасной абсорбции.

На основе ГОСТа 31382-2009, в котором верхний предел определения серы в образцах меди составляет 0,050%, была разработана методика определения серы методом инфракрасной абсорбции в образцах черновой и анодной меди с расширенным интервалом определения массовой доли до 0,7%. Метод инфракрасной абсорбции обладает рядом преимуществ: экспрессность анализа, сокращение затрат на реактивы и уменьшение влияющего фактора участия человека в ходе определения и в тоже время обеспечение необходимой полноты анализа.

Проведена оценка показателей точностных характеристик методики выполнения измерений согласно требованиям нормативных документов, в результате которой установлены показатели повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизодимости), правильности (границы неисключенной систематической погрешности) и точности (границы относительной погрешности) для четырех поддиапазонов, значения которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения характеристик погрешности измерений содержания серы, в %

Диапазон определяемых содержаний, (% масс.)	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), S_r	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), S_R	Показатель правильности (границы неисключенной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \Delta_C$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\Delta_m$
От 0,001 до 0,005 вкл	0,0005	0,0005	0,0003	0,0008
Св. 0,005 " 0,020 "	0,0017	0,0036	0,0010	0,0010
" 0,020 " 0,150 "	0,0050	0,0072	0,0030	0,0050
" 0,150 " 0,700 "	0,0520	0,0650	0,0222	0,0610

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 31382-2009 Медь. Методы анализа
2. ГОСТ 13938.2-78 Медь. Методы определения серы
3. Инструкция по эксплуатации CS-800 для приборов с серийными номерами от 0767 990519 и выше. Copyright 2002 by ELTRA GmbH Germany – January 2002 – Operation Manual CS-800.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Раимханова Д.С., Абдулкаримова Р.Г., Мансуров З.А.
Каз НУ им.аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Дибориды переходных металлов, такие, как TiB_2 и CrB_2, обладают многими превосходными свойствами, как высокая температура плавления, высокая плотность, хорошая тепловая и электрическая проводимость, отличные износо- и коррозионная стойкость и химическая стабильность [1, 2]. Кроме того, добавление Al_2O_3 к боридам этих металлов улучшает их прочность на разрыв, прочность на изгиб, прочность на удар, что делает боридные композиты перспективными для широкого применения, включая режущие инструменты, износостойкие детали и высокотемпературные структурные материалы [3].

Получение керамических и композиционных материалов, содержащих наноразмерные фазовые и структурные составляющие, входит в настоящее время в число важнейших проблем. Одно из направлений при решении таких задач – это сочетание нескольких технологических приемов, позволяющих направленно изменять структуру материала на стадии подготовки и проведения последующего синтеза [1,2].

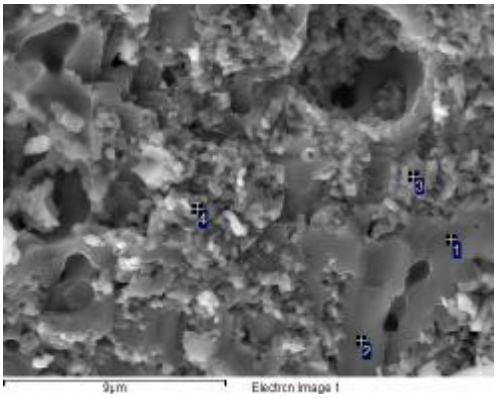
Среди различных методов синтеза на основе реакций, синтез в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) особенно привлекателен благодаря своим преимуществам: низкое потребление энергии, короткий период процесса, простота оборудования и образование продуктов высокой чистоты и др. [1-3].

Целью данного исследования является изучение СВ-синтеза композитов на основе TiB_2-Al_2O_3 и CrB_2-Al_2O_3 с широким спектром фазового состава в процессе СВС в системах TiO_2 + Al + B_2O_3, Cr_2O_3+ Al +B_2O_3.

Исходными компонентами СВС-шихты являлись оксиды TiO_2, Cr_2O_3, B_2O_3, аморфный бор и алюминий марки ПА-4 (чистота 99,1 %, частицы <40 мкм). Шихта, заданного состава, тщательно перемешивалась до достижения высокой степени гомогенности. Цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 25 мм прессовали на автоматическом прессе (Carver, Inc., USA) при усилии 4т. Эксперименты проводили в атмосфере воздуха, инициирование СВ-синтеза осуществляли термитом или магнием.

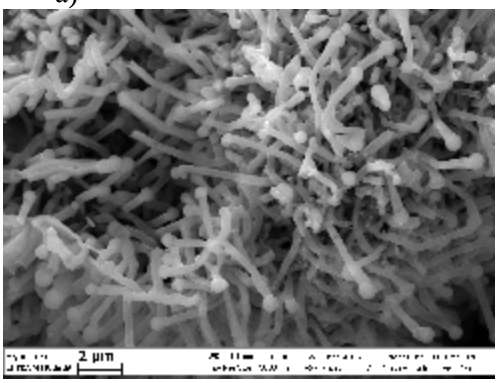
Микроструктура синтезированных продуктов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа - микроанализатора JCXA-733 (JEOL) «Superprobe» и SEM Hitachi S-4800 FE-SEM, Japan, фазовый состав продуктов СВС рентгеновским диффрактометром ДРОН-3. Для исследования образования микроструктуры продуктов в процессе горения системы был использован метод «закаливания» волны горения [3].

Проводилась остановка СВС-процесса с последующим анализом частично и полностью сгоревшей части шихты в системе TiO_2- B_2O_3-Al. На увеличенном фрагменте зоны реакции «закаленной» волны СВС, представленном на рисунке. 1 а, б, в конечном продукте показано образование зернистых включений, кристаллизованных в шестичленные пластинчатые образования диборида титана в матрице оксида алюминия.



а)

Zone No.	Atomic ratio, %			
	B	O	Al	Ti
1		57.32	39.69	2.99
2	7.76	52.99	37.93	1.32
3	44.13	24.23	20.69	10.95
4	49.98	13.43	7.44	29.14



б)

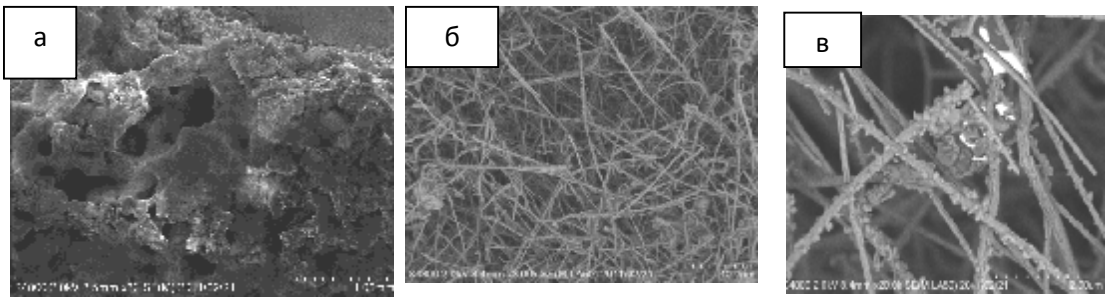
Zone No.	Atomic ratio, %			
	B	O	Al	Ti
1		42.87	56.45	0.67
2	19.01	29.45	50.00	1.54
3	13.42	40.40	42.60	3.58

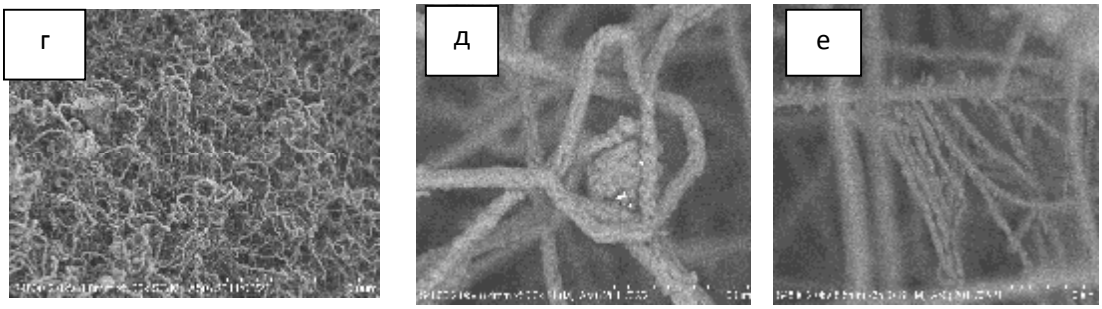
(а) зона реакции с образованием зерен TiB_2, (б) образование волокон Al_2O_3 в порах зоны реакции

Рисунок 1- Анализ и микроструктура продуктов горения системы TiO_2- B_2O_3-Al, полученной методом «закалки» волны СВС

Установлено, что образованию субмикронных частиц способствует алюминий, который может служить концентратором роста нитевидных кристаллов, осуществляемый по механизму «пар – жидкость - кристалл». Известно, что реализации механизма ПЖК способствует присутствие небольшого количества примесей Fe, Ca, Zn, Al. Эти примеси образуют устойчивые капельки эвтектического расплава, которые являются центрами образования зародышей продукта [3-5].

Для системы Cr_2O_3-$2B_2O_3$-6Al также исследовали формирование микроструктуры продуктов твердофазного горения. Можно предположить, что они представляют собой области метастабильного твердого раствора диборида хрома в матрице оксида алюминия. Исследование микроструктуры составов с большим увеличением позволило выявить образование нитевидных кристаллов из оксида алюминия в матрице диборида хрома (рисунок 2).





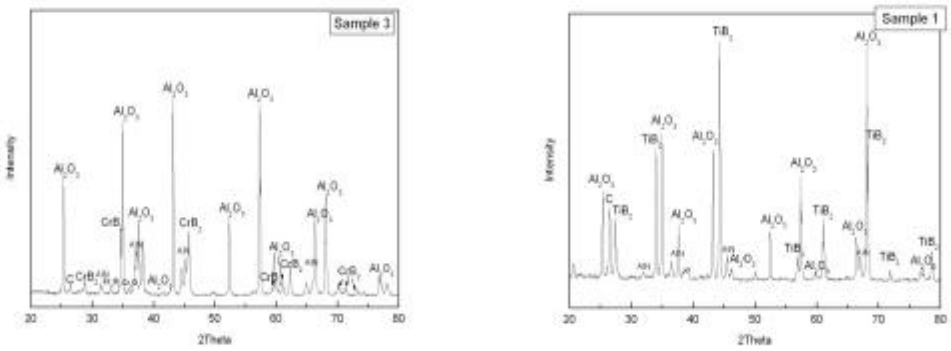
(а) общий снимок поверхности конечных продуктов, (б) нитевидные кристаллы (усы) из оксида алюминия, в, г, д– прямая, волнистая и скрученная формы нитевидных кристаллов, е-разветвление нескольких кристаллов

Рисунок 2 – Микроструктура продуктов системы Cr_2O_3-B_2O_3-Al

Из рисунка 2 видно, что нитевидные кристаллы имеют различные размеры и формы. Волокна имеют прямую, скрученную и волнистую формы (рисунок 2, б, в, г, д). На рисунке 2е изображены нитевидные кристаллы, имеющие разветвленную структуру. Полученные результаты показывают образование волокон α-Al_2O_3 длиной около l =10-25 мкм и диаметром d = 200-500 нм. Различные значения диаметра волокон следуют из самотурбулентности роста системы, а именно роста температуры, диффузии, химической реакции, неровности между границей раздела жидкой и твердой фазами [3].

Чтобы получить более полное представление о продуктах реакции конечные продукты СВС исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные позволяют заключить, что тугоплавкие соединения типа карбидов и боридов переходных металлов образуются в волне горения с практически равновесной кристаллической структурой. Это связано, по-видимому, с тем, что они обладают, как правило, простой структурой и очень сильными межатомными связями.

Характерный рентгенофазовый спектр синтезированного продукта для систем Cr_2O_3-$2B_2O_3$-6Al TiO_2 + Al + B_2O_3 представлен на рисунке 3.



а) б)

Рисунок 3 - РФА продуктов СВС синтезированного образца в системах а) Cr_2O_3-$2B_2O_3$-6Al б) TiO_2 + Al + B_2O_3,

По результатам РФА установлено образование в продуктах СВС диборидов хрома, титана и оксида алюминия. Кроме того, в продуктах СВС присутствует нитрид алюминия. Это связано, очевидно, с взаимодействием незначительной части алюминия с азотом воздуха в процессе СВС с образованием нитрида алюминия.

Таким образом, в результате исследований систем TiO_2 + Al + B_2O_3, Cr_2O_3+

Al +B_2O_3 продуктах СВС изученных систем установлено присутствие высокотемпературных фаз – диборида титана, диборида хрома и оксида алюминия. Методом электронной микроскопии показано образование субмикронных нитевидных кристаллов оксида алюминия в процессе горения, которые упрочняют полученный композиционный материал и повышают его огнеупорность до 2000 ^oC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии, 73 (2). –Черноголовка, 2004. – С. 157-170.
2. Левашов Е., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.Ю. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М., 2011, 378 с.
3. Абдулкаримова Д.С. (Раимханова Д.С). Синтез композиционных материалов на основе боридов в режиме твердопламенного горения. - Дисс. доктора философии (PhD). - Алматы, 2012. – 116 с.
4. Meyers M.A., Olevsky E.A., Ma J., Jamet M. Combustion synthesis/densification of an Al_2O_3-TiB2 composite, Mater. Sci.Eng.A311 (2001) –P.93-99.
5. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. - М.: Бином, 1999. – 176 с.

КОНЦЕПЦИЯ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УСВОЯЕМОГО РАСТЕНИЯМИ P_2O_5

Утегулов Н.И., Ошакбаев М.Т., Ольшанский А.П., Садыкова Ж.А.
КазНТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Большая часть добываемых в мире природных фосфатов (95%) расходуется на производство фосфорных удобрений. Иногда для получения фосфорных удобрений на основе фосфоритных руд (при высоком содержании фосфора в руде) достаточно одного размола.

Рядовая фосмука фосфоритов Каратау содержит 24,5 % P_2O_5, 36-39% CaO, 3,5% MgO, 1,0-1,7 F_2O_3, 0,8-1,2%Al_2O_3, 8,0 %CO_2, 2,8-3,0 %F, 0,3-0,6% K_2O+Na_2O, 12-15 % нерастворимого осадка. Они не поддаются обогащению.

Ценное свойство фосфоритной муки как удобрения – длительность её действия при внесении в почву, обусловленная медленной растворимостью фосфора в почвенных гумусовых кислотах. Применение фосмуки не загрязняет токсичными компонентами почвенные воды и водоемы, не нарушается экология местности, как это практически имеет место при использовании водорастворимых удобрений.

Фосфоритная мука имеет экономические преимущества перед водорастворимыми минеральными удобрениями, ввиду сравнительной простоты технологии ее получения. Единица P_2O_5 в ней дешевле, чем в любых других фосфорсодержащих удобрениях.

Фосфоритную муку традиционно применяют в качестве фосфорного минерального удобрения на кислых почвах. На нейтральных и щелочных почвах она неэффективна. Поэтому фосфоритные руды подвергают дополнительной физико-химической обработке. Термические методы используются для получения элементарного фосфора и на его основе технических фосфатов, а также кормовых, пищевых фосфатов. Реагентные методы – это получение из фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислоты или водорастворимых фосфатов с помощью сильных кислот, в основном серной.

Производство одной тонны P_20_5 в экстракционной фосфорной кислоте из фосфоритов Каратау с содержанием 24,5% P_2O_5 обходится в два раза дороже, чем из хибинского апатитового концентрата. Пе-

реработка рядовой фосмуки Каратау с приемлемыми технико-экономическими показателями осуществляется только на аммофос.

Современная фосфорная и фосфорно-туковая промышленность испытывает дефицит качественного фосфатного сырья. Снижение в нем содержания P_2O_5, а также частные колебания в зависимости от месторождения его компонентов приводит к перерасходу энергоносителей, избыточным затратам дефицитных кислот и другим издержкам, вызывающим появление отходов и загрязнения окружающей среды. Кроме того, на сегодняшний день на юге Республики накоплено значительное количество отходов фосфорного производства, которые по содержанию P_2O_5 не уступают фосфоритной муке Каратау, и вовлечение их в производство фосфорных удобрений является также актуальной задачей, которое кроме расширения сырьевой базы, решает ряд экономических и экологических проблем региона.

Содержание P_2O_5 в сырой руде достигает всего 9-10%. Радикальным способом повышения содержания P_2O_5 является переработка и обогащение руды, которое весьма затруднено. В сложившейся ситуации необходимо подобрать безотходный и экологически чистый метод переработки природного фосфорита. Одним из таких методов является механохимическая активация фосфатных руд с получением готового удобрения [1].

Сущность механохимической активации фосфоритной муки заключается в тонком измельчении, осуществляемом в специальных измельчителях – активаторах, отличающихся высокой энергонапряженностью. Это обеспечивает такое интенсивное воздействие на частицы фосфата, при котором деформируется его структура, снижается его кристалличность, возрастает аморфность и удельная поверхность, и как следствие всего этого, повышается (почти удваивается) растворимость в 2%-ной лимонной кислоте и даже цитратная растворимость.

Это дало толчок бурному развитию механохимического направления активации фосфоритного сырья. Однако, несмотря на интересные результаты, полученные в лабораториях, использовать в промышленности минеральных удобрений процессы механохимии и механической активации трудно в силу отсутствия энергонапряженных аппаратов с необходимой производительностью. Существующее оборудование (чаще всего это мельницы) не обладают достаточной энергонапряженностью и не пригодно для механической активации.

Были предприняты попытки организовать опытно-промышленную проверку возможности применения механохимии в установке для бескислотного получения удобрений из природных фосфатов на Хубсугульском месторождении в Монголии [2]. Однако ожидаемого эффекта от этого процесса в производстве удобрений не получено.

Работы в этом направлении необходимо развивать, в связи с необходимостью получения активированных веществ со свойствами (растворимость, реакционная способность и др.), в значительной мере отличающимися от таковых в исходном состоянии.

В ранее проведенных нами исследованиях показано [3-4], что добавки серы, сульфатов и полигалита с разбавленными минеральными кислотами в качестве активирующей добавки к фосфатам при их диспергировании способствует структурным изменениям и увеличению содержания усвояемых фосфатов в конечных продуктах (Предпатент РК № 37930. Опубл. в БИ № 10, 15.10.03). На заводе «Минеральные удобрения» ТФ ТОО «Казфосфат» проведены опытно-промышленные испытания по получению сбалансированного состава удобрений из низкокачественного фосфорита Каратау с добавкой тенгизской комовой серы и полигалита. На заводе ТОО «Химпром»-2030 внедрена технология получения концентрированных удобрений из известкового шлама, шламовой фосфорной кислоты и фосфоритной мелочи, а также по переработке кислых стоков производства фосфора на минеральные удобрения в целях замены фосмуки в производстве фосфорсодержащего удобрения. Разработанные технологические схемы могут быть использованы в фосфатно-туковой промышленности, а полученные удобрения

(Предпатент № 47540. Опубл. в БИ № 20.07.04), содержащие в своем составе ценные питательные компоненты, в сельском хозяйстве Казахстана.

В последнее время выявлено, что температура и модифицирующие добавки, вводимые с природными фосфоритами Каратау в процессе их диспергирования, приводят к структурно-молекулярным преобразованиям фосфатной составляющей сырья. Кроме того, при механической активации фосфорита в мельнице было достигнуто максимальное удаление фтора и карбонатов [5].

Представляет интерес процесс прямого бескислотного получения фосфорных удобрений с механической активацией фосфоритной муки. Несмотря на очевидную технологическую простоту и эффективность механохимических методов, применение их в крупнотоннажных производствах сдерживается отсутствием высокопроизводительных активаторных устройств, способных обеспечивать очень большие интенсивности механических импульсов.

На наш взгляд, наиболее актуальными представляются исследования, направленные не просто на механохимическую активацию природных фосфатов, а на создание системы измельчения, основанной на новом принципе комбинированного воздействия, сочетающем механическое воздействие со стороны аппаратов ударно-импульсного действия с турбулизацией среды поверхностными электромагнитными полями [6].

Наиболее распространенным и эффективным способом передачи энергии в процессах измельчения является ударное воздействие, так как именно оно позволяет концентрировать механическую энергию в определенных участках обрабатываемого тела в количествах, необходимых для его разрушения. Ударные воздействия реализуются в большинстве конструкций современных измельчительных аппаратов: дезинтеграторах, шаровых, струйных, вибрационных, молотковых, планетарных, ударно-дисковых и др. типах мельниц.

Упруго-хрупкие тела при таком диспергировании аккумулируют энергию механических сил в некоторых частях остаточного напряжения и разрушаются после накопления в упомянутых зонах определенного количества энергии. При разрушении накопленный энергетический потенциал частично разряжается, излучая тепло, свет, электричество; часть накопленной энергии трансформируется в энергию свежеобразованной поверхности, а часть остается в приповерхностных слоях и диссипирует впоследствии. Следует отметить, что доля внутренней некомпенсированной энергии, оставшейся в структуре измельченного материала, может достигать 10-30% суммарной мощности механического воздействия. Основная доля энергии внешних механических сил при использовании этих методов, как известно, превращается в тепловую. Так, к.п.д. наиболее широко применяемых в различных отраслях промышленности шаровых мельниц варьирует от 1 до 10% (в случае применения классификаторов). Вся остальная энергия затрачивается на нагрев конструктивных элементов мельниц, мелющих шаров и измельчаемого материала.

В материалах, диспергированных в аппаратах ударно-импульного действия, накопленная в них энергия проявляется в повышении химической активности, снижении температуры плавления, спекания, термической диссоциации и других физико-химических явлениях. Эти изменения, накапливаясь и локализируясь в определенных объемах, приводят к разрушению твердых тел.

Имеются основания для утверждения о самоактивации химических реакции в ходе образования поверхностей разрушения, создаваемых путем механического воздействия или в результате обратной связи между химическими процессами и механическими разрушением. Причем энергия, расходуемая непосредственно на разрушение, меньше потока энергии, стекающей. Эта «исчезающая» энергия трансформируется в энергию электромагнитных волн. На симпозиумах по механоэмиссии и механохимии систематически обсуждаются вопросы излучения электромагнитных волн в акустическом, оптическом и радиодиапазонах. Диэлектриками являются все вещества особенно на высоких частотах. Для полей излучения диэлектрики не прони-

цаемы, если не попадают в частотный диапазон поглощения. В природе такие поля имеют частоты оптического диапазона и усиливают поверхностные электромагнитные поля. Поверхностные электромагнитные поля существуют на границе раздела фаз. Механические силы со стороны электромагнитных полей называются пондеромоторными силами. Это механические силы.

В экспериментальной установке по патенту № 26966 [7] фосфоритная руда после грубого дробления и измельчения подвергается физико-химической активации в планетарной мельнице и обработке механическими силами поверхностного электрмагнитного поля. Далее тонко измельченный фосфорит с размерами 25 мкм подвергается разложению угольной кислотой. Процесс разложения происходит в течение 60 минут при температуре 90^0 С. После разложения из горячей пульпы фильтрацией отделяют нерастворимый остаток $CaCO_3$ + CaF_2. При поосследующей сушке и грануляции суспензии удается получить дикальцийфосфат - фосфорное удобрение с содержанием 38% фосфора в расчете на P_2O_5.

В устройстве осуществляется активация предварительно измельченной фосфоритной руды с помощью механических сил поверхностных электромагнитных полей. Диспергированная руда нагревается за счет диэлектрических потерь. Под действием механических сил и выделяющейся тепловой энергии идет активация фосфоритной руды. Источником питания является магнетронный генератор бытовой микроволновой печи. Импульсная мощность ее 800 Вт, а средняя мощность 300Вт

За счет применения поверхностных электромагнитных полей сокращается время перемешивания и получается высокоодноролные смесь. Процесс перемешивания в данном случае реализуется за счет резонансных режимов, при этом организуется трехмерное движение каждой частицы по индивидуальной траектории отдельно от остальных, в результате чего происходит интенсивное турбулентное движение. В результате этого не требуется длительного перемешивания. Перемешиваясь, частицы постоянно сталкиваются между собой, при этом резонансная накачка энергией усиливает процессы перемешивания частиц, их взаимодействие, за счет чего обеспечивается активация исходных материалов и их тонкое измельчение.

Высокая производительность комплекса определяется тем, что работает реактивная энергия, которой характеризуется поверхностное электромагнитное поле. Эта энергия запасена решеткой, формирующей поле. Величина реактивной энергии определяется добротностью решетки. Чем выше добротность, тем больше реактивная энергия и больше механические силы.

Несмотря на многочисленные работы по кислотной переработке фосфорных руд, отсутствует научно-обоснованный метод прогнозирования селективности растворения фосфатных минералов в кислотах.

В настоящей работе предлагается технология получения фосфорного удобрений за счет вскрытия тонко диспергированного фосфатного сырья угольной кислотой, источником которой могут быть органические отходы.

Механизм образования усвояемых фосфатов при использовании угольной кислоты следующий [8]. Механохимическое смешивание угольной кислоты и фосфорита сопровождается рядом реакций и в сумме описывается следующей реакцией:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 3H_2CO_3 = 6CaHPO_4 + 3CaCO_3 + CaF_2$$

При этом анион угольной кислоты реагирует с кальцием (магнием), связывает его и тем самым способствует повышению доступности растениям фосфора обрабатываемого фосфорита. Образующийся при этом осадок и CO_2 стабилизируют состояние суспензии. Суспензия активированной фосфоритной муки в отличии от традиционной фосфоритной муки не пылит и хорошо дозируется (тонина помола фосфоритной муки по европейским стандартам должна составлять 0,063 мм. При таком размере потери фосфоритной муки при внесении могут достигать 50%). Фтор в конечном продукте находится в виде CaF_2, растворимость которого не превышает

предельно допустимой концентрации фтора в воде. Источником угольной кислот могут быть углерод и его производные, органические отходы промышленности и сельского хозяйства, механическая обработка которых в присутствии кислорода воздуха и катализаторов в конечном итоге приводит к образованию угольной кислоты.

Достоинствами предлагаемой технологии является простота технологического оформления, неиспользование дефицитных кислот и высоких температур, а также возможность переработки практически любого фосфоритного сырья.

Разработка экологически чистой технологии получения фосфорных удобрений особенно актуальна для Казахстана, где имеются богатейшие запасы природного фосфатного сырья (4 млрд. тонн извлекаемых запасов фосфорсодержащих руд, 15 млрд. тонн - прогнозируемых запасов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чайкина М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. Новосибирск: Наука, 2002
2. Баатарсух Б., Голубев В.Н., Лазоряк Б.И., Азиев Р.Г. Термическая переработка фосфатного сырья Хубсугульского месторождения // Химическая промышленность. 1991. - № 10. - С. 663-665.
3. Ошакбаев М.Т. Состав и свойства сбалансированных удобрений, полученных из фосфоритов Каратау с добавкой KSO_4 // Химический журнал Казахстана. № 3, 2007. - С. 313-318.
4. Ошакбаев М.Т. Выбор условий реализации различных вариантов процесса получения азот-, фосфорсодержащих удобрений из ЭФК // Химический журнал Казахстана. № 4, 2007 г. - С. 217-221.
5. Усманов Х., Чернякова Р., Джусупбеков У. Влияние модифицирующих добавок на свойства диспергированных фосфоритов. Perspectives of Innovations, economics & Business, Volume 6, Issue 3, 2010 [Электронный ресурс] www.pieb.cz
6. Ольшанский А., Ольшанская Н. Электродинамика пограничных сред. Механические силы поверхностных полей. LAPLAMBERT Academic Publishing. Saarbrücken 2014. 90 p.
7. Ольшанский А.П., Валуева М.С., Ольшанский И.Ю. Плазменная СВЧ печь. Патент KZB 26966, 15/05 2013, бюл. №5.
8. Дензанов Г.А., Павлик Е.Н. Экологически чистые технологии фосфорных удобрений. Збірник матеріалів II-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю/ (Украина, Винница). [Электронный ресурс] // http:// eco. com. ua/ sites/eco.com.ua/ files/ lib1/ konf/ 2vze/ zb_m/ 0108_zb_m_2VZE.pdf

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ПОДАЧИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Жумаканова А.С. [1], Шарифканова Г.Н. [2], Сулейменова М.Ш. [2]

[1]АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

[2]Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

Назначение и условия использования металлсодержащих цеолитов в качестве катализаторов могут быть самыми разнообразными. Поэтому их составы, способы приготовления и активации определяются характером процесса. Активность, селективность и стабильность металлцеолитных катализаторов в значительной степени определяются химическим составом структурой цеолитного компонента, который в ряде случаев обуславливает их уникальные свойства. Каталитические функции металлцеолитных систем зависят от способа приготовления, модифицирования и условий использования; один и тот же катализатор может действовать как моно- или полифункциональный в зависимости от характера реакции и условий эксплуатации.

В многокомпонентных контактах каталитические функции цеолитов и введённых компонентов могут проявляться одновременно. Поэтому хотя свойства металлсодержащих цеолитов могут меняться в зависимости от условий их обработки и использования, видимо, следует различать катализаторы, в которых цеолиты являются «инертными» носителями, и полифункциональные катализаторы, в которых проявляется каталитическая активность цеолитного компонента. Способы активации и модифицирования этих двух типов могут отличаться.

Если цеолиты исполняют роль инертных носителей, основное внимание уделяется влиянию условий обработки на активный компонент катализатора. В частности, металлцеолитные катализаторы гидрирования, дегидрирования, окисления, полученные пропиткой или адсорбцией из газовой фазы, активируют в условиях, обеспечивающих тонкое диспергирование металла. Активность металлцеолитных катализаторов в значительной мере определяется условиями предварительной обработки и восстановления. Влияние вида обработки металлцеолитных систем на их активность зависит от характера реакции и условий использования катализаторов. Обработку полифункциональных цеолитных катализаторов проводят в условиях, обеспечивающих оптимальную активацию всех компонентов. Металлцеолитные контакты, полученные ионным обменом, сначала дегидратируют в токе азота, воздуха или водорода до содержания остаточной воды менее 2%, а затем восстанавливают водородом при атмосферном или повышенном давлении [1, с. 193; 2, с. 923].

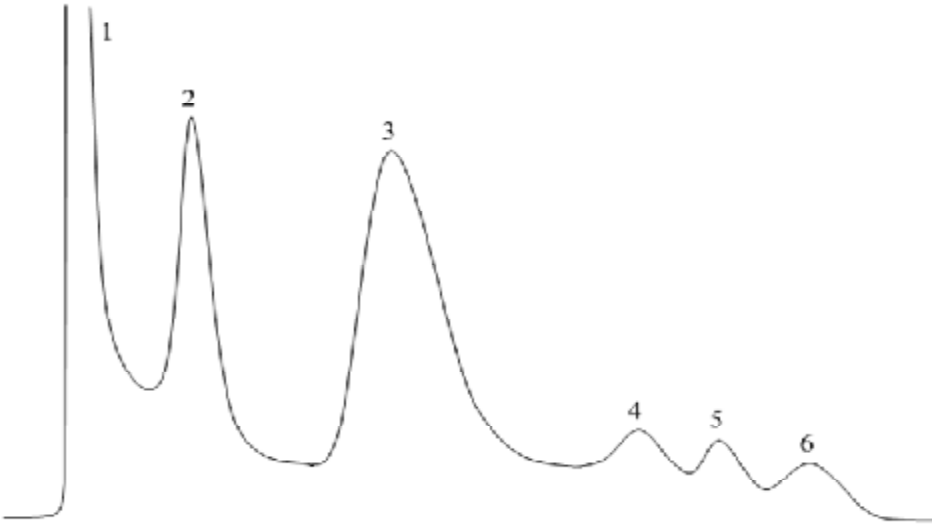
Активацию металлцеолитных катализаторов гидрокрекинга проводят в условиях, близких к применяемым для активации катализаторов изомеризации. Активность и селективность этих катализаторов увеличиваются, если перед восстановлением их обрабатывают сероводородом. Аналогичные результаты получаются при добавлении к сырью галогенсодержащих соединений, например алкил - и арилхлоридов, перхлоруглеводородов. Металлцеолитные контакты реакций углеводородов проявляют лучшие активность и селективность после обработки их основаниями Льюиса (азот- и фосфорсодержащими соединениями). Обработка аммиаком платиноцеолитного катализатора повышает его активность в процессах ароматизации н-алканов на 40 %, а в процессах изомеризации – на 20% [3, с. 426]. Вызывается это, вероятно, модифицированием части активных центров, которые в цеолитных катализаторах, в общем, неоднородны. В связи с этим становится понятным, почему возрастает селективность, а также увеличивается срок службы некоторых катализаторов после их предварительного регулируемого закоксования с целью дезактивации чрезмерно активных центров. Таким образом, вид предварительной обработки металлцеолитных катализаторов существенно влияет на их свойства и в значительной степени определяет условия эксплуатации, обеспечивающие максимальную эффективность катализатора.

Металлцеолитные катализаторы обычно используют в процессах, проводимых под давлением водорода, и при этих условиях они проявляют высокую стабильность. В общем случае стабильность металлцеолитных катализаторов зависит не только от их состава, способа приготовления, активации и модифицирования, но также от природы сырья и условий проведения процесса. Активность большинства катализаторов снижается во времени, чаще всего из-за отложений кокса. Образование кокса на многокомпонентных цеолитных катализаторах вызывается многими причинами, которые детально пока не исследовались. Регенерацию металлцеолитных катализаторов проводят теми же способами, которые используются обычно для других нанесенных металлических катализаторов. Особое внимание при этом необходимо уделять сохранению кристаллической структуры цеолита предотвращению дезактивации катализаторов в результате миграции катионов и агломерации кристаллов металлов, а также чрезмерной дегидратации [4, с. 485; 5, с. 138; 6, с. 172].

Эксперименты проводились на проточной установке для непрерывного алкилирования на стационарном слое катализатора, представляющей собой вертикальный реактор из кварцевого стекла с внутренним

диаметром 20 мм, снабженный электропечью. Катализатор помещается в центре реактора и закрепляется с помощью стеклянных выступов внутри реактора и стеклованы. Перед экспериментом цеолитный катализатор активируется потоком воздуха при температуре не ниже 400 С в течение 1 час. Реакционная смесь подается сверху с помощью дозирующего микронасоса. После прохождения через слой катализатора вещество попадает в холодильник, где продукты реакции конденсируются, а затем в приёмник.

В работе использовались катализаторы модифицированного металлами платиной, палладием и родием (Pt¸ Pd и Rh) на основе синтетического цеолита HZSM-5 (диаметр пор - 5,5Å). Исходные вещества и продукты реакции подвергались хроматографическому анализу на хроматографе Chrom-5 (Чехия), ДИП, колонки 2,4 м диаметром 3 мм, наполненные Chromaton NAW (Рисунок 1).



1 – гексан; 2 – бензол; 3 – гексилбензол; 4, 5, 6 – полиалкилбензолы

Рисунок 1 – Порядок выхода продуктов алкилирования бензола гексаном при хроматографическом анализе

Отработаны условия анализа продуктов алкилирования. Химический состав цеолитов определялись по элементному анализу. Приготовленные катализаторы были исследованы физико-химическими методами: электронная микроскопия, измерением механической прочности, методом Бруннауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ), рентгено-фазового анализа.

В качестве алкилируемого вещества использовался бензол, алкилирующего агента - гексан и гептан. Их физические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1− Характеристики исходных веществ

Название	Формула	Плотность, г/см^3 (20 °С)	$T_{кип}$, ºС
Бензол	C_6H_6	0,8786	80
Гексан	C_6H_{14}	0,6604	69
Гептан	C_7H_{16}	0,6795	98

Для увеличения активности и селективности катализаторов проведено модифицирование синтетического цеолита HZSM-5 металлами VIII группы -Pt¸ Pd и Rh, которые имели дополнительную функцию дегидрирования алкана до олефина.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки синтетического цеолита HZSM-5 водными растворами солей модифицирующих элементов, т.е. использова-

лись комплексные хлоридные соли и комплексные ацетаты. Содержание металлов выбиралось одинаковым и равным 5%.

Для выбора комплексных солей модифицированные Pd, Rh и Ptцеолитные катализаторы испытаны в процессе алкилирования бензола гексаном и гептаном при 400°С, объемной скорости подачи реакционной смеси 0,86$ч^{-1}$ и отношении бензол: алкан 1:1. Более активными в этой реакции являются катализаторы, приготовленные из хлоридных комплексов родия и платины. На этих катализаторах максимальные конверсии бензола достигали 43%, выходы алкилбензолов - до 15% (15% гексилбензола и 13% гептилбензола).

По конверсии бензола, выходу алкилбензола, селективности по алкилбензолу катализаторы модифицированные металлами восьмой группы, приготовленные из хлоридных комплексов можно расположить в следующий ряд: Rh>Pt>Pd.

Приготовленные деалюминированные цеолитные катализаторы модифицированные металлами, приготовленные из хлоридных комплексов испытаны в процессах алкилирования бензола алканами.

Было изучено влияние объемной скорости подачи реакционной смеси бензол+алкан на выходы продуктов реакции, селективность по гексил- и гептил бензолу и конверсию бензола на 5% Rh/ HZSM- 5 катализаторе, как показавший в предыдущих исследованиях наилучшее результаты по селективности процесса и выходу алкилбензола. Скорость подачи реакционной смеси бензол+алкан варьировалась от 0,58 до 1,14 $ч^{-1}$. Исследование проводилось при температуре процесса 550°С и объемном соотношении бензол: алкан в реакционной смеси равным 1:3. Экспериментальные данные представлены в таблице 2, 3.

С увеличением скорости подачи реакционной смеси бензол+гексан с 0,58 до 1,14 $ч^{-1}$ наблюдается рост селективности процесса по целевому продукту и выхода алкилбензола, достигая максимального значения(57,1%, 28%) при 0,86 $ч^{-1}$, а затем снижается на 56,3 % и 25,2% при 1,14 $ч^{-1}$ соответственно. Это можно объяснить тем, что при больших скоростях подачи бензол и алкан не успевают прореагировать между собой (таблица 2).

Таблица 2 – Алкилирование бензола гексаном на 5% Rh/ HZSM-5 с изменением объемной скорости подачи реакционной смеси бензол+гексан

$V_{об}$, $ч^{-1}$	Выходы продуктов реакции, %				Конверсия бензола, %	S,% по ГСБ
	Гексил-бензол	Гексен	Дигексил-бензол	другие продукты		
0,58	25,7	10,9	2,7	5,9	45,2	56,8
0,72	26,4	11,7	2,1	6,2	46,3	57,0
0,86	28,0	12,5	1,8	6,7	49,0	57,1
1,00	26,1	11,9	1,6	6,5	46,1	56,6
1,14	25,2	11,5	1,5	6,5	44,7	56,3
Примечания – бензол:гексан = 1:3, $t=550^0$						

Таблица 3 – Алкилирование бензола гептаном на 5% Rh/ HZSM-5 с изменением объемной скорости подачи реакционной смеси бензол+гептан

$V_{об}$, $ч^{-1}$	Выходы продуктов реакции, %				Конверсия бензола, %	S,% по ГПБ
	Гептил-бензол	Гептен	Дигептил-бензол	другие продукты		
0,58	33,7	10,8	2,1	6,9	53,5	62,9
0,72	36,4	11,0	2,1	7,2	56,7	64,1
0,86	39,0	11,1	2,2	7,7	60,0	65,0
1,00	37,1	10,9	1,9	7,2	57,1	64,9
1,14	35,2	10,5	1,8	6,9	54,4	64,7
Примечания – бензол: гептан = 1:3, $t=550^0$						

Увеличение конверсии бензола проходит за счет побочных продуктов, образование продуктов тем больше, чем больше время прохождения в реакционной среде реагирующих веществ и соответственное чем ниже скорость подачи реагирующих веществ. Аналогичная картина наблюдается и при алкилировании бензола гептаном, но отличается значительным увеличением выходов продуктов (таблица 3).

Это объясняется тем фактором, что при изучении адсорбции [7, с. 1956], различной химической приороды на цеолите типа HZSM и Y наблюдалась определенная зависимость между количеством вещества, сорбированным цеолитом, и объемом молекул адсорбата, на кривой, изображающей эту зависимость, в области н-гептана присутствует максимум, наличие которого было приписано пространственным затруднением, препятствующим диффузии в поры цеолита молекул большей длины, чем цепочки из семи атомов углерода.

Увеличение выходов продуктов при алкилировании гептана объясняется тем, что гептан легче адсорбируется, чем гексан. Поэтому на цеолите Y, у которого диаметр пор больше, образуется диалкилпродукты. Таким образом, оптимальные объемной скорости подачи реакционные смеси бензол+алкан является – 0,86 $ч^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Последние достижения в использовании цеолитов в катализе / Ж. Кинетика и катализ. – 1985. – Т.27. № 4. – С. 192-199.
2. А.А. Ламберов, С.Р. Егорова, А.Г. Лиакумович. Влияние способа декатионирования на текстурные свойства высококремнистого цеолита ZSM-5 / Ж. Кинетика и катализ, 2002, Т.43, №6, с. 920-927.
3. Клячко А.Л. Синтетические цеолиты. – М.: Наука. – 1988. – с. 426.
4. Чупкин Г.Д., Смирнов Б.В. Структура цеолитов с поливалентными катионами и причина их стабильности. /Ж. Структурная химия. – 1978. – Т.19, №3. – с. 480-487.
5. Слинкин А.А., Клячко А.Л., Брагина Г.О., Ниссембаум В.Д., Капустин В.И., Кучеров А.В., Карагулян Л.И., Александрова И.Л. Текстура электроноакцепторные, кислотно-основные и каталитические свойства модифицированных цеолитов типа ZSM-5. Гидрофобность исходных цеолитов и влияние на нее модифицирования внешней поверхности тетраэтогсисиланом / Ж. Кинетика и катализ. – 1993. - Т. 34, №1. – С. 136-140.
6. Кустов Л.М., Кондратьев Д.А., Красиева Т.Б. Влияние модифицирующих добавок оксидов металлов на каталитические свойства высококремниестых цеолитов типа пентасила в превращениях олефинов $C_3 – C_4$ / Ж. Кинетика и катализ. – 1989. – Т.30, №1. – С. 169-176.
7. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила / Ж. Успехи химии. – 1983. – Т.52. – Вып. 12. – С. 1921- 1973.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ

Батырбеков Е.О.

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

Актуальным направлением современной химии медико-биологических полимеров является разработка лечебных пленок с пролонгированным терапевтическим действием. Лечебные пленки, которые накладываются в виде аппликации на раны и слизистые поверхности, являются принципиально новыми лекарственными формами Наибольшее распространение пленочные материалы нашли в стоматологии, офтальмологии и при лечении ран и ожогов.

Значительный интерес полимерные обезболивающие пленки представляют при разработке буккальных лекарственных форм. Такие пленки при помещении на

слизистую полости рта способны медленно высвобождать обезболивающий препарат, обеспечивая длительную местную анестезию. На основе желатина разработаны буккальные пленки с пролонгированным высвобождением лигнокаина. Изучено влияние свойств желатина, состава полимерной композиции и её растворимости на высвобождение анестетика из пленок. Установлено, что при температуре 37°С выход регулируется скоростью растворения, а при 25°С – скоростью диффузии. Сетчатый полимер, полученный при обработке желатины формальдегидом, обеспечивал диффузионное высвобождение лигнокаина, приемлемое для лечебных целей [1].

С целью устранения зубных болей разработаны буккальные пленочные системы на основе оксипропилцеллюлозы и карбопола, содержащие лидокаин. В условиях *in vitro* показано влияние содержания полимерных компонентов и нагрузки препарата на высвобождение анестетика из буккальных пленок. В условиях *in vivo* при помещении пленок на десну добровольцев установлено, что адсорбция лидокаина из буккальной формы происходит на 30% за первый час и постепенно увеличивается на 10% в течение последующих 4 часов [2].

Полиакрилатные пленки на основе Scopacril предложены в качестве матрицы для иммобилизации 8 местных анестетиков: бензокаина и гидрохлоридов цинхокаина, оксибупрокаина, пропикаина, тетракаина, прокаина, хлорпрокаина и лидокаина. Определены диэлектрические параметры пленок и коэффициенты диффузии анестетиков. Сделан вывод о возможности использования диэлектрических характеристик для оценки и рассчета параметров высвобождения лекарственных веществ одного класса [3].

В качестве буккальных лекарственных форм лидокаина японскими авторами предложены полимерные пленки на основе гидроксипропилцеллюлозы или фталата гидроксипропилметилцеллюлозы. При изучении кинетики высвобождения анестетика из пленочных систем в условиях *in vitro* установлено, что добавление глицеризиновой кислоты увеличивает скорость диффузии, что обусловлено образованием аморфной фазы лидокаина. Показано, что проникновение лидокаина в слизистую оболочку в значительной степени зависит от степени ионизации препарата. Определены количественные закономерности между скоростью проникновения анестетика в слизистую и скоростью высвобождения ионизованного лидокаина из пленочных форм [4, 5].

С целью устранения болевого синдрома при радиационной терапии разработаны адгезивные водорастворимые полимерные пленки на основе гидроксипропилцеллюлозы, содержащие антибиотики и анестетики. Для получения пленок 600 мг полимера растворяли в этиловом спирте и добавляли раствор тетракаина, офлоксацина, миконазола, гуаиазалина и триацетина, раствор высушивали и формировали пленки в виде дисков диаметром 7,5 см и толщиной 0,2 мм. Полученные пленки обладали превосходной адгезией к слизистой полости рта. Проведены клинические испытания на 25 пациентах, подвергшихся радиотерапии по поводу карциномы ротовой полости. Установлено, что полимерные адгезивные пленки, содержащие местные анестетики и антибиотики, значительно снижают интенсивность и продолжительность боли, устраняют развитие втричной бактериальной и грибковой инфекции, не препятствуют приему пищи, не вызывают появления нежелательных побочных реакций [6].

Успешно применяются обезболивающие пленочные маиериалы в офтальмологической практике. Глазные лекарственные пленки, изготовленные из биорастворимого полимера на основе акриламида, винилпирролидона и этилакрилата с включенным в его состав анестетиком дикаином, были использованы у 57 больных при лечении ряда глазных заболеваний. Пленку закладывали в коньюктивальный мешок, после чего она смачивалась слезной жидкостью и уже через 10-15 сек становилась эластичной вследствие образования монослоя полимерного раствора. В течение 30-40 сек глаз адаптировался к введенной пленке, и в дальнейшем пациент дискомфорта не ощущал. Через 20-25 мин после введения пленка превращалась в гель, теряющий целостность, а через 70-90 мин полностью рассасывалась. Образовавшися

при этом раствор, содержащий лекарственное вещество, равномерно распределялся в конъюктивальной полости и создавал на поверхности глазного яблока тонкую пленку, обеспечивающую равномерную и длительную подачу препарата в глазные среды. Длительность анестезирующего действия при использовании глазных пленок увеличивалась в 2-3 раза, по сравнению с глазными каплями дикаина, и составляла 50-60 мин. При этом раздражения глаз и слущивания эпителия у пациентов не наблюдалось [7, 8].

На основе коллагена разработаны глазные пленки «Гентрикол», содержащие тримекаин в комбинации с гентамицином, и предназначенные для покрытия переднего отдела глаза при поверхностной и проникающей травме роговицы, склеры и ожогах [9]. Пленку получали методом свободного испарения растворителя из 1% раствора коллагена и 5% раствора тримекаина. Концентрация тримекаина составляла 7 мкг на 1 $мм^2$ пленки. Методом равновесного диализа показано, что тримекаин из пленок высвобождается более медленно, чем из водных растворов. Установлено, что применение глазных пленок при офтальмологических вмешательствах купирует воспалительный процесс в течение 5-7 суток без дополнительных субконъюктивальных инъекций. При этом применение глазных пленок по сравнению с каплями значительно снижало стоимость анестезии на одного больного.

Широкое применение обезболивающие пленки нашли при лечении ран и ожогов. Наряду с защитными и адсорбирующими свойствами полимерные пленочные материалы, содержащие местные анестетики, способствовали уменьшению болевых ощущений пациентов. Во многих случаях с целью усиления лечебного действий полимерных покрытий анестетики вводили в них в комбинации с другими лекарственными веществами - антибактериальными и противовоспалительными средствами, ферментами, местными тканевыми стимуляторами [10].

Изучено высвобождение бензокаина из пленочных покрытий из этилцеллюлозы, NaКМЦ и полиамидных смол в различные модельные среды. Установлено, что выход препарата из пленок происходит согласно кинетике первого порядка, т.е. количество выделяемого в единицу времени лекарства пропорционально его концентрации в пленке. Для этилцеллюлозной пленки, содержащей 30-40 мг бензокаина в 1 г препарата, а также 10-20% трибутилцитрата, время выхода половинного количества анестетика изменялось от 6 до 30 часов в зависимости от содержания пластификатора. Для полиамидной пленки время высвобождения половинного количества бензокаина составляло 5-15 часов [11].

В качестве носителя лидокаина использованы пленки на основе композиций полиакриловой кислоты с поливиниловым эфиром этиленгликоля и полиакрилата натрия с поливинилпирролидоном. Анестезирующие пленочные материалы получены методом радиационного сшивания. Показано, что деформационно-прочностные характеристики пленок зависят от состава композиций и условий сшивания. Установлено также влияние этих факторов, а также ионной силы и pH среды на скорость высвобождения лидокаина из гидрофильных пленок [12].

В качестве материала для лечения ран и ожогов предложены биорастворимые пленки и мази, содержащие в своем составе новый оригинальный анестетик анилокаин, а также антисептик фурацилин и стимулятор аекол. В результате биофармацевтических и технологических исследований определены оптимальные составы пленок и мазей, концентрация активных веществ и разработан технологический регламент их получения. Оптимальными параметрами обладали мази на эмульсионной и гидрофильной основах, пленки из метил- и карбоксиметилцеллюлозы, получаемые методом полива массы с последующей сушкой при температуре 30оС в течение 15 часов. В эксперменте на животных установлена высокая специфическая активность пленок и мазей при лечении ран и ожогов. Так, при их использовании сроки лечения мастита у свиней сокращались в 2,5 раза по сравнению с лечением традиционными средствами [13].

Разработана новая лекарственная форма рихлокаина в виде пленки на основе поливинилпирролидона, предназначенная

для лечения гнойных ран при хирургических вмешателствах в сочетании с традиционными мазями. Установлено, что по степени элиминации микроорганизмов из гнойного очага пленочная форма более активна, чем традиционные мази. Изучение эффективной концентрации альбумина при использовании пленки с рихлокаином показало лучшие сорбционные характеристики новой лекарственной формы. Клинические испытания, проведенные на 62 больных с гнойными ранами мягких тканей передней брюшной стенки, выявили значительные преимущества применения полимерной пленки с рихлокаином на основе ПВП перед традиционными методами, что позволило рекомендовать предложенный способ лечения гнойных ран для более широкого применения в хирургической практике [14].

Разработаны полимерные биоадгезивные системы для локальной анестезии в виде пластырей на основе сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида, содержащих тетракаин. Изучена кинетика высвобождения анестетика из пластыря через полидиметилсилоксановую мембрану, а также стабильность препарата в полимерной системе. Клиническими испытаниями на добровольцах установлено, что длительность анестезии при применении пластырей составляла 44±7минут. Показано, что стабильность тетракаина в полимерных системах составляла 6 месяцев при хранении при 25^{o}C [15].

Таким образом, краткий обзор литературных данных свидетельствуют о перспективности использования различных синтетических полимеров для создания пленочных лекарственных форм с пролонгированным действием. При этом снижается токсичность препаратов, уменьшается число введений и общее их количество на курс лечения. Применение принципиально новых лекарственных форм на основе полимерных пленок открывает новую эру в терапии боли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li Wan Po A., Mhando J.R. Formulation of sustained-release products: dissolution and diffusion-controlled release from gelatin films // Int. Journ. Pharm. – 1984. – № 1-2. – P. 87-98.
2. Ishuda V., Nambu N., Nagai T. Mucosal dosage form of lidocaine for toothache using hydroxypropyl cellulose and carbopol // Chem. And Pharm. Bull. – 1982. – № 3. – P.980-984.
3. Gundermann S., Dittgen M., Jensch H.-P. Einflub der dielektrischen Eigenscaften auf die Arzneistoffdiffusion aus Polyacrylatulmen. // Pharmazie – 1987. – № 8. – P. 553-554
4. Okamoto H., Taguchi H., Iida K., Danjo K. Development of polymer film dosage forms of lidocaine for buccal administration. I. Penetration rate and release rate // Journal of Controlled Release. – 2001. – V.77. – P. 253-260.
5. Danjo K., Higuchi F., Otsuka A. Release of lidocaine from polymer dosage forms // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). – 1995. – V.43. – P.1759-1763.
6. Oguchi M., Shikama N., Sasaki S., Gomi K., Katsuyama Y., Ohta Sh., Hori M., Takei K., Arakawa K., Sone S. Mucosa-Adhesive. Water-Soluble Polymer Film for Treatment of Acute Radiation-Induced Oral Mucositis // Intern. Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics. – 1998.– № 5. – P.1033-1037.
7. Майчук Ю.Ф. Антибиотики в офтальмологии. М.: Медицина. 1973. – 256 с.
8. Гендролис А.-Ю.А. Глазные лекарственные формы в фармации. М.: Медицина, 1988. – 72 с.
9. Иванова Л.И., Королева В.Г., Контрикадзе В.С. Фармакокинетическое изучение интраокулярных пленок и колпачков с гентамицина сульфатом на основе коллагена // Фармация. – 1979. – № 4. – С. 31-34.
10. Фельдштейн М.М., Якубович В.С., Раскина Л.П., Даурова Т.Т. Полимерные покрытия для лечения ран и ожогов // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки и техники. М., 1981. – Т.16. – С. 120-151.
11. Sciarra J.J., Patel S.P. In vitro release of therapeutically active ingredients from polymeric matrixes // Journ. Pharm. Sci. – 1976.– № 10. – P. 1519-1522.
12. Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Мун Г.А., Битекенова А.Б., Джусупбекова А.Б. Гидрофильные композиционные

пленочные материалы на основе полиакриловой кислоты и поливинилового эфира полиэтиленгликоля // Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2002. – № 1. – С. 117-121.
13. Просовская В.П., Олешко Л.Н., Панцуркин В.И., Калина М.А., Горнова Н.А. Исследование мазей, пленок анестезирующего и противовоспалительного действия // Патофизиология и фармакология боли (экспериментальные и клинические аспекты). Под. ред. Г.Р. Крыжановского. М. 1993. – С.174-179.
14. Гуменюк С.Е., Ахмедова Ш.С., Гуменюк С.И., Ушмаров Д.И. Вульнесорбция гнойных ран с помощью многокомпонентых препаратов на основе поливинилпирролидона // Кубанский научный медицинский вестник. Краснодар. – 1995. – № 2-3. – С.15-17.
15. Woolfson D.A., McCafferty D.F., Moss G.P. Development and characterisation of a moisture-activated bioadhesive drug delivery system for percutaneous local anaesthesia // Internat. Journal of Pharmaceutics. – 1998. – № 1. – P. 83-94.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕОДИМА С АРСЕНАЗО III

Сыдыкова А.А., Троеглазова А.В., Занина О.О., Аубакирова Р.А.
Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

За последнее время значительно расширились области практического применения лантаноидов и неодима в том числе. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам неодима он находит широкое применение в различных областях науки, техники, металлургии, при производстве мощных постоянных магнитов, а также в процессе изготовления лазерных материалов и цветного стекла (1, с. 45-63).

Наличие в Казахстане богатой сырьевой базы редкоземельных элементов(2, с. 5) наряду с недостаточной разработанностью методической базы аналитического контроля неодима в различных по природе и содержанию аналита образцах обусловливают необходимость разработки чувствительных, экспрессных и точных методик выполнения измерений содержания неодима.

Содержание неодима в различных по природе и содержанию аналита образцах определяют следующими методами: химическими, фотометрическими, спектральными, электрохимическими (3-22). Однако наибольшее распространение получил фотометрический метод анализа благодаря его экономичности, технической простоте, достаточной приборной оснащенности большинства заводских и научно - исследовательских лабораторий.

Цель настоящей работы заключается в выборе оптимальных условий фотометрического определения содержания неодима и установлении закономерностей комплексообразования неодима с арсеназо III.

Раствор ионов неодима (III) 0,1 г/л готовили путем растворения соответствующей навески оксида неодимаквалификации ос.ч. в соляной кислоте (1:1) при нагревании.

В качестве реагента непосредственного определения содержания неодима выбран арсеназо III, обладающий высокой степенью чувствительности. Раствор арсеназо III готовили растворением навески реагента массой 0,1000 г в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Измерение pH растворов, реактивов и образовавшихся комплексных соединений неодима производились помощью pH-метра И-130 со стеклянным электродом, откалиброванным по стандартным буферным растворам.

Оптические плотности во всех растворах измеряли на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-«ЗОМЗ» (Россия) в диапазоне длин волн от 315 до 700 нм.

При исследовании зависимости оптической плотности растворов (А) ионов неодима с арсеназо III от длин волн установлено, что в спектре поглощения наблюдается два максимума, один из которых (при длине волны 540 нм) обусловлен собственным поглощением реагента арсеназо III (рисунок 1). Поэтому в качестве рабочей длины при фотометрическом исследовании процесса комплексообразования выбрана длина волны 650 нм.

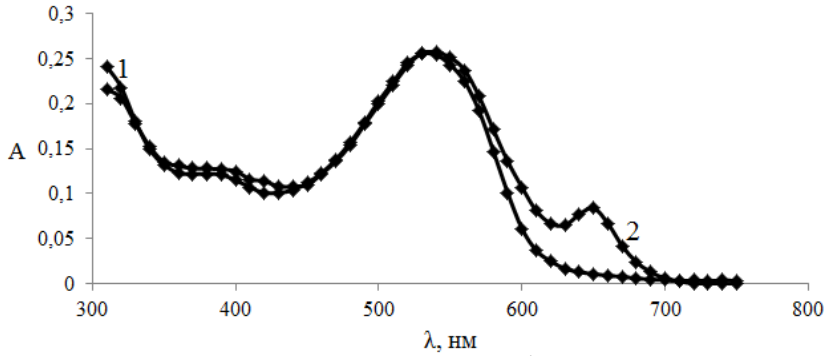


Рисунок 1. Спектры поглощения арсеназо III ($C_A=10^{-4}$ моль/л) (1) и комплексного соединения Nd:A (C_{Nd}^{3+}=0,01 моль/л) (2), l=30 мм pH=1,5

При исследовании зависимости оптической плотности растворов (А) ионов неодима с арсеназо III от pH среды установлено, что растворы комплексного соединения неодима с арсеназо III имеют максимум поглощения в интервале кислотности водной фазы от 1,8 до 4,0 (рисунок 2). Поэтому все дальнейшие исследования комплексообразования ионов неодима с арсеназо III проводились при оптимальном значении pH среды равном 1,8.

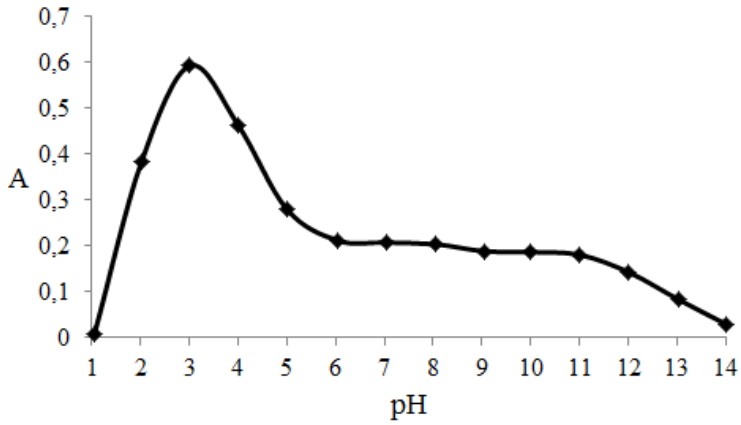


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности А от pH среды ($C_R=1\cdot10^{-4}$ моль/л $C_{Nd}^{3+}=1\cdot10^{-4}$ моль/л, λ=650 нм)

При исследовании зависимости оптической плотности раствора комплексного соединения (А) от объема добавленного реагента (V_R) при оптимальном значении pH установлено, что постоянная оптическая плотность достигается при введении в систему 2,0 $см^3$ реагента (рисунок 3). Это соответствует минимальному количеству арсеназо III, необходимому для полного связывания в комплексное соединение 1 $см^3$ неодима с концентрацией $1\cdot10^{-4}$моль/л.

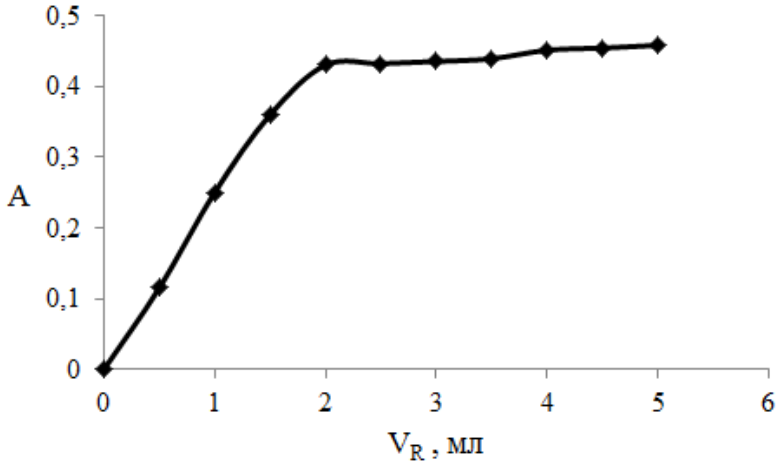


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности А от объема реагента V_R (C_{Nd}^{3+}=1·10^{-4} моль/л, λ=650 нм, pH=1,8)

Для исследования зависимости оптической плотности от изомолярного состава раствора комплексного соединения в системе неодим-арсеназо III был применен метод непрерывных серий. При этом видно, что соотношение компонентов в комплексном соединении неодима с арсеназо III равно Nd:A=1:1 (рисунок 4), показывающий образование достаточно прочного комплексного соединения.

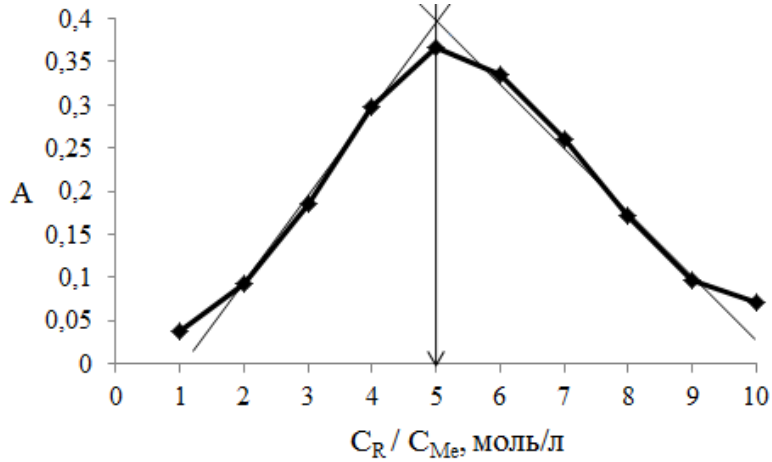


Рисунок 4. Зависимость оптической плотности А от изомолярного состава раствора (C_R = 1·10^{-4} моль/л; C_{Nd}^{3+} = 1·10^{-4} моль/л, pH = 1,8;l = 30 мм)

Значение константы нестойкости образовавшегося комплексного соединения, рассчитанное методом Клотца, составляет 41,66·10^{-6}.

Градуировочная зависимость фотометрического определения содержания неодима представлена на рисунке 5. Данные для построения градуировочной характеристики фотометрического определения содержания неодима были статистически обработаны согласно требованиям РМГ 54-2002 [23].

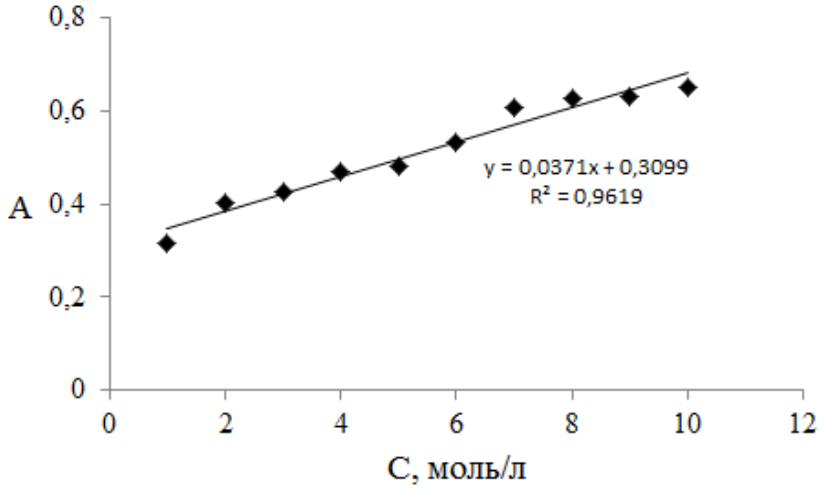


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности от C_{Nd}l=30 мм, λ=650 нм, pH=1,8, V_R=2,0 см^3

В интервале концентраций от $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л до $8{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л уравнение прямой имеет вид $y = 0{,}0371x + 0{,}3099$, коэффициент корреляции составляет 0,9619. Значение коэффициента корреляции построенной градуировочной зависимости близко к единице, что свидетельствует о жесткой корреляции между значениями концентраций аналита (моль/л) и интенсивностью аналитического сигнала. Результаты статистической обработки градуировочной характеристики методом наименьших квадратов и с помощью критерия Фишера представлены в таблице 1.

С доверительной вероятностью 0,95 можно считать градуировочную характеристику линейной в диапазоне концентраций от $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль/л до $8{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, на основании проведенных исследований были получены следующие результаты:

1) установлены оптимальные параметры комплексообразования неодима с арсеназо III (λ=650 нм; pH=1,8; V_R=2,0 мл);

2) установлен состав образующегося комплексного соединения неодима с арсеназо III, соотношение компонентов Nd:R составило 1:1;

3) рассчитана константа нестойкости образующегося комплексного соединения $К_{нест}= 41{,}66\cdot10^{-6}$;

4) построена градуировочная характеристика фотометрического определения содержания неодима с арсеназо III и проведена ее статистическая обработка.

Таблица 1. Результаты статистической обработки градуировочной характеристики фотометрического определения содержания неодима

Аналит	$\overline{S}_n$	a	S_a	b	S_b	V_y	F (V_1, V_2)
Nd	0,002151	42,20	237,92	3227,16	19,76	2,09	2,14

$\overline{S}$ - среднеарифметическое значение относительных стандартных отклонений;
a и b – коэффициенты в уравнении y = a + bx;
S_a и S_b- стандартные отклонения коэффициентов a и b;
V_y - отношение средних квадратов отклонений;
F - квантиль распределения.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности применения их для аналитического контроля содержания неодима фотометрическим методом в различных по природе и содержанию аналита образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станцо В.В. Популярная библиотека химических элементов: Кн. 2. Серебро-Нильсборий и далее / В.В. Станцо, М.Б. Черненко. - М.: «Наука», 1983. - 572 с.
2. http:// www. group-global. org. kz. Виртуальный доклад. Пути развития отечественной редкоземельной минерально-сырьевой базы.
3. ГОСТ 11739.22-90. Сплавы алюминиевые литейные и деформированные. Метод определения редкоземельных элементов и иттрия. - Введ. 1991-07-01. - М.: ИП Издательство стандартов, 1991. - 7 с.
4. ГОСТ 3240.16-76. Сплавы магниевые. Методы определения суммы редкоземельных элементов и церия. - Введ. 1978-01-01. - М.: ИП Издательство стандартов, 2004. - 3 с.
5. Малютина Т.М., Конькова О.В.. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. - М.: «Металлургия», 1988. - 239 с.
6. Гатиятуллина Л.Я., Борейко Н.П., Ахметова Т.И.. Фотоколориметрическое определение неодима в каучуках и сточной воде // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 4. С. 13 - 16.
7. ГОСТ 3240.14-76. Сплавы магниевые. Метод определения неодима. - Введ. 1976-12-28. - М.: ИП Издательство стандартов, 1988. - 3 с.
8. Канаев Н.А., Ивченко А.П., Белова Т.А., Гундобин Н.В. Определение низких содержаний неодима в магниевых сплавах методом производной спектрофотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1993. Т. 59. № 4. С. 1349 - 1363.
9. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. Количественная оценка содержания активирующей добавки неодима в сцинтилляционных материалах на основе молибдата свинца спектрофотометрическим методом // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 3. С. 12 - 14.
10. Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П, Святкина С.В., Н. П. Кулешова. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава // Вестник Нижегородск. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Химия. 2008. № 2. С. 54 - 61.
11. ГОСТ 23862.15-79. Иттрий и его оксид. Метод определения примесей окисей празеодима, неодима, самария, европия, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия и иттербия. - Введ. 1991-01-01. - М.: ИП Издательство стандартов, 1991. - 5 с.
12. ГОСТ 23862.14-79. Лантан, иттрий и их оксиды. Методы определения оксидов неодима и эрбия. - Введ. 1991-01-01. - М.: ИП Издательство стандартов, 1991. - 4 с.
13. Савичев А.Т., Водяницкий Ю.Н. Использование рентгенорадиометрического метода для определения содержания легких лантанидов в почвах // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. - М., 2010. Вып. 66. С. 82 - 90
14. ГОСТ 23862.1-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов. - Введ. 1981-01-01. - М.: ИП Издательство стандартов, 1990. - 14 с.
15. ГОСТ 23862.2-79. Редкоземельные металлы и их окиси. Прямой спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов. - Введ. 1981-01-01. - М.: ИП Издательство стандартов, 1990. - 41 с.
16. Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В.. Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 3 - 8.
17. Тесёлкина А.Э. Определение примесей РЗЭ в чистых рз-оксидах химико – атомно - эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. - М.: «Гиредмет», 1997. - 97 с.
18. Римская – Корсакова М.Н., Иванов В.М.,. Дубинин А.В, Прохорова Г.В. Концентрирование лантанидов при анализе природных сульфидов // Вестн. Моск. ун-та. - сер. 2. Химия. - 2001. Т. 42. № 4. С. 266 - 269.
19. СТ РК ИСО 17294-2-2006.
20. Щелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых твердых веществ ме-

тодами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 11. С. 1107 - 1117.
21. www.kazinmetr.kz Реестр государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан.
22. Патент 2119665 РФ, G01N27/48. Способ вольтамперометрического определения неодима в водных растворах / Ю.Н. Жихарев, М.С Захаров, А.В. Столбов, заявитель и патентообладатель Тюменский государственный нефтегазовый университет. №97103641/ 25; заявл. 11.03.97; опубл. 27.09.98.
23. РМГ 54-2002 Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. - Уральск, 2004.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Алмаханова Н.А., Габдрашева Ш.Е., Есен Г., Арапбаева Ж., Рахимова Б. У., Кудайбергенов К.К., Любчик С.Б., Тулепов М.И., Мансуров З.А.
КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Характер термодинамических превращений органической массы углей определяется следующими особенностями их структуры: наличием значительного числа блоков из 2–10 ароматических и гетероароматических колец, пи-электронов, которые находятся в состоянии сопряжения с аналогичными системами; наличием большого числа алифатических мостиков и насыщенных циклов, включающих сульфидные, карбонильные, аминные группы, простые и сложные эфирные связи; наличием боковых цепей алифатического характера, а также многочисленных полярных групп (карбоксильные, гидроксильные, тиоксильные, аминогруппы); наличием гетероатомов – кислорода, азота и серы; наличием гидратно- и колоидно-связанной воды; разнообразным донорно-акцепторным взаимодействием между органической массой (здесь и далее ОМ) и минеральными примесями [1]. Все эти факторы говорят о сложности получения сорбентов из углей.

Для получения сорбента нами был проведен со-термолиз растительных углеродных материалов и аренов каменноугольного происхождения, последние были получены в условиях выделения углерода в смеси углей в присутствии пропан бутанового газа при температурах 500-700 ^{0}C, далее сорбенты подвергались щелочной активации.

Для исследования структуры полученного сорбента исходный образец помещался в растворитель из спирта и после некоторого времени выдерживания в растворителе, на анализ забирался отстоявшийся раствор. Раствор подсушивался в сушильном шкафу при температуре 70-80^0 С до полного удаления растворителя. Затем этот образец вносился в высоковакуумную камеру и облучался коротким импульсом лазера.

После длительного наблюдения ряда спектров, была замечена некая повторяемость появления пика в спектре положительных ионов соответствующего отношению заряда к массе M = 465 m/z (рисунок 1).

В спектре же отрицательных ионов (для этих же образцов) наблюдались характерные пики соответствующие малым углеродным кластерам (C_2–C_{12}) (рисунок 2). Интенсивное появление малых углеродных кластеров указывает на наличие в облучаемом образце графита образуемого в результате лазерного облучения или аморфного углерода.

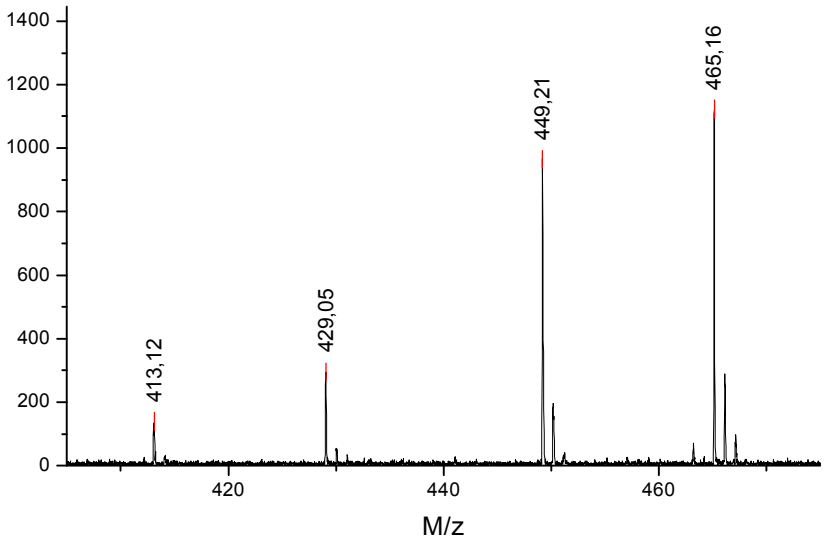


Рисунок 1 – Типичный масс спектр в области положительных ионов

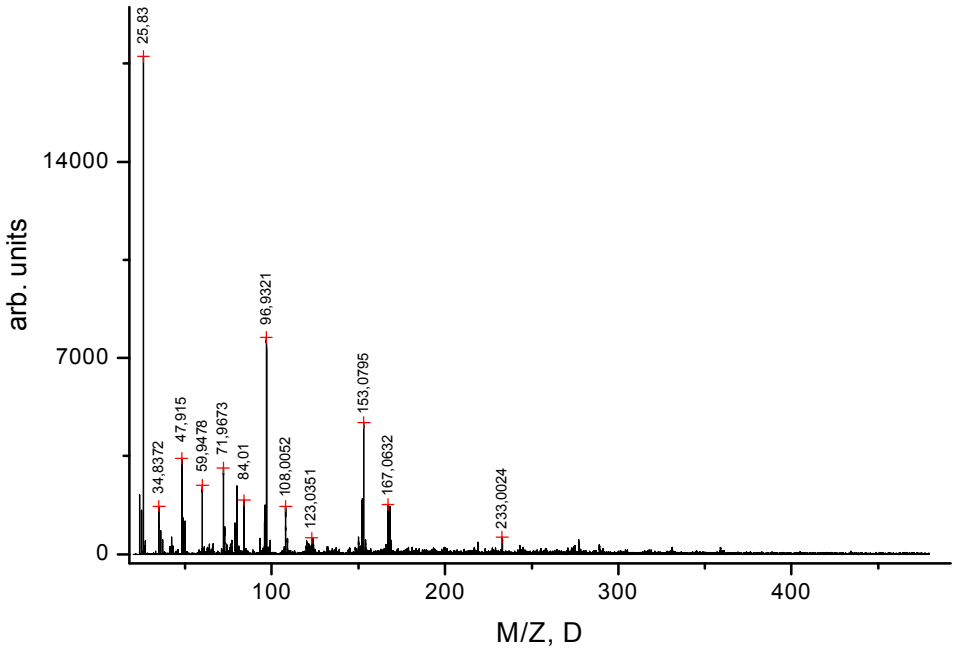


Рисунок 2 – Типичный масс спектр в области отрицательных ионов

Эти вещества могут испаряться с поверхности под лазерным воздействием в виде атомов углерода и склеиваться в углеродные кластеры, которые имеют большое сечение сродства к электрону.

Из рисунка 1 следует отметить, что вид ионного пика (изотопная структура) ясно указывает на то, что в его состав входит большое количество атомов углерода (от 21 до 34)

Достоверность полученных результатов подтверждаются спектрами ионов калия, которые предварительно были обнаружены при проведении элементного анализа. После проведенного элементного анализа мы предположили, что в состав

иона M = 465 m/z может входить и атом калия. Калий очень хорошо выходит в виде иона в газовую фазу при лазерной абляции. Так как спиртовые экстракты из сорбентов прямо содержали следы калия и натрия полученные в результате активации, то мы и наблюдали в спектре соответствующие ионы (465 с калием и 449 с натрием).

Полученные данные масс спектрометрии можно суммировать следующим образом. При добавлении в графитоподобные структуры щелочных металлов последние связываются химически с углеродсодержащими структурами, наблюдение которых впрямую невозможно в силу их высокой реакционной способности. Вступая в реакцию с ионами щелочных металлов, их энергия связи с окружением уменьшается и мы можем их испарить с поверхности в виде положительного иона. Количество этих соединений зависит в случае исходных графитовых образцов от степени нарушенности графитовых слоев.

Таким образом, углеродная структура содержит определенное количество атомов углерода, которое определяется исходной структурой графитоподобного соединения. В случае графита, где эффективность сигнала обсуждаемого соединения наиболее максимальна, количество атомов углерода составляет 23 или 24. В случае фуллереновой сажи, помимо этого соединения наблюдается высокое содержание еще одного с количеством атомов углерода большим на два, т.е. 25 - 26. Следующее образование с 26 атомами углерода может существовать тоже в форме графенового слоя (листка). В то же время, наиболее эргономичной структурой для 26 атомов углерода является фуллереновая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 102 - 111.

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО РАЗРЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ордабаева А.Т., Мейрамов М.Г., Ахметкаримова Ж.С., Хрупов В.А., Бакирова Р.К.

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

Перспективными методами переработки угля, тяжелых нефтей и нефтяных остатков в моторное и котельное топливо являются методы термической деструкции: коксование, пиролиз, гидрогенизация.С помощью термической переработки (пиролиз) тяжелого углеводородного сырья (ТУС) получают кокс и ценные химические продукты, являющиеся основным сырьем для многих химических производств и особенно для продуктов органического синтеза. Основными недостатками известных технологий химической переработки ТУС являются относительно низкая производительность и жесткие условия их осуществления (высокая температура и давление). Для устранения указанных недостатков все шире применяются катализаторы и новые каталитические процессы [1]. Анализ существующих технологий показывает, что основные методы интенсификации процессов переработки углей в экологически чистые топлива связаны с разработкой эффективных катализаторов, ускоряющих термохимические превращения органической массы угля. Поэтому все большую актуальность приобретает поиск более эффективных, экологических, технологически безопасных способов переработки топливно-энергетических ресурсов.

Термическая переработка угля осуществляется в ряде различных по технологии процессов в зависимости от того, какие конечные цели преследует данная отрасль промышленности. Превращение твердого топлива является сложным техническим процессом. Эта задача решается одним из трех традиционных методов: газификация,

пиролиз и гидрогенизация. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, серы и зольных минеральных веществ. В основе гидрогенизации лежит идея термического воздействия молекулярным водородом под давлением при повышенной температуре с использованием жидких продуктов (пастообразователей) и катализаторов. Деструктивная гидрогенизация является наиболее универсальным методом получения жидких продуктов из угля [2-4].

В качестве объекта исследования для процесса гидрогенизации выбраны угли Шубаркольского месторождения Казахстана. Одним из показателей оценки угля для гидрогенизации является стадия метаморфизма (углефикации) и петрографический состав. В выборе объекта исследования первоочередное значение уделялось углям с невысокой зольностью (не более 12%) и небольшим содержанием фюзинированных компонентов (до 12%). Небольшое содержание золы, серы, высокая степень превращения органической массы угля в жидкие продукты при гидрогенизации позволили рассматривать угли Шубаркольского месторождения как наиболее полно отвечающие данным требованиям.

Одним из наиболее важных аспектов проблемы процессов пиролиза и гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья (уголь, сланцы, торф, тяжелые нефтяные остатки, высоковязкие нефти), связанных с получением синтетического топлива или сырья для нефтехимии является выбор катализатора и донора водорода.

Нами была проведена гидрогенизация угля Шубаркольского месторождения в присутствии обогащенного оксида железа (Fe_2O_3), оксида железа модифицированного серой в среде водорода (FeS_2), и полученного нами композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе (Fe_2O_3/УН) и донорасодержащего пастообразователя в среде водорода. В качестве пастообразователя была взята обесфененоленная фракция каменноугольной смолы до 250^0С, а донорообразующим компонентом являлся нафталин.

Эксперименты по гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения проводили в вращающемся автоклаве (объемом 0,05 л). В автоклав помещали уголь и пастообразователь (фракция смолы до 250^0С) и добавляли рассчитанное количество нафталина и выше названных катализаторов. Автоклав закрывали, продували водородом и давали избыточное (начальное) давление газа водорода до 3,0 МПа, нагревали при температуре 425^0С в течение 60 минут.

После охлаждения автоклава до комнатной температуры газ собирали в газовую пипетку для анализа. Содержимое автоклава разбавляли бензолом и фильтровали. Твердый остаток отделяли от жидких продуктов с помощью стеклянного фильтра, промывали бензолом, сушили при 378К и анализировали состав твердого остатка методом рентгенофазового анализа (РФА).

Выход жидких продуктов определяли по соотношению:

$$A, \% = A/A_0*100 \quad (1)$$

где: А - масса жидких продуктов, г

A_0 - органическая масса пасты, г

Конверсия угля определена по формуле:

$$K, \% = \frac{(A-a)*10^4}{A*(100-a)} \quad (2)$$

где: А - зольность остаточного угля на сухую массу, %

а - зольность исходного угля, %

Состав основных продуктов гидрогенизации Шубаркольского угля в присутствии различных катализаторов показан в таблице 1.

Таблица 1 -Состав основных продуктов гидрогенизации Шубаркольского угля (условия эксперимента: уголь - 1г; пастообразователь (фракция до 250^{0}С) -3 г; водород - 3 МПа, катализатор - 0,2 г (5 %); нафталин -0,2 г (5%); температура - 425^{0}С, время -60 мин)

№ опыта	Катализатор	Твердый остаток, %	Жидкие продукты, %	Газообразные продукты, %	Конверсия угля, %
1	Fe_2O_3	34,82	60,07	5,11	85,84
2	FeS_2	35,72	52,95	11,33	74,93
3	Fe_2O_3/УН	25,37	67,22	7,41	75,50

Из таблицы 1 видно, что при гидрогенизации угля выход жидких продуктов увеличивается до 67,22% при использовании полученного нами композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе (Fe_2O_3/УН). Это свидетельствует об активности синтезированного нами композитного катализатора.

Индивидуальный состав продуктов гидрогенизации угля в присутствии выше указанных катализаторов и донороосодержащего пастообразователя (нафталин) представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Индивидуальный состав продуктов гидрогенизации угля

Соединение	Содержание, масс. %		
	Fe_2O_3	FeS_2	Fe_2O_3/УН
Фенол	0,81	1,58	0,99
2-метилфенол	0,94	1,87	0,32
4-метилфенол	0,40	-	0,72
2-этилфенол	5,01	5,89	1,28
2,4-диметилфенол	1,12	-	-
Тетрагидронафталин	3,07	4,39	3,76
Нафталин	23,32	38,81	22,18
1-метилнафталин	2,47	2,65	1,89
1-этилнафталин	1,03	-	0,10
2,3-диметилнафталин	0,37	1,14	0,91
2-этилнафталин	0,16	-	0,12
1-метил-2-фенилметилбензол	0,57	-	0,13
2-бутилнафталин	0,79	-	0,40
2-метил-1,1-дифенил	0,68	-	0,64
2-этилдифенил	1,67	-	0,15
Дигидроантрацен	1,45	-	-
Тетрагидроантрацен	2,44	-	-
Антрацен	13,25	-	0,09
Группы	Общая концентрация, %		
Фенолы	8,27	10,80	10,80
Нафталин	23,32	38,81	38,81

Анализируя результаты, полученные в процессе гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения в присутствии пастообразователя, содержащего донорообразующий компонент (нафталин), представленные в таблице 2 можно отметить, что увеличивается содержание гидропроизводного нафталина (тетрагидронафталина), который является активным донором водорода. Вместе с тем известно, что устойчивость суспензии во многом определяется размером твердых частиц, входящих в ее состав: сильное уменьшение их размера заметно снижает склонность системы к расслоению. Использование катализатора (Fe_2O_3/УН) позволяет существенно стабилизировать систему и практически полностью избежать внутридиффузионных огра-

ничений. Результаты проведенных экспериментов (табл. 2) по гидрогенизационной переработке Шубаркольского угля в присутствии пастообразователя показали, что расход используемого катализаторапозволяет добиться в процессе гидрогенизации увеличение выхода активного атомарного водорода, который препятствует реакциям конденсации и понижает стабильность ассоциатов.

Сравнение результатов гидрогенизации угля, показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и гидрогенолиза, и показателя степени конверсии в зависимости от добавляемого катализатора. Видимо, это связано с увеличением количества кислорода в виде роста концентрации гидроксильных групп, которое говорит о связывании водорода. Количество фрагментов содержащих четвертичный атом углерода резко уменьшилось после проведения гидрогенизации, а количество фрагментов (>C=) наоборот возросло, т.е. виден переход от более замещенных соединений к менее замещенным.

Таким образом, с целью повышения эффективности процессагидрогенизации были разработаны и апробированы новые катализаторы, полученные из отходов металлургического комбината «АрселорМиталл» и композитного катализатора – оксида железа на углеродном носителе (Fe_2O_3/УН), полученного в лабораторных условиях, применение которых приводит к снижению затрат на регенерацию катализатора, сокращению вредных выбросов в атмосферу. Углеродный носитель, в качестве которого используют активные угли, отличается от других применяемых носителей полидисперсной пористой структурой обеспечивающей более равномерное распределение активной фазы по объему гранулы, что способствует увеличению активности катализатора. Катализаторы на углеродных носителях характеризуются сферической формой гранул, обеспечивающей повышенную механическую прочность, возможностью варьирования параметров пористой структуры, состава минеральной части и размера гранул в процессе получения. Кроме того, катализатор на угольном носителе может быть легко утилизирован с возвратом активной фазы в процесс. Использование донорообразующих компонентов (нафталина и антрацена) в пастообразователь при гидрогенизации угля увеличивает содержание гидропроизводных нафталина и антрацена, которые являются активными донорами водорода, в результате которого увеличивается степень конверсии угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермагамбетов Б.Т., Лапидус А.Л. Ожижение угля связанным водородом. - Алма-Ата: Гылым, 1990.
2. Макарав Г.Н., Харлампович Г.Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. – М., 1986.
3. Артемова Н.И., Голубева В.Р, Жарова М.Н. Комплексная переработка Канско-Ачинского угля. - Красноярск, 1981.
4. Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М.: Химия, 1973.

РАДИАЦИОННОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Кузембай К.К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Каталитические процессы требуют постоянного совершенствования и обновления используемых каталитических систем. Несмотря на огромное количество известных катализаторов, постоянно ощущается острая необходимость в повышении их активности, селективности и стабильности. Одним из перспективных путей решения данной актуальной задачи гетерогенного катализа является использование ра-

диационно-химических технологий, т.е. энергий ионизирующих излучений [1] для стимулирования адсорбционных и каталитических процессов.

Целью настоящей работы является исследование влияния различных видов радиации γ-квантов, α- и β-частиц) на адсорбционные и каталитические свойства платиновых, родиевых и палладиевых катализаторов, нанесенных на оксиды алюминия и кремния, а также металлических контактов типа Pt/Pt, Pt/Al, Pd/Al, Pd/Al2O3/Al и Fe/Al в реакции газо- и жидкофазной гидрогенизации непредельных соединений. Поставленная задача экспериментально решалась двумя способами:

Изучение адсорбционных и каталитических свойств предварительно облученных образцов.

Для нахождения оптимального варианта радиационного стимулирования катализаторов широко варьировались условия проведения эксперимента: концентрация активной фазы (0,1-5,0%Me), природа катализатора, носителей и гидрируемых соединений, температура процесса, доза, среда, вид и способ обучения образцов.

Изучение активности облучаемых 2 α– β-частицами контактов непосредственно в ходе протекания процесса гидрогенизации.

Для осуществления этой задачи впервые нами разработан и выполнен специальный реактор, в котором облучение α- и β-частицами проводилось со стороны, противоположной поверхности контакта, где протекал процесс гидрогенизаций непредельных соединений. При этом исключался радиолиз исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции.

Принципиальная схема проточно-циркуляционной установки с реактором собранной для исследования активности контактов при облучении α- и β-частицами непосредственно в ходе реакции газофазной гидрогенизации бензола и циклогексена, приведена на рис. 1. Реактор (6) с источником помещался в специально изготовленный воздушный термостат со свинцовыми стенками (7), обеспечивающими радиационную защиту экспериментатора. В качестве облучателей катализаторов непосредственно в ходе реакции использовались: БИТ-14 (изотоп204Tl) источник β-частиц (0,76 МэВ), с активностью 1,9*109Бк; 239Pu источник α-частиц (5,107 МэВ) с активностью 1,85*108 Бк.

Предварительное облучение катализаторов осуществлялось β-частицами и γ-квантами от источников 90Sr-Y90 (Алматинская базовая лаборатория МЛП СССР) и 60Co (установка МРХ-γ-25М активностью S*92*109 Бк).

Было обнаружено, что 2-6 кратное повышение скорости, гидрирования бензола и циклогексена в газовой сфере на β-облучаемых в ходе процесса катализаторах (Pt/Pt-чернь, Pt/Pd-чернь, Pd/Al, Pd/Al 2O3/Al, Pt/Al2O3/Al) наблюдается при дозе 0,3 кГр. При этой дозе облучения в каталитической системе происходит непосредственная ионизация т.е. создаются неравновесные носителей тока (электроны (F+) и дырки (V). Свободные носители тока начинают мигрировать со стороны источника ионизации на противоположную поверхность контакта, где происходит процесс адсорбции реагирующих компонентов и их взаимодействие. При этом часть электронов и дырок аннигулирует между собой.

Вследствие малой проникающей способности α-частицы при облучении ими катализатора Pt/Al со стороны подложки будут полностью поглощаться в алюминиевой фольге толщиной 0,1 мм (27 г/см2) и на платиновую пленку непосредственного действия оказывать не должны (при энергии α-частиц E=5 МэВ), степень накопления циклогексана в отсутствие α-частиц составила 40%. При облучении обратной стороны пластинки α-частицами в течение суток степень накопления возросла до 47%, а через 72 часа достигла 70%. После 8 суток облучения степень накопления циклогексана составила 75%. Дальнейшее облучение не приводит к изменению активности контакта, так как устанавливается равновесие между возникновением дефектов и их гибелью. Активность облучаемого катализатора в ходе процесса медленно растет за счет генерируемых α-частицами в алюминиевой фольге радиационных дефектов, диффундирующих к поверхности контакта. При этом образуются активные центры, природа которых связана со структурными дефектами в кристаллической решетке ка-

тализатора, о чем свидетельствуют их относительная термическая устойчивость к отжигу. Такими дефектами могут быть междоузельные внедрения атомов гелия, образующиеся в результате полного торможения α-частиц в напыленной фазе катализатора.

С помощью α-частиц можно инициировать даже нетипичных катализаторов гидрогенизации как железо, в мягких условиях.

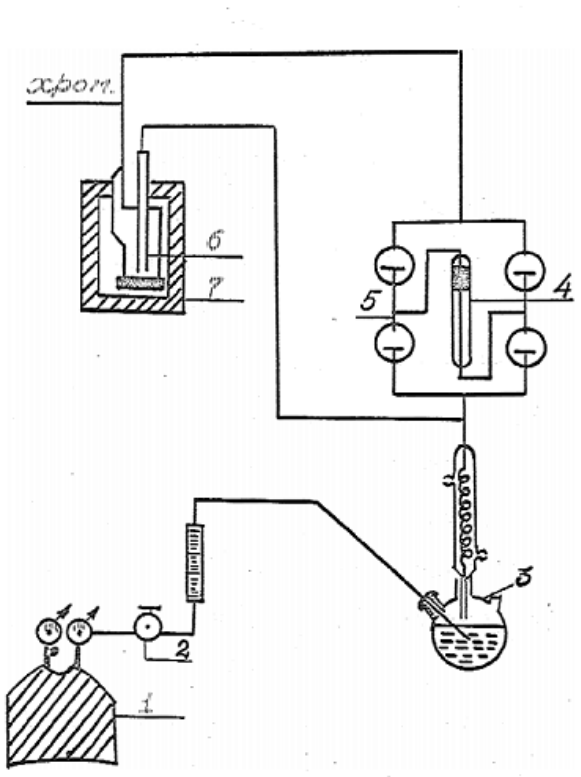


Рис. 1. Схема проточно-циркуляционной установки
1 – водородный баллон; 2 – вентиль тонкой регулировки; 3 – сатуратор; 4 – циркуляционный насос; 5 – клапанная коробка; 6 – реактор; 7 – термостатирующее защитное устройство

Обычно при комнатной температуре на Al/Fe контактах в отсутствие источника облучения процесс гидрирования не идет. Подводим источник α-облучения. В первые сутки облучения не был обнаружен продукт восстановления циклогексена. Лишь после трех суток наблюдается следы циклогексана, концентрация которого возрастает со временем облучения и достигает 30% после восьми суток и наступает насыщение чистой поверхности Al-фольги атомами железа, которые мигрировали под действием радиации, согласно механизму Шотки. Наличие атомов железа на чистой Al и поверхности было обнаружено методом гамма-резонансной спектроскопии.

Следует отметить, что разработанная нами с помощью α-частиц технология приготовления катализаторов позволяет модифицировать любую инертную поверхность контакта очень малым количеством порядка (0,01-0,005мг) легирующего элемента.

Исследование адсорбционных свойств предварительно β, γ-облученных и облучаемых α- и β-частицами катализаторов по отношению к водороду методами термодесорбции, кондуктометрии и кривых заряжения показало, что сорбционная способность в области малых доз (0,3-0,6 кГр) в 1,5-3,0 выше, чем таковая необлученных образцов, а энергия связи МеН меньше. С повышением дозы облучения (1,2-10кГр)

катализаторов наблюдается увеличение однородной формы и энергии связи MeH, при этом количество сорбированного водорода несколько уменьшается.

Плотность дырочных центров (V) также зависит от поглощенной дозы в γ-облученном Al2O3 [2]. При Д≥2 кГр происходит в основном генерация дырочных центров ответственных за адсорбцию и активацию крепко связанной с поверхностью катализатора однородной формы водорода.

Под воздействием радиационных излучений (γ-квантов, β-частиц) происходит 2-10 кратное (в отдельных случаях 20 кратное) увеличение активности 0,1-5% низкопроцентных катализаторов (Pt-, Rh-, Pd-, Pt-Fe-, Ni-) нанесенных на оксиды алюминия и кремния в реакции гидрогенизации циклогексена, фенилацитилена, нитробензола при 293-313 К. Показано, что наблюдаемый радиационный эффект зависит от природы катализаторов и гидрируемых соединений, а так же от дозы, способа и среды облучения. Наибольший эффект наблюдается при дозах 0,3-1,2 кГр в водородной, кислородной, воздушной средах β, γ-облучения.

Для систем Me/γ-Al2O3, Me/SiO2 характерным является то, что наибольший радиационный эффект проявляют низкопроцентные катализаторы (0,5% Me) на основе платины и родия, приготовленные на предварительно β, γ-облученных оксидах алюминия и кремния. Указанные образцы оказались в 2,5-10 раз активнее, чем соответствующие необлученные контакты в реакции гидрогенизации циклогексена, фенилацитилена и нитробензола.

Активность 0,5% Rh/γ-Al2O3 и Pd/γ-Al2O3- катализаторов, приготовленных из предварительно облученных растворов хлоридов палладия и родия, в 2,7-3,5 раза больше в реакции гидрогенизации циклогексена, чем активность соответствующих необлученных образцов. Спектрофотометрическим анализом удалось установить изменение концентрации ионов трехвалентного родия на 30-35% в облученном растворе RhCl3 под действием γ-квантов за счет образования ионов низшей валентности металла. Вследствие этого хемосорбция ионов родия из раствора на поверхности оксида алюминия осуществляется по схеме:

$$Rh^{+3}(р\text{-}р) + e \rightarrow Rh^{+2} + e \rightarrow Rh^{+1}(р\text{-}р)$$
$$Rh^{+3;+2;+1}(р\text{-}р) + \gamma - Al_2O_3 \rightarrow {}^{+1;+2;+3} / \gamma\text{-}Al_2O_3$$

Следует отметить, что радиусы ионов Rh +1, Rh +2 и Pd +1 больше в 1,2-1,5 раза по сравнению с трехвалентным ионами родия и двухвалентным палладием, вследствие чего происходит иное распределение активной фазы на поверхности носителей. Об отличительном механизме разложения солей металлов в условиях воздействия ускоренными электронами отмечается и в работе [3]. Взаимодействие электронных центров, образующихся под действием ионизирующего излучения на поверхности γ-Al2O3 и SiO2 с ионами высшей валентности родия (III) и палладия (II) из раствора, происходит так же, как и на вышеуказанных схемах.

Для всех изученных катализаторов характерно, что восстановление фенилацетилена на облученных относительно большими дозами (12-80 кГр) контактах сопровождается резким ростом избирательности процесса (S=98-99%). Высокая степень селективности облученных катализаторов сопровождается относительно повышенной скоростью процесса.

Таким образом, селективность процесса можно регулировать путем изменения дозы β, γ-облучения. При этом изменяются концентрация и соотношения различных форм водорода и энергии связи Me-H.

Наиболее важным выводом, вытекающим из экспериментальных данных, является установление тесной взаимосвязи между адсорбционной и реакционной способностями β, γ-облученных катализаторов и изменениями эмиссионных характеристик (ЭЭЭ), электропроводности, концентрации поверхностных гидроксильных групп (ЯМР) и появлением сигналов ЭПР. На основании указанной корреляции был предложен механизм радиационный активации катализаторов, заключающийся в том, что под действием ионизирующих из-

лучений в образцах создаются электронные (F+) и дырочные центры (V), стабильность которых зависит от состава каталитических систем. Большую роль в стабилизации свободных носителей тока играют примесные атомы и электронно-акцепторные [4] или электронно-донорные компоненты газообразных веществ (H2 или O2) в момент облучения, благодаря которым происходит формирование активных и стабильных состояний каталитических систем.

Формирование каталитических систем под действием ионизирующих излучений осуществляется через ряд процессов. Наиболее важным среди них являются взаимодействие растворов солей металлов с биографическими и стимулированными радиацией центрами на поверхности носителей, окислительно-восстановительные реакции, вызываемые участием примесных ионов (атомов) и локализованных около них свободных электронов с активной фазой. От характера и глубины реализации указанных выше процессов зависит валентное и координационное состояние активных центров, следовательно, и активность и селективность, а также стабильность каталитических систем. Указанные стадии взаимосвязаны и взаимообусловлены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. - М.: Наука, 1987, 448 с.
2. Гаджиева Н.Н. Исследование радиационных дефектов в оксиде алюминия по спектрам диффузного отражения. Международная конференция «Fizika-2005». №152, 2010. Баку, Азербайжан.
3. Прибытков А.С. Активация Pd- и Pt-нанесенных катализаторов облучением ускоренными электронами. Автореферат диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – М., 2007.
4. Мойса Р.М., Василина Г.К., Каирбеков Ж.К., Купчишин А.И., Темирхан А. Гидрирование толуола на промотированном природном цеолите месторождения Шанканай. Вестник КазНУ серия химическая, №3 (71), 2013.

НОВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАКРАУН-ЭФИРОВ

Курманалиев М.К.

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

Краун-эфиры, относящиеся к наиболее доступным объектам супрамолекулярной химии, обладают способностью к селективному связыванию с ионами металлов. Известно, что азот- и серосодержащие краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с переходными металлами, что служит основой их применения в качестве эффективных реагентов в методах экстракции и сорбции, в ион-селективных электродах, для получения координационных соединений, проявляющих каталитическую активность в реакциях органического синтеза, и т.п. Тиакраун-эфиры являются перспективными соединениями для селективного извлечения металлов платиновой группы, в частности, палладия, из технологических растворов, образующихся при переработке различных видов сырья, по “методу молекулярного распознавания” [1].

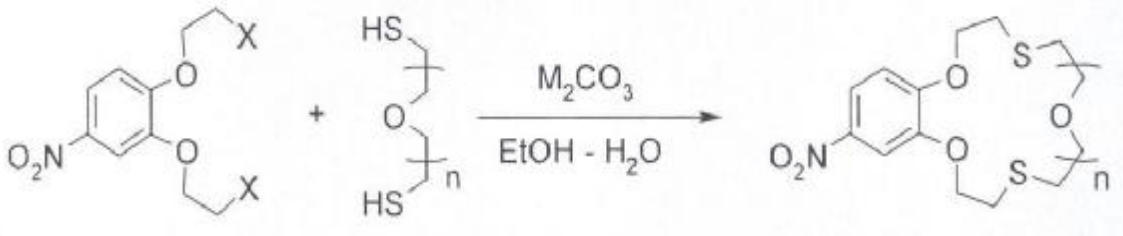
Особый интерес для практического применения представляют собой краун-эфиры, имеющие в своём составе бензольный цикл. Наличие этого структурного фрагмента обеспечивает возможность введения в молекулу краун-эфира функциональных групп, которые определяют его физико-химические характеристики, а также ограничивает стерическую подвижность макроцикла, обусловливающую его комплексообразующие свойства.

Несмотря на многолетние разработки методов синтеза бензокраун-эфиров различного состава, подходы к получению их

функциональных производных остаются недостаточно изученной областью органического синтеза. Прямая функционализация бензокраун-эфиров, содержащих в составе макроцикла атомы серы, в условиях реакций электрофильного замещения в бензольном ядре во всех случаях приводит к деструкции макроцикла. Поэтому проблема поиска методов эффективного синтеза функциональных производных бензотиакраун-эфиров и выявление возможностей их практического применения являются актуальными [2].

Целью данной работы является синтез селективных сорбентов на основе бензотиакраун-эфиров и изучение их комплексообразующих способностей к ионам палладия.

Нитробензодитиакраун-эфиры **3 a-d** были получены реакцией конденсации 1,2-бис (2-галогенэтокси)-4-нитробензолов **1 a**,**b** с терминальными (окса) алкандитиолами **2a-d** в присутствии карбонатов щелочных металлов вводном этаноле. Для подавления побочных процессов конденсацию проводили в условиях высокого разбавления.



1a: X = Cl
1b: X = I

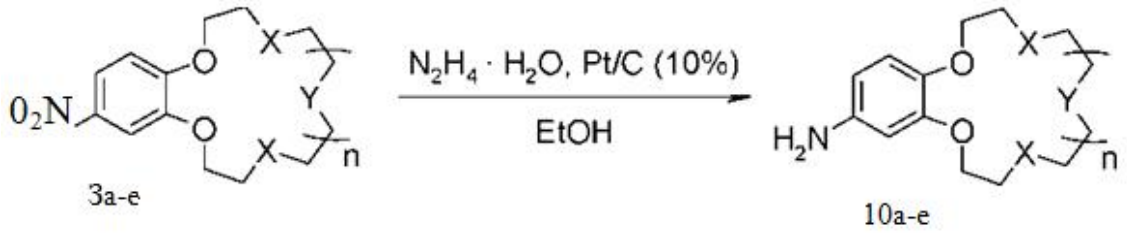
2a-d

3a-d

1	2, 3	n	M	Выход, %
b	a	0	Cs	48
a	b	1	Li	89
a	c	2	Na	67
a	d	3	K	58

Высокие выходы при использовании Li_2CO_3 в синтезе 15-членногомакроцикла 3b, Na_2CO_3 – в синтезе 18-членного макроцикла 3c и K_2CO_3 – при получении 21-членного макроцикла 3d, скорее всего, обусловлены наилучшим соответствием размера частично (в случае Na^+ или K^+) или полностью гидратированного (в случае Li^+) в водно-спиртовом растворе катиона металла полости интермедиата на стадии циклизации в дитиакраун-эфир. Образование с хорошим выходом 12-членного макроцикла 3a в случае использования Cs_2CO_3, вероятно, связано с особым темплатным эффектом иона Cs^+, наблюдаемым при получении серосодержащих краун-эфиров с различным размером макроцикла.

Восстановлением нитропроизводных бензотиакраун-эфиров 3 a-e гидразингидратом в присутствии катализатора Pt/C были получены аминопроизводные 10a-e с выходами 83 - 95%.



3,10 a-e: X = З, У = О; п = 0 (а), 1 (Ь), 2 (с), 3 (б)
3,10 е: X = О, У = З; п = 1

Синтез селективных сорбентов проводили путем иммобилизации аминопроизводных бензотиакраун-эфиров (10 а-е) на хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола. Реакцию проводили в среде диметилформамида при температуре 90^0С в течение 6 часов. В таблице представлены данные реакции иммобилизации макроциклов на полимерные носители и сорбционная емкость сорбентов по иону палладия (II).

Табл. Результаты иммобилизации макроциклов на полимерные носители

Аминобензотиакраун-эфир	Степень превращения, %	СОЕ, ммоль/г	Сорбционная емкость по иону Pd^{2+} ммоль/г
10 а	92,1	2,5	1,6
10 в	91,2	2,3	2,2
10 с	90,8	2,0	1,4
10 d	89,0	1,8	1,2
10 е	92,0	2,4	0,9

Комплексообразующая способность полимерных сорбентов зависит от соотношения реагентов, природы палладий содержащего реагента, размера макроцикла и дентатностилиганда, определяемой количеством серы в составе тиакраун-эфиров. Максимальная сорбционная емкость достигнута в случае использование 15-членного краун-эфира.

Таким образом, полученный сорбент рекомендуется для сорбции и разделения ионов палладия из растворов, содержащих Pd (II), Pt (IV) и Rh (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. Полимеры на основе краун-соединений. - Алматы: «Ғылым», 1994.
2. Буслаева Т.М., Громов С. П., Сидоренко Н.И. Комплексообразование палладия(II) с макроциклическими лигандами. // *Рос. хим. ж.* – 2006. – Т. 50. - № 4. – С. 26-35.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ С МОЛИБДЕНОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Мендалиева Д.К., Кунашева З.Х., Исполова А.Ж.
Западно-Казахстанский государственный университет им. М. Утемисова, Уральск, Казахстан

Потребности контроля качества и безопасности материалов, продукции, объектов окружающей среды заставляют аналитика обнаруживать и определять содержание веществ во все более низких концентрациях и в более сложных матрицах. Следует отметить, что потенциометрическое определение точки эквивалентности особенно удобно при титровании окрашенных или непрозрачных растворов, а также в

неводных средах. В связи с внедрением новых технологий электрохимические методы анализа в последние годы претерпевают «возрождение». Об этом свидетельствуют научные статьи, особенно в зарубежных изданиях. Все больше появляются новые материалы в качестве электродноактивного. Среди металлических чаще всего используются медные, серебряные и золотые электроды. Однако электрохимические реакции на таких электродах зачастую протекают необратимо и с большим перенапряжением. Кроме того, многие электроды имеют недостаточную коррозионную стойкость и не позволяют определять вещества, имеющие близкие потенциалы восстановления (окисления). Новые материалы расширяют диапазон использования металлических и модифицированных электродов в вольтамперометрии и потенциометрии.

Возможности использования неводных растворов для анализа широкие. Так, в неводных растворах можно определить различные соединения методами алкали- и ацидиметрического титрования. В работе [1] в силу специфических свойств, проявляемых солями в неводных растворах можно успешно осуществлять титрование неводных растворов солей по методу осаждения, используя при этом способность некоторых растворимых в воде солей не растворяться в неводных растворителях.

В среде неводных растворителей также были оттитрованы многие органические основания, содержащие гетероциклический азот. В числе этих оснований были пурины, пиридин, пиридон, тиазол, пиразолоны, хинолин, гидразоны, гидразиды, оксазолины, их производные, а также 5-ацетамидометил-4-амино-2-
метилпиримидин, амидопирин и другие соединения [2].

Крешков с сотр. в среде неводных растворителей провели титрование таких слабых оснований, какими являются многие алкалоиды: теобромин, кофеин, хинин, бруцин и другие. Титрование алкалоидов проводят в среде уксусной кислоты, а также хлороформа и четыреххлористого углерода и их смесей [3]. Метод гликолевого титрования также был применен для анализа алкалоидов (стрихнина, бруцина, наркотина, нарцеина, папаверина, тебаина и других).

Установление природы электродных процессов, протекающих на границе электрод/раствор, и использование их в электроаналитической практике остается одной из актуальных задач.

В данной работе представлены результаты исследования поведения молибденового электрода в неводных растворах. В качестве индикаторного электрода использован молибденовый электрод (99,95% Mo), поведение которого изучено ранее в водных растворах [4]. Исследования проведены в диметилформамиде, ацетоне, этаноле, уксусной кислоте и их смесях. Электроактивными веществами выбраны ионы меди (II) и кадмия (II).

Определены основные электроаналитические характеристики, которые позволяют оценить возможность использования изучаемого электрода в исследуемых условиях в вариантах потенциометрии: электродная функция, время установления электродного потенциала, чувствительность.

На рисунке 1 представлены зависимости электродной функции молибденового электрода от концентрации потенциалопределяющего вещества в различных электролитах. Полученные зависимости показывают, что в области концентраций 10^{-5}-10^{-1} моль/л электродная функция носит линейный характер.

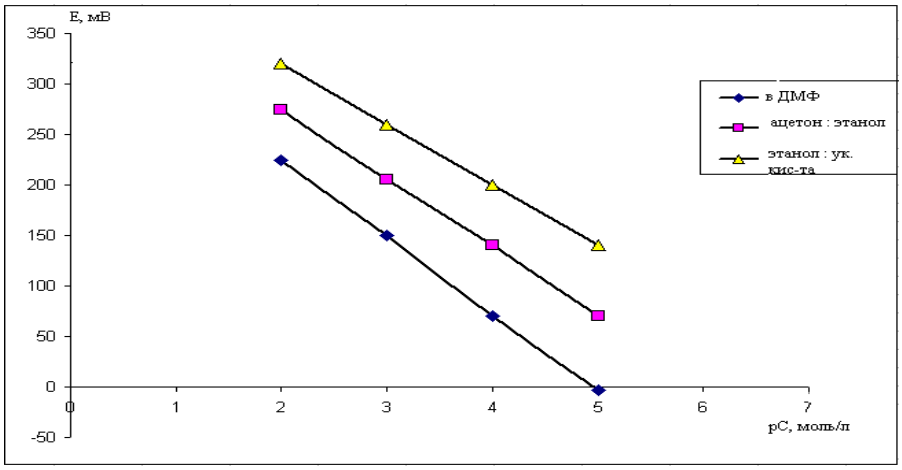


Рисунок 1 – Поведение молибденового электрода в органических растворах, содержащих ионы меди (II)

Время установления стабильного электродного потенциала в зависимости от концентрации электроактивного вещества не превышает 1-1,5 мин.

В таблице 1 приведены данные по чувствительности молибденового электрода к ионам меди (II) в различных электролитах.

Таблица 1 – Чувствительность молибденового электрода к ионам меди (II) в электролитах различного состава

Раствор	Диметил-формамид	Этанол+ Уксусная кислота	Ацетон+ Этанол	Уксусная кислота	Этанол	Ацетон
ΔE/ΔpC,мВ	87?2	74?2	65?2	36?2	38?2	68?2

Следует отметить, что наиболее высокая чувствительность наблюдается в диметилформамиде, затем ацетоне, а далее уменьшается, однако в смеси неводных электролитов, наблюдается повышение чувствительности. В смесях этанол+уксусная кислота, этанол+ацетон существенно не повлиял на чувствительность электрода.

Полученные результаты показывают, что молибденовый электрод можно использовать в прямой потенциометрии для определения ионов меди (II).

Аналогичные исследования проведены с использованием в качестве электроактивного вещества ионы кадмия (II).

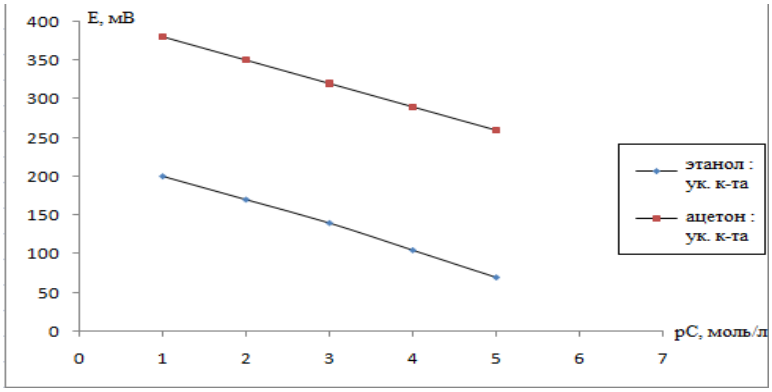


Рисунок 2 – Поведение молибденового электрода в органических растворах, содержащих ионы кадмия (II)

Полученные результаты представлены на рисунке 2, которые показывают, что в области концентрации 10^{-5}-10^{-1} моль/л кадмия электродная функция молибденового электрода в смесях неводных растворов имеет линейный характер, чувствительность молибденового электрода к ионам кадмия (II) ниже, чем к ионам меди (II) (таблица 2).

Таблица 2 – Чувствительность молибденового электрода к ионам кадмия в электролитах различного состава

Раствор	Этанол+ Уксусная кислота	Этанол+ ацетон	Уксусная кислота.+ ацетон
ΔE/ΔpC, мВ	22?2	15?2	31?2

Время установления стабильного потенциала составляет 1-2 мин, несколько выше, чем в растворах, содержащих ионов меди (II), однако отвечает требованиям потенциометрии.

С целью получения дополнительной информации о процессах, протекающих на границе раздела фаз, рассчитаны энергия Гиббса и константы равновесия. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения энергии Гибса и констант равновесия при различной концентрации ионов меди (II) на границе раздела молибден/уксусная кислота+этанол

C_{Cu}^{2+} моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ΔG, КДж/моль	-56,4	-49,2	-42,1	-35,1	-28,0
K_p	$7,7*10^{9}$	$4,2*10^{8}$	$2,4*10^{7}$	$1,4*10^{6}$	$8,1*10^{4}$

Таблица 4 – Значения энергии Гибса и констант равновесия при различной концентрации ионов кадмия (II) на границе раздела молибден/уксусная кислота+ацетон

C_{Cd}^{2+}, моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ΔG, КДж/моль	-73,7	-68,0	-61,8	-55,4	-47,7
K_p	$7,9*10^{12}$	$8,6*10^{11}$	$7,0*10^{10}$	$9,7*10^{9}$	$9,9*10^{7}$

Анализ данных таблицы 3,4 показывает, что величины изменения энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса, и с увеличением концентрации потенциалопределяющего иона величина энергии Гиббса уменьшается. Константы равновесия имеют достаточно высокие значения и возрастают с повышением концентрации. Это показывает, что с повышением концентрации процесс установления равновесия облегчается.

При аналитических концентрациях (10^{-3}-10^{-4} моль/л) значения констант равновесия отвечают требованиям аналитических определений.

Основываясь на результатах прямой потенциометрии, были проведены исследования по потенциометрическому титрованию ионов меди (II) и кадмия (II) в изученных электролитах. Результаты приведены на рисунках 3,4. Полученные данные свидетельствуют о возможности титрования изученных ионов в неводных электролитах.

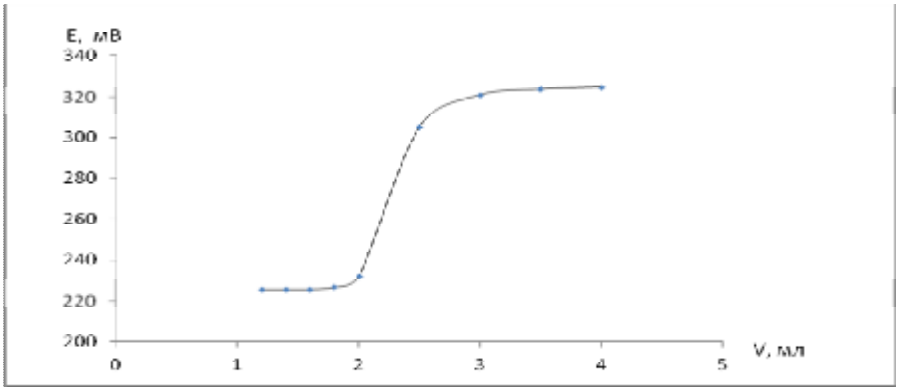


Рисунок 3 – Кривая потенциометрического титрования ионов меди (II) в среде этанол+ацетона(1:1) 8-оксихинолином $C(Cu^{2+})=10^{-2}$ моль/л, С (8-оксихинолин) = 10^{-2} моль/л

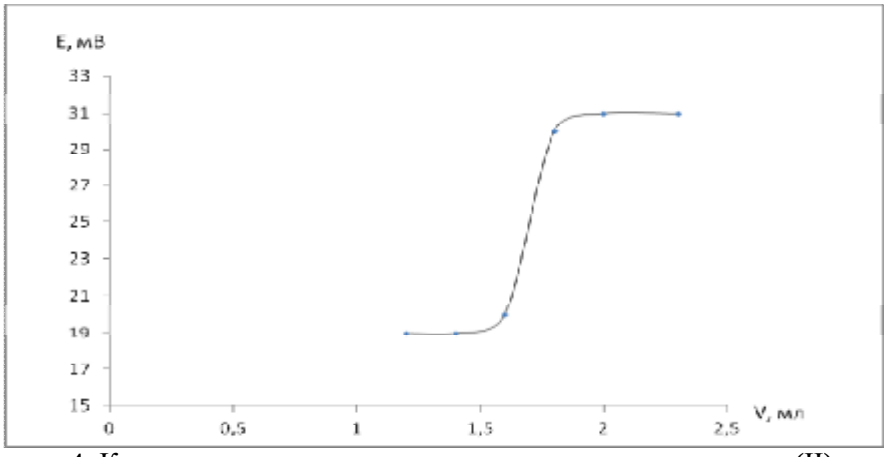


Рисунок 4. Кривая потенциометрического титрования ионов меди (II) в среде этанол+ацетона(1:1) 8-оксихинолином $C(Cd^{2+})=10^{-3}$ моль/л, С (8-оксихинолин) = 10^{-3} моль/л

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования молибденового электрода в потенциометрическом методе анализа в неводных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палит Ш.Р., Дас Н.Н., Сомаяджулу Г.Р. Неводное титрование. М.: Госхимиздат, 1958. - 192 с.
2. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Мир, 1965. - 206 с.
3. Крешков А.П. Практическое руководство по кислотно-основному титрованию в неводных растворах. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1958. - 555 с.
4. Mendalieva D.K., Kunasheva Z.Kh. Electro-analytical Characteristics of Display Electrodes from Molybdenum and Tungsten for Potentiometric Determinations. - Modern Science: Problems and Perspectives, Volum 4. - International Center for Education & Tecnology, USA. - 2013. - P. 473 - 475.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И САЖИ

Нажипкызы М.[1,2], Лесбаев Б.Т.[1,2], Нұрғайын А.[2],
Темиргалиева Т.[2], Приходько Н.Г.[1], Немкаева Р.[2], Мансуров З.А.[1,2]
[1]*Институт проблем горения, Алматы, Республика Казахстан*
[2] *КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Введение в Рамановскую спектроскопию углеродных нанотрубок

В настоящее время суммарное мировое производство пористых углеродных материалов составляет около одного миллиона тонн в год и продолжает нарастать. Основные области использования ПУМ - это системы адсорбционной очистки и разделения газовых и жидких сред. Расширяется применение ПУМ в качестве гемосорбентов, носителей для катализаторов, адсорбентов для хроматографии и систем хранения газов и т.д. [1, 2]. Однако масштабы потребления ПУМ во многом ограничиваются их достаточно высокой стоимостью. Поэтому актуальной задачей является разработка новых методов получения пористых углеродных материалов с требуемым комплексом свойств из дешевых видов природного сырья. В качестве последнего могут применяться нефтяной шлам и сажа, полученная при горении пропан-бутановой смеси.

Рамановская спектроскопия позволяет получить информацию о чистоте, дефектах и взаимном расположении углеродных нанотрубок (УНТ), а также помогает различить нанотрубки от других углеродных аллотропов. Этот метод является довольно успешным в описании структурных свойств одностенных углеродных нанотрубок. Вместе с тем Рамановская спектроскопия может успешно использоваться для количественного и качественного анализа образцов, содержащих углеродные тубулярные структуры. Метод Рамановской спектроскопии позволяет идентифицировать и многостенные углеродные нанотрубоки. При исследованиях Рамановского комбинационного рассеяния MWCNT рассматриваются в виде набора УНТ с широким спектром изменения диаметра.

Из-за недостаточного количества теоретических работ направленных на понимание Рамановского спектра MWCNT, интерпретация экспериментальных спектров всегда основывается на хорошо изученных результатах, полученных для SWCNT (одностенных нанотрубок). Этот подход считается полезным, но так, же обладает некоторыми ограничениями за счет ряда эффектов, отсутствующих в SWCNT, которые наблюдаются в спектрах MWCNT.

Характерный спектр УНТ имеет следующие основные особенности:

1) Низкочастотная полоса, соответствующая радиальной моде и является основным признаком SWCNT. Положение этой моды зависит от диаметра нанотрубки;

2) Группа пиков в области 1340 см-1, называемая D-линей, связана с наличием неупорядоченности в графитовых материалах. Появление D-пика в нанотрубках часто рассматривают как меру «беспорядка» как и в графите;

3) Группа пиков в области 1550-1600 см-1 составляет G-линию. В графите эта область представлена одним пиком при 1582 см-1, который соответствует тангенциальным колебаниям углеродных sp2 атомов. Этот пик является мерой графитизации образца;

4) Линия в области 2700 см-1 – является второй гармоникой D-моды. Обозначается как G’ или 2D. Эта линия указывает на дальний порядок в структуре образца и возникает в процессе двухфононного процесса рассеяния;

5) Линия в области 1610 см-1 (и ее второй порядок 3240 см-1) – интенсивность этого пика растет с увеличением дефектов и связан с аморфными включениями в решетке sp2 гибридизованного углерода.

Рамановская спектроскопия MWCNT сфокусирована на использовании наличия или отсутствия этих линий в соответствующих спектрах для того чтобы сделать выводы о электронных и структурных особенностях образца нанотрубок.

Как правило, спектры многостенных нанотрубок представлены пиком G, частота и форма которого сравнимы с соответствующей модой графита. Признак одностенных колебаний выражается в присутствии низкочастотных RBM (радиальных дыхательных мод) и в расщеплении G-пика. В большинстве случаев, эти два эффекта не наблюдаются в спектрах многостенных нанотрубок, даже для высоко ориентированных образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что типичные спектры MWCNT имеют сходства со спектром графита и демонстрируют малый либо отсутствующий эффект цилиндрической геометрии.

Экспериментальная часть. Для получения углеродного пористого материала были использованы предварительно перемешанные нефтяной шлам и сажа. Затем перемешанная смесь в специальной емкости помещали в печь для получения пористого материала в процессе карбонизации при температуре 700 ^{0}C на 40 минут с продувкой аргоном.

Рис.1. Фотография экспериментальной установки

Полученный пористый материал пропитывали кристаллогидратом нитрата никеля расствореннного в разных концентрациях в спирте (этанол 95 %), и прогревали в сушильном шкафу при температуре 100 ^{0}C в течении 30 минут. Полученный образец в атмосфере аргона грели в печи при температуре 400 ^{0}C в течение 1 часа. На рисунке 2 приведен электронно - микроскопический снимок углеродного пористого материала полученного при температуре 400 ^{O}C.

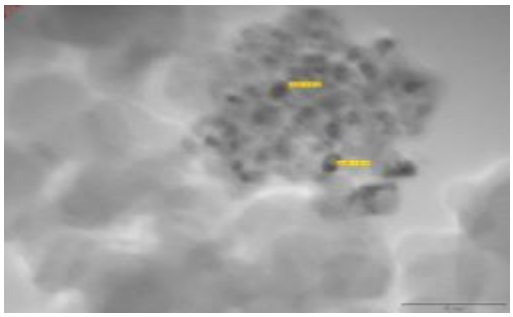


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок углеродного пористого материала полученного при температуре 400 ^{O}C

Затем полученный образец обрабатывали в печи с подачей пропана при разных температурах 600, 700, 750, 800 ^{0}C.

Полученные таким образом образцы исследовались в Казахском Национальном Университете в лаборатории Нанотехнологии открытого типа.

Обсуждение результатов

В данной работе образцы пористого углеродного материала, содержащего нанотрубки, исследовались на Рамановском спектрометре NTegra Spectra (NT-MDT, Russia), длина волны возбуждающего излучения которого составляет 473 нм. Мощ-

ность лазера 20 мВт. Время накопления сигнала для всех спектров, представленных в работе, составляет 30 секунд.

Из рисунка 3 видно, что спектры всех исследуемых образцов представлены двумя характерными углеродными (графитовыми) пиками G в области 1570-1600 $см^{-1}$ и D при ~1360 $см^{-1}$.

В образцах, карбонизированных при более низких температурах (400-700°С), наблюдается широкая полоса (G-пик) в области 1590 $см^{-1}$, что говорит о большом вкладе аморфной фазы в графитовой структуре. Пик D со смещением 1360 $см^{-1}$ представляет собой широкую полосу, интенсивность которой для некоторых температур карбонизации превышает интенсивность G пика, что также свидетельствует о довольно высокой степени неупорядоченности в структуре sp^2 гибридизованного углерода.

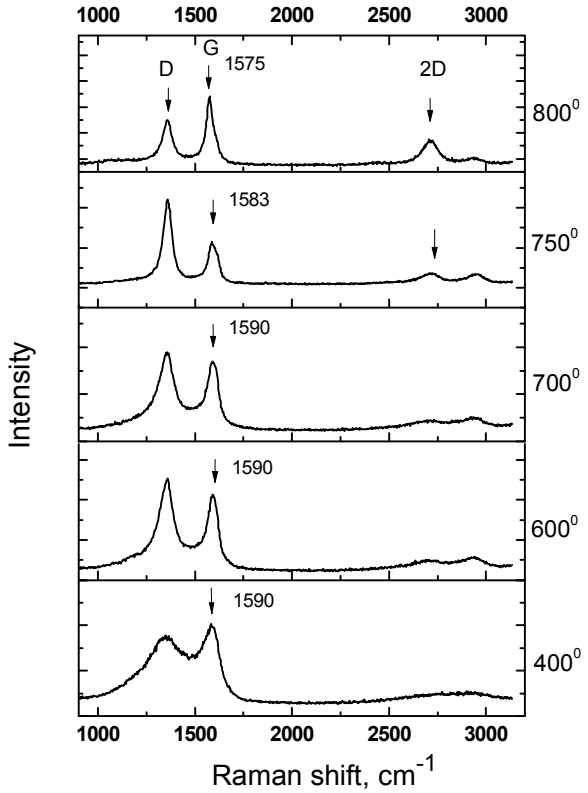


Рис. 3. Рамановские спектры пористого углеродного материала, подвергнутого карбонизации при разных температурах

Важно отметить, что с увеличением температуры наблюдается смещение пика G в низкочастотную область. Значения 1575-1580 $см^{-1}$ являются характерными для колебаний С-С углеродных атомов в плоскости, а узкий и интенсивный пик в данной области может говорить о наличии протяженных графитовых углеродных структур. Кроме того, в спектрах образцов, полученных при температуре 750 и 800 °С заметно появление пика 2D при 2710 $см^{-1}$. Как говорилось выше, данный пик указывает на дальний порядок в структуре образца.

Заключение

Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые Рамановские спектры для высоких температур соответствуют образцам, содержащим многостенные углеродные нанотрубки, с небольшим количеством дефектов структуры в случае температуры карбонизации 800°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier, 2006, p. 537
2. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Ин-т катализа СО РАН. - Новосибирск, 1995

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА САЖИ

Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Смагулова Г.Т., Турсынгазын М., Бодыков Д., Приходько Н.Г., Мансуров З.А.
КазНУ им. аль-Фараби, Институт Проблем Горения, Алматы, Казахстан

Введение

Об использовании сажи известно давно. Впервые ее стали применять как красящий пигмент для изготовления чернил. В настоящее время сажа применяется в качестве активного наполнителя в резинах на основе синтетических каучуков для повышения механической прочности и срока службы. В электротехнической промышленности сажа применяется для производства розеток, выключателей, патронов и других изделий. В лакокрасочной промышленности сажа является важным сырьем для производства высококачественных красок и лаков. Разные отрасли промышленности применяют различные типы сажи, которая классифицируется по совокупности заданных признаков по способу получения. С появлением технологий нового поколения активизировались исследования связанные с производством новых типов саж с упорядоченной структурностью и высокой дисперсностью для получения, которых используются сравнительно дешевое сырье. В настоящее время в открытых публикациях появилось много работ связанных с синтезом гидрофобных углеродных поверхностей в пламени углеводородов [1-5]. Это связано с тем, что возросла актуальность вопроса связанного со снижением себестоимости гидроизоляционных материалов особенно применяемых в строительстве. Первые гидрофобизаторы появились в строительстве около 40 лет назад. В основном это были кремнийорганические жидкости на основе полигидросилоксана, этилсиликоната натрия, метилсиликоната натрия. Так как данные составы имеют определённые негативные качества, сейчас они практически исчезли с рынка строительных материалов

Сравнительно дешевое сырье – сажа, обладает гидрофобными свойствами и может быть применена в качестве наполнителя при создании гидрофобных материалов и покрытий. Главным недостатком сажи является то, что ее взаимодействие с водой инициирует подвижность наноструктурных составляющих углерода и появляющиеся новые структурные образования приводят к потере гидрофобных свойств. Но если сажу, получать при определенных условиях сжигания топлив, то она сможет сохранять гидрофобные свойства после взаимодействия с водой, и такую сажу в дальнейшем можно использовать для придания различным материалам водостойкости. Эта задача тесно связана с исследованием процессов образования сажи и в предлагаемой работе приведены результаты исследования процесса образования сажи обладающей гидрофобными свойствами при горении различных углеводородов и при воздействии электрического поля и катализаторов.

Экспериментальная часть

Электрическое поле воздействует на основные параметры пламени: температура, концентрация ионов, скорость химических реакций. Изменение перечисленных параметров определяет начальную и конечную энтальпию веществ участвующих в процессе горения, что, в свою очередь, определяет условия образования конечных продуктов. Пламя является слабоионизованной плазмой и в целом обладает нейтральным зарядом, но в процессе горения происходит интенсивное образование заряженных частиц (радикалы, положительные и отрицательные ионы, электроны и т.д.), которые в объеме пламени распределены неравномерно [6]. В пламени формирование сажевых частиц происходит не мгновенно, а через последовательность химических реакций. Поэтому при наложении достаточно сильных электрических полей, из-за неравномерности распределения заряженных частиц в объеме пламени, возникает направленное газодинамическое движение потоков, скорость и плотность которых будет зависеть от концентрации заряженных частиц. С возникновением га-

зодинамического движения потоков появляется возможность оказания воздействия на время пребывания зародышей сажевых частиц в зонах с определенной температурой, которая оказывает существенное влияние на структурные изменения образующихся сажевых частиц. Исходя от вышеизложенного, с целью регулирования гидрофобных свойств сажи проведены исследования влияния постоянного электрического поля на процесс сажеобразования при горении различных углеводородных топлив.

Исследования влияния наложения постоянного электрического поля на процесс образования сажи в пламени углеводородов обладающей супергидрофобными свойствами проводилась на установке, фотография которой показана на рисунке 1.

Рисунок 1 – Фотографии экспериментальной установки для исследования процесса синтеза супергидрофобной сажи с наложением электрического поля

Принцип работы установки основан на осаждении сажевых частиц из пламени на поверхности вращающегося железного цилиндра. В зависимости от полярности подаваемого напряжения цилиндр и горелка могут выполнять роль анода или катода. Цилиндр изготовлен из нержавеющей стали, диаметр 12,5 см высотой 13,5 см, скорость вращения 1 об/сек, число сопел на горелке 7 с диаметром 2 мм, расход подаваемого газа составлял 425-500 $см^3$/мин. Подача напряжения осуществляется от двух различных источников, Б1-10, БВ-9,0-1,5. От источника Б1-10 подавалось напряжения от 0 до 300 вольт, с источника БВ-9,0-1,5 высоковольтное напряжение до 1 кВ. Оседающая на поверхности цилиндра сажа автоматически снималась с поверхности установленным скребком и собирается в емкость.

Катализатор — химическое вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции. Роль катализа заключается в активации молекул и инициировании реакций вызываемых слабыми химическими взаимодействиями, уменьшающих энергию связей. При этом большее число молекул могут преодолевать более низкий энергетический барьер, что приводит к увеличению скорости реакции. Использованные в предлагаемой работе катализаторы представляли собой металлы в элементарном состоянии и растворенные соли металлов, вводимые в пламя с топливом. Катализаторы, применяемые в процессе горения, вводили либо барботражным методом вместе с топливом, или же помещали в объем пламени.

Для исследований влияния жидкофазных катализаторов для их ввода в пламя был использован барботажный метод, при котором газообразное топливо проходит через барботер, с раствором солей металлов разной концентрации. Топливо захватывает частицы растворенных солей металлов, которые оказывают каталитическое

воздействие на процессы горения. Никелевый катализатор «сотового» типа был изготовлен из пластин никеля шириной 5 мм и длиной 1 см. Концы пластинки соединяли, придавая конструкции форму квадрата. Квадраты соединяли между собой, образуя структуру сот. Катализаторы такого типа устанавливали непосредственно в объеме пламени на различных расстояниях.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показали, степень гидрофобных свойств образующейся сажи изменяются в зависимости от вида применяемого топлива и от величины налагаемого напряжения. Установлено, что важным параметром условий образования сажи обладающей повышенными гидрофобными свойствами является расстояние сбора сажи от начала фронта пламени. Это связано с тем, что формирование сажевой частицы можно стабилизировать на определенном уровне процесса ее образования путем отбирания энергии. В нашем случае стабилизирующим фактором процесса формирования сажевой частицы на определенном уровне роста, является поверхность цилиндра служащий теплосъемником. Проведенные исследования показали, что диапазон этот узок для пропана от 1,8 до 2,2 см. Для метана и бутана это расстояние находится в более широком диапазоне от 1 до 3 см.

Основной характеристикой сажи, оказывающей влияние на гидрофобные свойства, является размер получаемых сажевых частиц. Наряду с этим гидрофобные свойства сажи будут зависеть от формы, степени структурированности и распределения размеров сажевых частиц. Для установления размеров, морфологии и структуры получаемой сажи, образцы, полученные при различных условиях, были исследованы с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ПЭМ). На рисунке 2 показаны в качестве примера электронно-микроскопические исследования при горении метана с наложением электрического поля в 1кВ. Размеры частиц колеблются в пределах 10 - 40 нм, преобладают сажевые частицы с размерами порядка 20 нм. При большем увеличении внутри частиц заметны «ленты тороидальных структур». Электронно-микроскопические исследования показывают, что структурированность сажи характеризуется сформированными из первичных сажевых частиц цепочечных структур, но вместе с тем наблюдается частичная агрегация сажевых частиц в неправильные формы.

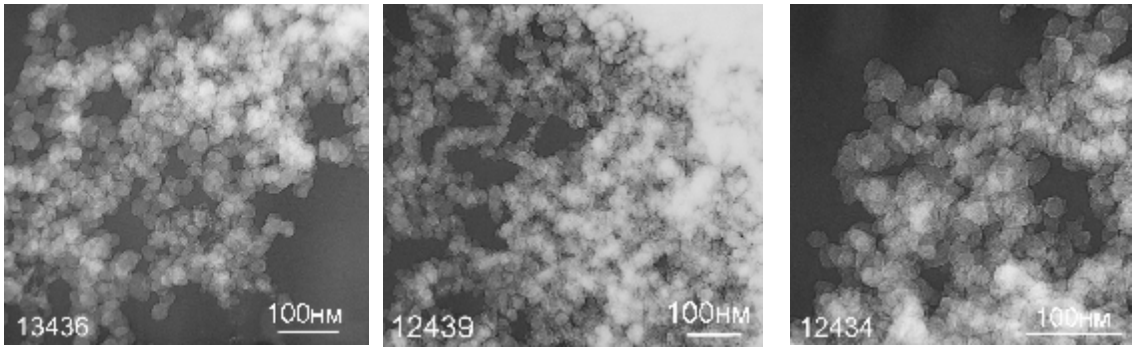


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки сажевых частиц при горении метана с наложением электрического поля

Также были проведены электронно-микроскопические исследования образцов сажи, полученных при горении пропана с наложением электрического поля напряжением в 1кВ. Анализ проведенных электронно-микроскопических исследований образцов полученных саж показывает, что при наложении электрического поля идет образование сажевых частицы с небольшим разбросом по диаметру с размерами в пределах 10-20 нм. При этом в составе сажи полностью отсутствуют агрегированные в неправильную форму сажевые частицы.

Проведенные исследования показывают, что наложение электрического поля

оказывает значительное влияние на структуру и морфологию частиц образующейся сажи. В частности повышается степень структурированности и уменьшается разброс по размерам. Выявлено, что наложение электрического поля напряжением свыше 300 вольт приводит к уменьшению размеров сажевых частиц, что положительно сказывается на их гидрофобных свойствах.

В таблице 1 приведены результаты исследований по влиянию полярности налагаемого напряжения на дисперсность и степень структурированности получаемой сажи определяющих ее гидрофобные свойства путем измерения угла смачивания полученных образцов сажевой поверхности.

Таблица 1 - Гидрофобность и дисперсность получаемой сажи в зависимости от условий и режимов сжигания топлив

Полярность сажесборника	Тип горючего	Размеры сажевых частиц	Гидрофобность получаемой сажи
Анод	Метан	30-50 нм	Гидрофобная*
Катод	Метан	10-20 нм	Супергидрофобная**
Анод	Пропан	30-50 нм	Гидрофобная
Катод	Пропан	10-20 нм	Супергидрофобная
Анод	Бутан	30-50 нм	Гидрофильная
Катод	Бутан	10-20 нм	Супергидрофобная

* гидрофобная сажа - угол смачивания от 100º - 130º

**супергидрофобная сажа - угол смачивания ≥150º

Процесс образования сажевых частиц основано на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Скорость термического разложения углеводородов зависит от температуры процесса и основное количество углеводородов с образованием сажи разлагается в реакционном объеме при температурах выше 1000°С. Чем выше температура, тем большее количество сажевых частиц будет сформировано за данный промежуток времени и, соответственно, при фиксированном доступе исходного сырья расходующего на горение будет образовываться более дисперсная сажа. Повышение температуры пламени в локальном объеме создавали введением в реакционную зону катализаторов, при этом снижение энергии активации приводило к более полному сгоранию исходного топлива при низкой общей температуре пламени. Таким образом, применение катализаторов позволило регулировать размеры и структуру образующихся сажевых частиц. В данной работе проведены исследования влияния цельного металлического никелевого катализатора и солей металлов на массовый выход сажевых частиц и на улучшение их гидрофобных характеристик. Исследования показали, что присутствие катализаторов при сжигании топлив оказывает существенное влияние на ее гидрофобные свойства. Для сажи, полученной при горении пропана с использованием никелевого катализатора «сотового» типа и солей металлов, угол смачивания находится в пределах 160-165°, что показывает обладание сажей супергидрофобных свойств.

Все полученные образцы сажи исследовались на гидрофобные свойства и полученные результаты исследований по влиянию катализаторов на гидрофобные свойства сажи в зависимости от метода введения и вида топлива приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние катализаторов на гидрофобные свойства сажи для различных топлив при использовании барботажного метода введения катализатора

Топливо / Катализатор	Пропан	Бутан	Угол смачивания
$Ni(NO_3)_2$	Супергидрофобная	Супергидрофобная	150-160º
$CoCl_2$	Гидрофобная	Гидрофобная	110-130º
$K_4[Fe(CN)_6]$	Супергидрофобная	Супергидрофобная	150-160º
$Fe(CO)_5$	Супергидрофобная	Супергидрофобная	150-160º
$La(NO_3)_3$	Гидрофобная	Гидрофобная	110-130º

В результате проведенных работ, были установлены закономерности влияния электрического поля и ввода металлических и жидкофазных катализаторов на процесс образования супергидрофобной сажи, при горении газообразных углеводородных топлив/

ЛИТЕРАТУРА

1. Sayangdev N., Swarnendu S., Ishwar K., Puri I.K. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // Carbon, 2007. – Vol. 45, № 36 – P. 1716-1721.
2. Levesque A., Binh V.T., Semet V., Guillot D., Fillit R.Y., Brookes M.D. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano – compound for cold cathodes // Thin Solid Films. – 2004. – № 464. – P. 308-314.
3. Pozzato A., Dal Zilio S., Fois G., Vendramin D., Mistura G., Belotti M. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography // Microelectronic Engineering. – 2006. – Vol. 83 (4-9). – P. 884-888.
4. Мансуров З.А., Приходько Н.Г., Савельев А.В. Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи в процессах горения. Монография. Алматы: Казақ университеті, 2012. – 383 с.
5. Zhou Y., Wang B., Song X., Li E., Li G., Zhao S., Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity // Applied Surfase Science. – 2006. – № 253 (5). – P. 2690–2694.
6. Степанов. Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. – Изд-во: Металлургия. – 1968. – 312 с.

СИНТЕЗ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРАТОВОЙ РУДЫ ИНДЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РК

Абдулкаримова Р.Г., Камунур К., Сейдуалиева А.Ж., Айткалиева А.А.
Мансуров З.А.
КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Бориды переходных металлов обладают уникальным комплексом физико-химических свойств (высокой твердостью, жаростойкостью, жаропрочностью, высокой электро- и теплопроводностью, стойкостью к действию расплавленных металлов в сочетании с низким удельным весом, коррозионной, радиационной устойчивостью, износостойкостью) и находят широкое применение в качестве наиболее перспективных материалов во многих областях техники, машиностроения, электроники, энергетики. Однако сильные ковалентные связи, присущие фазам диборидов переходных металлов, приводят к низкой пластичности и невысокой прочности на изгиб и разрыв, что в значительной степени ограничивает область применения их в чистом виде [1-3]. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется технологии получения композиционных материалов на основе боридов переходных

металлов в сочетании с более пластичными материалами, выполняющими роль связки. Так, например, оксид алюминия может играть роль высокотемпературного связующего и наполнителя, понижающего содержание дорогостоящего диборида в композиционных материалах.

Создание новых материалов с различным комплексом свойств нового уровня качества на базе широко распространенного сырья, в том числе и техногенного, в настоящее время определяется задачами научно–технического прогресса. Одним из основных источников борных руд Казахстана являются бораты Индерского месторождения. Это доступное сырье можно использовать для получения борсодержащих огнеупорных композиционных материалов [4-6].

Известные методы получения подобных материалов отличаются большими энергозатратами и высокой трудоемкостью. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в настоящее время является одним из эффективных подходов при создании новых материалов.

Немаловажную роль при получении материалов в СВС - режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоемкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [7, 8].

Образцы готовили из шихты, содержащей алюминий марки ПА-4, магний, порошковый диоксид титана, боратовая руда Индерского месторождения (содержание оксида бора до 30%).

Предварительную механическую активацию проводили в высокоэнергетической планетарно - центробежной мельнице «Пульверизетте 5» Подготовленные образцы сжигали при комнатной температуре, инициируя воспламенение магнием. Измерение температуры горения образцов осуществляли с помощью оптического пирометра. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_a-излучения в интервале $2\theta = 10°\text{-}70°$. Морфологию полученных образцов (SEM) изучали методом сканирующей электронной микроскопии (QUANTA 3D 200i ,FEI, USA) electron/

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез проводили в системах $TiO_2+B_2O_3+Al$ $TiO_2+B_2O_3+Mg$, TiO2 + Mg + C + B_2O_3, $ZrSiO_4$ + Mg + B_2O_3, по реакциям:

$2TiO_2+B_2O_3+2B+7Mg \rightarrow 2TiB_2+7MgO$

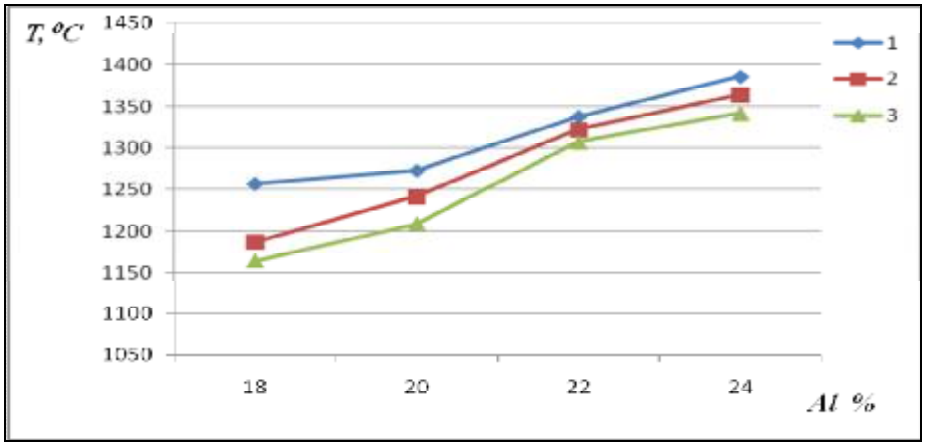
2TiO2 + 7Mg + C + B2O3 = TiB2 + TiC + 7MgO

$3TiO_2 + 3B_2O_3 + 10Al = 3TiB_2 + 5Al_2O_3$;

ZrSiO4 + 5Mg + B_2O_3 = ZrB_2 + SiO_2 + 5MgO

Образцы готовили из шихты, содержащей алюминий марки ПА-4 или магний, порошковый диоксид титана, и боратовая руда (содержание оксида бора до 30-40%). Для получения огнеупорных композиционных материалов количество диоксида титана, боратовой руды, алюминия и магния меняли в ходе экспериментов и рассчитывали с учетом стехиометрии и возможности оптимизации содержания магния и алюминия в исходной смеси компонентов для увеличения реакционной способности в реакциях алюмотермического и магнийтермического горения. Эффективным способом воздействия на процесс синтеза таких материалов являются предварительная механическая активация и модифицирование исходных шихтовых систем, способных изменить структуру и энергетическое состояние шихты, что может повлиять на ход последующего СВС и конечный фазовый состав его продуктов.

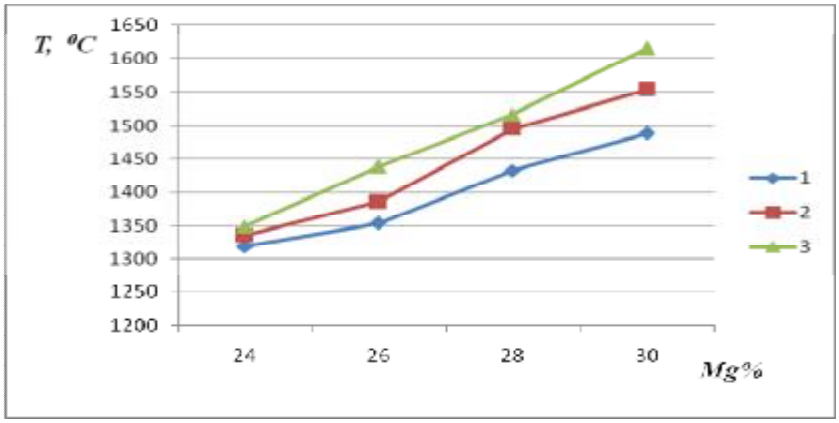
На рисунках 1,2 приведена зависимость температуры горения от количества восстановителя и времени предварительной МА шихты.



1 - 5 мин; 2.- 3 мин; 3- неактивированная система

Рисунок 1. Зависимость температуры горения в системах $TiO_2+B_2O_3+Al$ от содержания алюминия и времени МА

Как видно из рисунков 1, 2, температура горения возрастает при увеличении содержания алюминия и магния. Следует отметить, что температура СВС для всех изученных систем с использованием алюминия ниже, чем при магнийтермическом горении, что связано с высокой активностью магния, экзотермичность системы выше. Время предварительной активации шихты также влияет на температуру горения, чем больше время активации, тем выше температура горения, следовательно, более полно проходят реакции в волне горения.



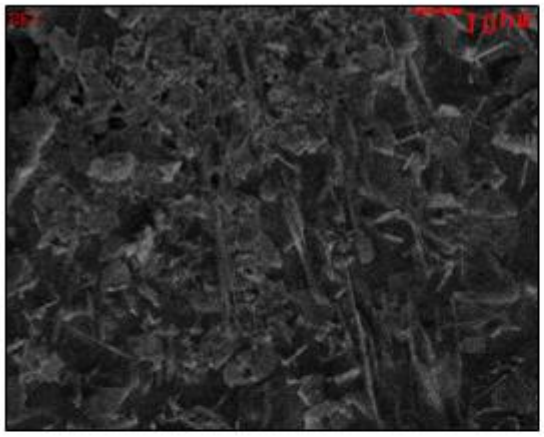
1 - неактивированная система; 2- 5 мин; 3- 10 мин

Рисунок 2. Зависимость температуры на воздухе от содержания магнияи времени МА системы $ZrSiO_4$ - Mg - B_2O_3

Ускорение химической реакции при механической активации обусловлено «накачкой» в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия уменьшает активационный барьер химической реакции [3, 9].

В результате исследований установлено оптимальное количество магния, алюминия 25-30 масс.% и время МА 3-5 минут.

Методом электронной микроскопии исследованы морфология и состав всех конечных продуктов СВС всех исследованных систем.



Element	Wt%	At%
BK	58.91	72.91
CK	10.67	11.88
OK	9.33	7.80
MgK	6.87	3.78
SiK	1.14	0.54
ZrL	7.43	1.09
SK	1.78	0.74
CaK	3.47	1.16
FeK	0.42	0.10
Matrix	Correction	ZAF

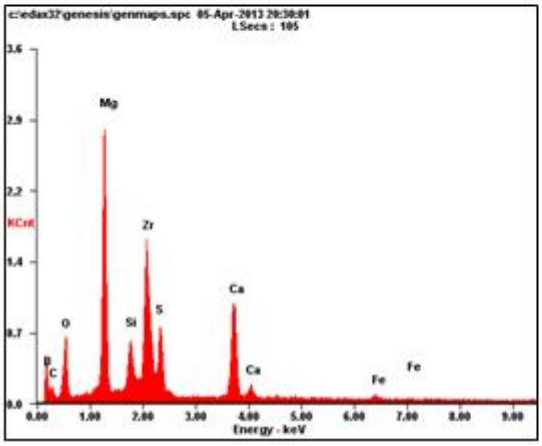


Рисунок 3 – Микроструктура и элементный анализ (SEM) продуктов СВС системы $ZrSiO_4$ + Mg + B_2O_3(боратовая руда)

На рисунке 3 в качестве примера приведены результаты исследования состава и морфологии продуктов СВС для системы $ZrSiO_4$ + Mg + B_2O_3(боратовая руда). Из рисунка 3 видно образование кристаллических различных фаз продуктов горения. Элементный состав подтверждает результаты рентгенофазового анализа продуктов СВС, который показал образование диборида циркония, оксида магния, форстерита, наличие соединений кальция можно объяснить содержанием небольшим содержанием гипса в исходной боратовой руде. В результате исследований получены многокомпонентные СВС-композиционные материалы в системах TiO_2+B_2O_3+Al TiO_2 + B_2O_3 +Mg, TiO2 + Mg + C + B_2O_3, $ZrSiO_4$ + Mg + B_2O_3

Таким образом, показана возможность использования боратов Индерского месторождения РК в качестве борсодержащего компонента при получении композиционных материалов методом СВС. Исследованы закономерности горения в зависимости от состава шихты и условий проведения СВ-синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Г.Н., Неронов В.А. Бориды. - М., 1975.
2. Нечепуренко А.С., Кнышев Э.А. Свойства композиционных материалов на основе боридов металлов, полученных методом СВС. /Проблемы технологического горения. - Черноголовка, 1981.
3. Левашов, Е.А., Рогачев, А.С. Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.Ю. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.- М.: 2011.- 378 с.
4. Дияров М.Д., Каличева Д.А., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. - Алма-Ата: Наука, 1981. - 102 с.

5. Фридман С.Э., Щербаков О.К., Еремин Н.Я. Основы обогащения руд и углей и окускования концентратов М.: Недра, - 1991. – С. 139-166.
6. Справочник. Технологическая оценка минерального сырья. Методы исследования. Под редакцией Остапенко П.Е. – М.: Недра, 1990.- 240 с.
7. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов Баринова А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. 1. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения.// Ж. Физика горения и взрыва, 2003, т. 39, № 1.- С. 51-68.
8. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е.Г. Авакумова. - Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.
9. Mansurov Z.A., Abdulkarimova R.G.,Mofa N.N., Umarova N.K. and Shabanova T.A. SHS of Composite Ceramics from Mechanochemically Treated and thermally Carbonized SiO2 Powders // International journal of self – Propagating high-Temperatute Synthesis/ - 2007.- Vol.16, №4.- P. 213-217.
10. Umut Demircan, Bora Derin, Onuralp Yucel, Effect of HCl concentration on TiB_2 separation from a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) product.// Materials Research Bulletin.- 2007, vol.42. - P. 312-318.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н.
Каз НУ им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Использование различных современных методов исследования химических процессов, например, метод моделирование, расширяет возможности их изучения, позволяет сравнивать полученные разными способами, результаты и определять механизм протекающих процессов. Кроме того, освоение студентами в процессе их обучения новых методов исследования повышает уровень образования и способствует воспитанию новых кадров для развития науки и современных технологий.

Известно [1-4], что процессы окисления восстановления серебра из щелочных растворов достаточно сложны, поскольку сопровождаются образованием новой фазы (оксиды серебра). Различные добавки, подбираемые эмпирическим путем, в растворе щелочи улучшают работу серебряного электрода в таких растворах.

Образование оксидов серебра в анодном цикле развертки потенциала сопровождается значительным ростом сопротивления анодной пленки и изменением емкости электрода. Для второй ступени процесса окисления серебра, т.е. образования AgO характерна затрудненность образования центров окисления на пленке из Ag_2O.

В связи с этим представляет интерес теория Ю.А. Попова [4-6] образования окислов и пассивации металла. Автор отмечает сложность механизма пассивации и выделяет три основных процесса: 1) активное растворение металла на незанятой оксидом поверхности, 2) гетерогенное зарождение 2-х мерных зародышей пассивирующего оксида, 3) ионный перенос через пассивирующий слой, движение ионов кислорода - вакансий.

Выражение для тока анодного процесса будет следующим:

$$i = (1-q)I_A+(V_K+i)q \qquad (1),$$

где q - степень заполнения поверхности оксидом.

Из этого уравнения видно, что с увеличением степени заполнения будет

уменьшаться первый член уравнения (1) и увеличиваться второй.

В результате будет наблюдаться максимум тока, что согласуется с феменологической теорией пассивации поверхности металла оксидом.

Величина тока I_A и степени заполнения q выражается через функцию распределения участков поверхности электрода по энергии V_i и ε_i. Здесь V_i- энергия связи частицы, переходящей в ионизированное состояние с поверхности электрода, а ε_i- энергия возникающих зародышей оксидной фазы. Тогда I_A и q можно записать следующим образом:

$$I_A = \int_{e\,\min}^{e\,\max} Q_n \theta_{ai} P(\varepsilon_i) d\varepsilon_i \qquad (2),$$

$$\theta = \int_{v\,\min}^{v\,\max} dVQ\ \varepsilon_i P(v_i\ \ \varepsilon_i) d\varepsilon_i \qquad (3),$$

Ранее при расчетах по уравнениям (1) - (3) предполагалось, что величина $P(v_i e_i)$ была функцией вероятностного спектрального распределения локальных энергий участков поверхности i. Можно постулировать, что в силу статистической независимости:

$$P(v_i \varepsilon_i) = P_1(v_i) P_2(\varepsilon_i) \qquad (4),$$

Для равномерно неоднородной поверхности вероятности P_i можно принять соответствующими больцмановскому распределению:

$$N_v = A\exp[-B(V_0 - V_i)^2/kT] \qquad (5),$$

где N_v - число частиц с энергией v_i.

В связи с этим возникает вопрос о влиянии вида функции распределения на ток растворения оксида.

Проведем анализ этого вопроса с использованием моделей, учитывающих активные центры растворения методами фрактальной геометрии.

При растворении оксида с активных центров кинетика процесса будет определяться двумя параметрами постоянной скорости возникновения зародышей (W_g) и постоянной скорости растворения в каждом центре (W_i).

Рассмотрим частицу поверхности, для которой растворяющееся пространство можно выразить как:

$$V = j\ R^d_0 \qquad (6),$$

Где d - фрактальная размерность

R_0 - исходный радиус

j - коэффициент, характеризующий топологию пространства

Для установления связи между долей растворенного оксида a и временем растворения t разобьем объем растворяющегося пространства на ряд слоев толщиной dx, находящихся на расстоянии (R_0 -x) от центра зерна.

Доля растворенного слоя оксида a (x,t) в момент времени t будет равна:

$$a\ (x,t) = dVdxW(x,t)/V_0 \qquad (7),$$

где W(x,t) - вероятность растворения слоя dx, находящегося на расстоянии (R_0-x) в момент времени q.

Эта величина может быть записана как

$$W(x,t) = 1 - \exp[\int g(x,t), S(x,t) dq\ ] \qquad (8),$$

где g (x,t) - количество центров растворения, имеющих к моменту времени q площадь S(x,t).

Величина $\int g(x,t)S(x,t)dq$ - вероятность растворения каждого слоя без учета перекрывания растворяющихся площадей. Этот случай соответствует распределению Пуассона.

Для количественного описания зависимости W(x,t) необходимо установить вид функциональной зависимости параметров d, $g(x,t)$ и S(x,t) от t и x. Число центров, которые в растворяющемся пространстве в зависимости от его размерности выражается уравнениями:

$$\begin{aligned} d = 3 \quad & g(x,t) = \{4pR_0^2/4p\ (R_0\text{-}x)^2\}g(q) \\ d = 2 \quad & (R_0\text{-}x)\}g(q) \\ d = 1 \quad & g(x,t) = g(q) \end{aligned} \qquad (9),$$

где g(q) - функция, характеризующая скорость появления центров растворения (мгновенная, постоянная, степенная).

Величина S(x,t) также зависит от фрактальной размерности:

$$\begin{aligned} & D=3 \\ & S(x,t)=(\pi(R_0\text{-}x)/R_0)[W_i^2(t\text{-}\theta)^2\text{-}x^2] \\ & D=2 \\ & S(x,t)=(\pi(R_0\text{-}x)/R_0)^{1/2}(t\text{-}\theta)^2\text{-}x^2] \\ & D=1 \\ & S(x,t)=[W_i^2(t\text{-}\theta)^2\text{-}x^2] \end{aligned} \qquad (10),$$

После некоторых преобразований можно получить зависимость доли растворенного оксида от безразмерных величин $B=\pi V_0 R_0^2$ пропорциональных числу зародышей V_0; $\tau=W_i t/R_0$ приведено время; $\xi=x/R_0$ безразмерный радиус. При изменении τ в пределах от 0 до 1 и мгновенной скорости образования зародышей будем иметь:

$$\alpha=1\text{-}(1\text{-}\tau)^d - d\int (1\text{-}\xi)^{d-1}\exp[-B(\tau^2 - \xi^2)/(1\text{-}\xi)^{(d-1)/2}]d\xi \qquad (11),$$

Для случая с постоянной скоростью образования зародышей получим:

$$\alpha=1\text{-}(1\text{-}\tau)^d - d\int (1\text{-}\xi)^{d-1}\exp[A(\tau^3 - 3\xi^2\tau+2\xi^3)/12(1\text{-}\xi)^{(d-1)/2}]d\xi \qquad (12),$$

где $B=4\pi V_0 R_0^2$

$\tau=(W_i/R_0)t$

$A=4\pi R_0^3 W_g/W_i$

Уравнения (11) и (12) позволяют получить частные решения. Рассмотрим некоторые из них. При $B \to \infty$ уравнение (11) переходит в уравнение:

$$\alpha=d\int (1\text{-}x/R_0)^{d-1} \qquad (13),$$

которое описывает процесс растворения оксида, когда в нем участвует вся поверхность частиц.

При $\xi \to 0$ и $\tau \approx 0$ получим уравнение Ерофеева, которое описывает рост зародышей на поверхности оксида:

$$\alpha=1\text{-}\exp(-Bt^2) \qquad (14),$$

Уравнения (12) хорошо описывают участки растворения оксидов в начальный период ($\alpha \leq 0{,}5$) и совпадают с функцией распределения Вейбулла:

$$F(t0=1-\exp[-(t-\gamma)W_i]^n \qquad (15),$$

где: n - порядок реакции

W_i - масштабный множитель

t -форм-фактор

γ -фактор положения.

При $n>1$ уравнение (15) соответствует нормальному распределению центров растворения; при $0{,}7<n<1$ - γ - распределению; при $n< 0{,}7$ нормальному логарифмическому распределению. Можно видеть, что уравнение (14) с точностью до постоянной совпадает с уравнением (5) теории Попова.

Следует отметить, что уравнение (15) совпадает с уравнением Брайниной для активности осадка металла на индифферентном электроде.

Применительно к электрохимическому процессу растворения оксида на серебряном электроде можно преобразовать уравнения (11) и (12) следующим образом.

Величина соответствует величине тока растворения путем деления ее на электрохимический эквивалент металла:

$$I=\alpha nF \qquad (16),$$

для двумерного случая уравнение (11) переходит в уравнение:

$$I=nF\{1-(1-\tau)^2-d\int (1-\xi)^{d-1}\exp[-B(\tau^2-\xi^2)/(1-\xi)^{(d-1)/2}]d\xi\} \qquad (17),$$

а уравнение (12) в уравнение:

$$I=nF\{1-(1-\tau)^d-d\int (1-\xi)^{d-1}\exp[A(\tau^3-3\xi^2\tau+2\xi^3)/12(1-\xi)^{(d-1)/2}]d\xi\} \qquad (18),$$

Таким образом, здесь мы имеем потенциостатические кривые: зависимости ток-время при постоянном потенциале.

Ранее были выполнены экспериментальные исследования и получены зависимости ток-время [9, 10]. В этих условиях кривые имеют максимум. Зависимость максимумов тока на потенциостатических кривых от времени имеет вид:

$$I_{max}=2F\pi MhkAt^2\exp[\pi M^2k^2At^3/3\rho^2]/\rho \qquad (19),$$

где: A- константа скорости роста новой фазы

ρ- плотность

H - высота центров роста, предполагая их форму в виде цилиндра

M-атомный или молекулярный вес новой фазы

Время, при котором наблюдается максимум тока, имеет вид:

$$t_{max}=[2\rho^2/\pi Mk^2A]^{1/3} \qquad (20),$$

Из анализа уравнений (17) и (18) видно, что экспериментальным данным наиболее полно соответствует уравнение (17).

Таким образом, процесс образования зародышей оксида серебра равновесен, а его скорость велика. Кроме того, для описания зародышеобразования достаточно рассмотреть двухмерный процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luther R., Pokorny F.//Z.Anorg.Chem. – 1908.- V.57. - P.290.
2. Nicling A., Taylor D. // Disc. Faraday Soc.- 1947.-V.1.-P.277.
3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии.-

М.: Химия, 1990.-400 с.
4. Popov Yu.A. // Russion Gornal Electrochem. – 1994.-V.30, -P 427-429.
5. Попов Ю. А. // Электрохимия.– 1997.– Т. 33, № 5.-С.557.
6. Попов Ю.А. // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 7.– С. 434- 444.
7. Горичев И.Г., Изотов А.Д., Горичев А.И., и др. // Журн. физ. хим.- 1999 – Т.73 - № 10 – С. 1802-1808.
8. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: «Мир», 1972. - 555 с.
9. Видович Г.Л., Лейкис ДАН СССР, 1962.т.142 с.109
10. Fliswhman Trans Farad Soc. V.64, № 551, 1968, P. 3125-3136.

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В КАЗАХСТАНЕ

Мансуров З.А.
Институт Проблем Горения, Алматы, Казахстан

Нанотехнология – одно из наиболее активно обсуждаемых направлений научных и технологических исследований, которое приобрело в последние годы грандиозный размах и с которым связаны надежды широкого круга ученых и технологов. Развитие исследований в области нанотехнологий актуально для всего мира, в том числе и для Казахстана. В этом году вышла в свет «Белая книга по нанотехнологиям», где представлены наиболее важные результаты исследований ученых Казахстана в области нанотехнологий.

5-7 июня 2013 г. В г. Алматы в КазНУ им. аль-Фараби состоялась международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» организованная Национальной нанотехнологической лабораторией КазНУ им. аль-Фараби, Институтом Проблем Горения, ВКГТУ им. Серикбаева и Московским институтом стали и сплавов. На конференции с докладами выступили ученые со всего Казахстана по нанотехнологиям, которая отображала бы современное состояние и уровень исследований в этом приоритете казахстанских ученых [1].

Нанотехнологии рассматриваются как основа новой промышленной революции, которая должна привести к изобилию принципиально новых по своим возможностям изделий. Исходя из своей логической структуры, термин «нанотехнология» должен относиться к технологии производства материалов и изделий, основанной на использовании наноразмерных объектов.

Он был предложен в 1974 г. и определял тогда технологические приемы обработки макроскопических деталей с нанометровыми допусками. И только в 80-е го-

ды прошлого века этому термину было придано совершенно новое содержание. В сущности, оно определило в значительно большей степени междисциплинарное научное, а не технологическое, направление, т.е. изучение возможностей использования физических, химических и биологических явлений для создания материалов и устройств, свойства которых определяются их структурой в нанометровом диапазоне. Именно поэтому международный стандарт «Терминология для нанотехнологии», принятый в 2006 г., включает в себя, кроме расплывчато сформулированного термина «нанотехнология», еще и термин «нанонаука».

При подготовке статьи было собрано большое количество обзорных и оригинальных публикаций казахстанских ученых в области нанотехнологий. Сегодня нанотехнология прочно заняла свои позиции, в том числе в создании нанолекарств (под руководством Адекенова С.М.), которые будут доставляться непосредственно к больному органу человека, что увеличит эффективность использования такого вида лекарственных препаратов и снизит возможные побочные эффекты применения лекарств.

В Международном научно - производственном холдинге «Фитохимия» получены полимерные наночастицы на основе поли-(*D,L*-молочной кислоты) методом эмульгации и включением в них субстанции оригинального противоопухолевого препарата «Арглабин». Подобраны оптимальные условия для синтеза наночастиц на основе поли-(*D,L*-молочной кислоты) методом эмульгации с использованием эмульгаторов поливинилового спирта, поливинилпирролидона, Tween-80, криопротекторов, органических растворителей и ультразвуковой обработки эмульсий.

Особо можно отметить работы коллоидников Казахстана во главе с профессором Мусабековым К.Б. Ими проводятся работы по исследованию влияния мономолекулярных Лэнгмюровских слоев поверхностно активных веществ (ПАВ) (толщиной 3-5 нм) на скорость испарения воды с подложки.

В работе [2] установлено, что с ростом толщины хитазанового покрытия на поверхности гидрогеля от 25 мкм до 125 мкм время максимального выхода лекарственного препарата (циклофосфомида) из гидрогеля увеличивается от 3,5 часов до 9 часов, то есть почти в 3 раза растет длительность лекарственного действия создается существенный эффект пролонгации.

В лаборатории инженерного профиля КазНТУ имени К.И. Сатпаева и в Институте полимерных материалов и технологий (д.х.н. Кудайбергенов С.Е.) на стыке химии полимеров, катализа и медицины успешно развивается новое научное направление. Это – полимер-протектированные и гель-иммобилизованные наночастицы металлов, предполагающее быструю отдачу в кратко- и среднесрочной перспективе в области нанокатализаторов, нанокомпозитов и фармацевтических препаратов.

Перспектива использования полимер-протектированных наночастиц металлов, иммобилизованных в матрицу стимулчувствительных гидрогелей, обусловлена возможностью создания более простых, стабильных и доступных, чем сами ферменты, энзимоподобных систем. Полимер-протектированные и гель - иммобилизованные наночастицы металлов представляют собой новое поколение эффективных и стабильных нанокатализаторов, функционирующих в мягких условиях, например, при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Определенные успехи достигнуты в области создания новых композиционных гидрогелевых материалов, в которых одним из компонентов является пространственно-сшитая трехмерная структура, а другим – наноразмерные частицы со средним диаметром, не превышающим 100 нм. Путем иммобилизации неорганических нано- и микрочастиц в матрицу гидрогелей в условиях проведения реакции полимеризации *in situ* созданы композиционные гидрогелевые материалы, обладающие высокой гибкостью, эластичностью и механической прочностью. Такие нанокомпозиты могут быть востребованы для очистки внутренней полости магистральных нефтепроводов, газопроводов и водоводов разного диаметра и сложного профиля от механических примесей, асфальтено-смоло - парафинистых отложений (АСПО), продуктов коррозии [3].

Институтом органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского решаются проблемы конструирования катализаторов с металлсодержащими наноразмерными частицами (НРЧ) активной фазы.

Разработаны научные основы синтеза новых наноразмерных металл нанесенных катализаторов гидрокрекинга и гидроизомеризации различных фракций нефти (легкая бензиновая, вакуумный газойль, мазут).

Разработаны полифункциональные катализаторы групп КТЖ и КТ для гидрокрекинга, гидропереработки и крекинга тяжелых нефтяных фракций (н-алканов C_{14}-C_{15}). На катализаторе КТЖ-18 при гидропереработке C_{15}-алкана образуется легкая бензиновая фракция, содержащая в своем составе C_5-C_9-изоалканы (26,8-34,3%), олефины (до 0,3%), ароматические углеводороды (3,1-6,8%). Содержание изоалканов C_5-C_{13} не превышает 5,6 %.

Нужно также особо отметить, исследования и разработки Института проблем горения в области наноматериалов и нанотехнологии. Одна из работ, проводимых в Институте Проблем Горения это – «Образование нитевидных кристаллов Al_2O_3 при СВ-синтезе в системе Al-B_2O_3-Cr_2O_3». В работе [4] приведен СВ-синтез системы Cr_2O_3-B_2O_3-Al и Cr_2O_3-B_2O_3-Mg и изучены особенности механизма роста усов и волокон оксида алюминия. Алюминий, как следует из приведенной литературы, может служить концентратором роста нитевидных кристаллов, который осуществляется по механизму «пар-жидкость-кристалл».

Работа по получению фуллеренов в режиме горения углеводородов проводилась также в лаборатории «Синтез углеродных наноматериалов в пламени» (ИПГ). Исследования проводились при горении предварительно перемешанного $C_6H_6/O_2/Ar$ пламени для условий, соответствующих максимальному выходу фуллеренов.

Обработка экспериментальных данных по определению выхода фуллерена C_{60} выявила преимущество кольцевого электрода по сравнению с электродом в виде иглы и показала, что наибольший выход фуллерена C_{60} (~15 %) наблюдался при его расположении в средней части пламени (L=4 см).

В этой лабораторий Института Проблем Горения также были проведены работы по синтезу супергидрофобной сажи в режиме горения. Проведено экспериментальное исследование осаждения сажи на подложку из кремния и никеля при горении пропан – кислородной смеси [5] с воздействия электрического поля. Для выявления влияния воздействия электрического поля на гидрофобность или гидрофильность образующегося сажевой поверхности провели исследования с воздействием электрического поля. При наложении электрического поля получена сажа с углом смачивания > 170^0.

Также в лабораториях института проводятся работы по «Получению наночастиц оксидов металла в пламени и их использования для повышения КПД кремниевых солнечных элементов», «Синтез графенов пленок в пламени при атмосферном и низком давлении», «Получению нановолокон полиметилметакрилата с различными добавками методом электроспиннинга», «Синтезу наноразмерных катализаторов для углекислотной конверсии метана в синтез-газ».

Научные публикации ученых Казахстана по нанотехнологиям в области химии и химической технологии в Scopus за 2010-2014 годы

Таблица 1 – Рейтинг казахстанских авторов в области нанотехнологий Scopus, 2010-2014 гг.

Autor	Number of publication	Place of work
Mansurov Z.A.	57	al Farabi Kazakh National University, Institute of Combustion Problems
Mikhalovsky S.V.	55	Nazarbaev University
Mun G.A.	17	al Farabi Kazakh National University
Kudaibergenov S.E.	11	Institute of Polymer Materials and Technology

Bakenov Zh.	9	Nazarbaev University
Kerimkulova A.R.	8	al Farabi Kazakh Natl Univ, Institute of Combustion Problems
Tokmoldin S.Zh	7	Institute of Physics and Technology
Nauryzbaev M.K.	6	al Farabi Kazakh National University
Prikhodko N.G.	4	Institute of Combustion Problems
Lesbayev B.T.	4	Institute of Combustion Problems
Mentbayeva A.	4	Nazarbaev University Nazarbaev University

Сегодня в Казахстане чувствуется огромный пробел в области литературы о нанотехнологиях. Публикуется лишь небольшое число сборников статей и монографий, посвященных отдельным узким направлениям нанотехнологии. И еще меньше книг, которые охватывают круг проблем, достаточный для того, чтобы служить пособиями в этой области. В то же время за рубежом регулярно выходят обширные обзоры, и издаются сотни монографии. Очевидно, что для успешной интеграции казахстанского научного сообщество в передовые нанотехнологические исследования необходимо для усилия, направленные на расширении участия Казахстана в международном обмене научной информацией и специалистами. Не менее важна интеграция нанотехнологии в систему подготовки научных кадров. Чтобы Казахстан смог участвовать в уже начатой во всем мире нанотехнологической гонке, потребуются огромные совместные усилия систем образования, науки и промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мансуров З.А., Габдуллин М.Т.. Белая книга по нанотехнологиям. – Алматы, 2014. - Т. 1. - 222 с
2. Musabekov K.B., Batyrbekov Y.O., Rakhimbaeva D.G., Zhubanov B. Alginate based Microparticle Drug Delivery System for the Treatment of Eye Cancer // Business and Safety Issues in the Commercialization of Nanotechnology MRS Proceeding, America 2010. V. 1209. P. 1209YY03-04.
3. Kudaibergenov S., Tatykhanova G., Ibraeva Zh. Immobilization and controlled release of bioactive substances from stimuli-responsive hydrogels. Biodefence // NATO Science. 2011. P. 179-188.
4. Абдулкаримова Д.С. Многофункциональные керамические материалы на основе свс-боридов // Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD), Алматы 2012.
5. Mansurov Z.A. Soot formation and flame synthesis // Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena / Ed. by A.M. Starik and S.M. Frolov. - Moscow. 2012. P. 456-462.

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ВЫШЕЛАЧИВАНИЯ

Рахимжанов П.[1], Борцов В.Д.[2], Укалиева Ә.Ғ.[3], Кудербаев Б.[1]
[1]ВКГТУ им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан
[2]ВНИИцветмет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан
[3]Медицинский университет им. Асфендиярова, Алматы, Казахстан

В последние годы изучением процессов окисления сульфидов в отвальных продуктах и забалансовых рудах горнодобывающих предприятий Иртышского региона занимались сотрудники ВНИИцветмета и Восточно-Казахстанского Государственного Университета. В результате этих исследований было установлено, что интенсивность протекания таких процессов в хранилищах отвальных продуктов и забалансовых руд, сформированных при отработке месторождений, в строении рудных тел

которых принимают участие сульфидные минералы с резко отличными электрофизическими свойствами, далеко не однозначно. Так в минерализованных вскрышных породах Николаевского месторождения и забалансовых руд, содержащих дисульфиды железа в виде кристаллов правильной формы (кубы, ромбододекаэдры, пентагондодекаэдры), практически процессов окисления не наблюдается. В тоже время эти процессы бурно развиваются во вскрышных породах и забалансовых рудах, содержащих гнезда и прожилки, сложенных сростками металлоидных дисульфидов железа с халькопиритами и сфалеритами, содержащими эмульсионную вкрапленность халькопиритов.

Изучение электрофизических, электрохимических свойств минералов показывает, что в первом случае пириты кубической и додекаэдрической форм характеризуются электронным типом проводимости и близкими значениями электродного потенциала. Во втором случае дисульфиды железа и сфалерит характеризуется дырочной проводимостью, а халькоперит - электронной. Резко различны эти минералы и по величинам электродного потенциала, т.е. они, образуют естественные гальванические пары, которые попадая в потенциалообразующую среду, начинают функционировать, провоцируя протекание электрохимических реакций. На рисунке 1 показана зависимость образования вторичных минералов меди по халькопириту при воздействии на сфалерит содержащий эмульсионную вкрапленность халькопирита. Здесь отмечается четкая зависимость количества вторичных материалов меди от концентрации эмульсионной вкрапленности в зернах сфалерита. На фотографии 2 показано образование вторичных материалов на поверхности аншлифа, изготовленного из медно-цинковой руды, при хранении в лабораторном помещении и течении 5-8 месяцев при температуре 15-20°С и влажности от 30 до 50%. Электрофизические свойства минералов, слагающих эти руды, приведены в таблице 1.

На рисунке (фотографии) 2 показаны результаты работы микрогальванического естественного элемента, образованного сростками минералов с резко различными электрофизическими и электрохимическими свойствами. Халькопирит характеризуется с электронной проводимостью, а находящиеся с ним в сростках пирит имеет дырочную проводимость и в присутствии кислорода, воздуха, влажности - элементы в этих минералах начинают работать, что обеспечиваем электрохимическое окисление халькопирита с образованием борнита, халькозина и переносом их на поверхность пирита.

Таблица 1

Минерал	Тип проводимости	Коэффициент ТЭДС, мВ/град
Пирит	Дырочная	6-14
Сфалерит	Дырочная	0,2 – 0,5
Халькопирит	Электронная	20 – 38
Галенит	Электронная	27 – 40

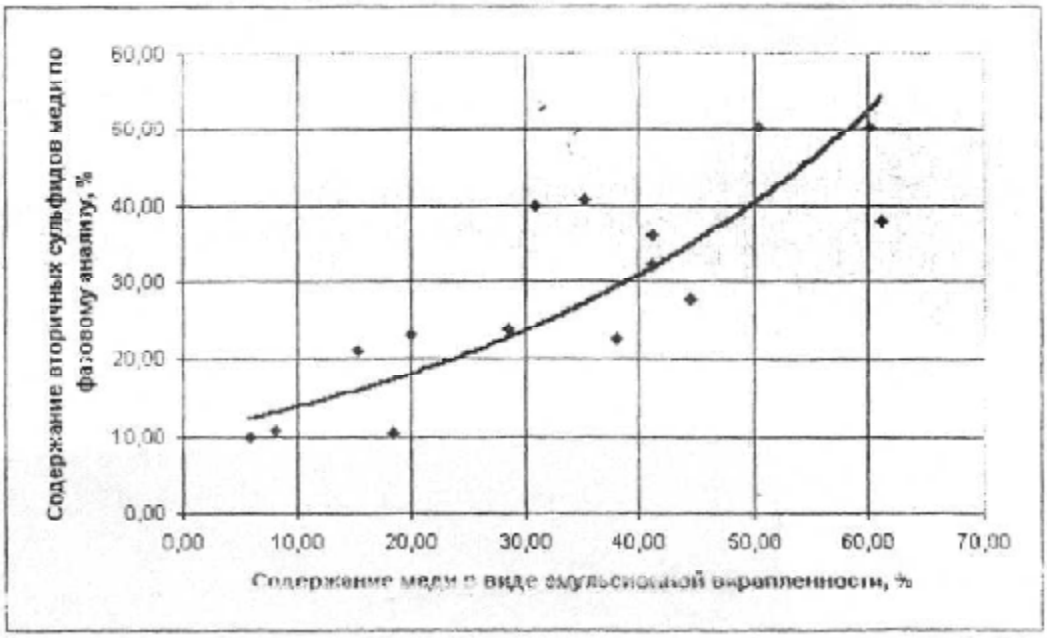


Рисунок 1. Зависимость образования вторичных минералов меди по халькопириту при воздействии на сфалерит, содержащий эмульсионную вкрапленность халькопирита

Подобные явления имеют место и в отбитой горнорудной массе, в том числе в отвалах забалансовых руд, вскрышных пород, но и на рудных складах. На рисунках 3,4 в куске руды, отобранные на рудном складе, показано распределение минеральных ассоциаций с различными электрофизическими свойствами их матрицы.

Центральная часть куска сложена халькопиритом и пиритом характеризующиеся с электронной проводимостью, а краевые части сложены в основном пиритами с дырочной проводимостью с редкой вкрапленностью с сфалеритом и халькопиритом. В этом примере основную роль в образовании естественного гальванического элемента играют электрофизические свойства матрицы упомянутых выше минеральных образований. При доступе к поверхности куска минералов потенциалообразующих факторов (O_2, H_2O и т.д.), происходит окисление с образованием вторичных материалов меди с локализацией в зоне контакта.

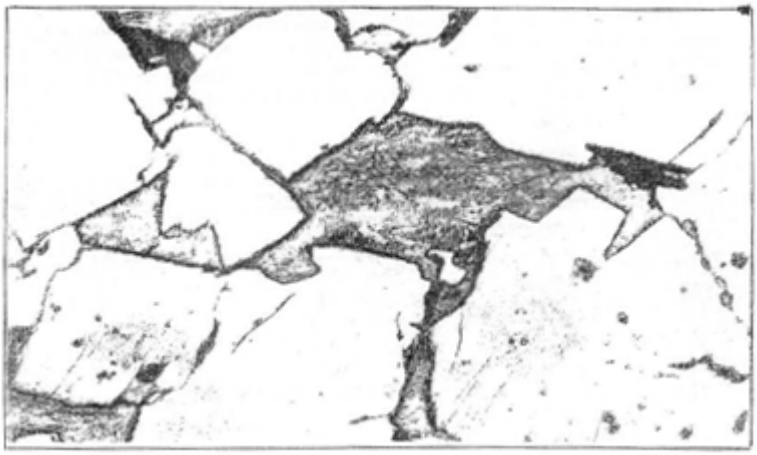


Рисунок 2. Образование вторичных минералов на поверхности аншлифа в процессе окисления медно-цинковой руды

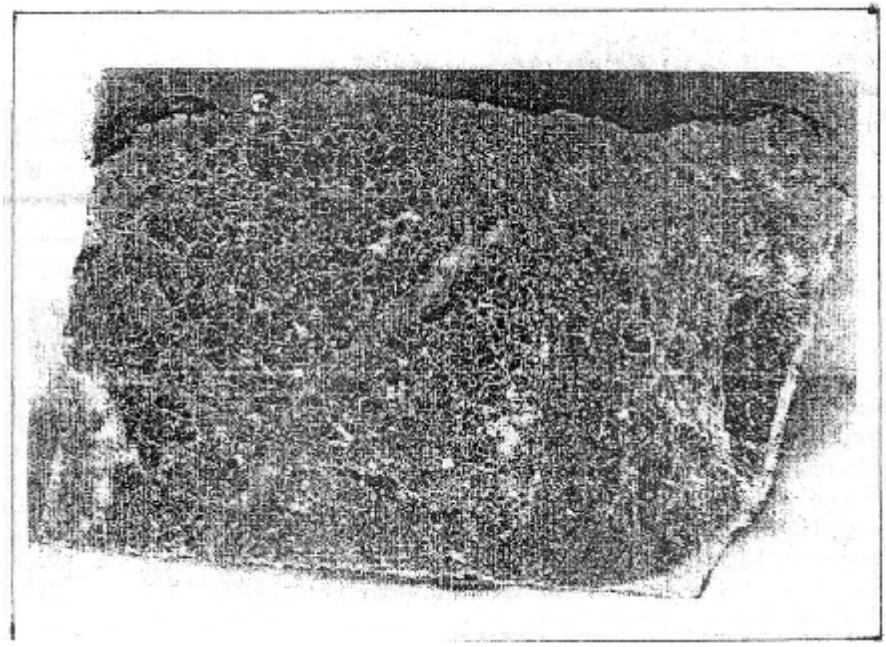


Рисунок 3. Образование вторичных минералов на куске руды, отобранной из рудного отвала, в процессе ее окисления

Рисунок 4. Характер проводимости пиритной матрицы в куске руды, отобранной из рудного отвала

Скорость электрохимического растворения сульфидных руд определяется разностью значений потенциалов минералов, входящих в состав руд, и пропорциональна ЭДС, возникающей в результате действия соответствующих гальванических пар.

Исследования электрохимических процессов растворения сульфидных минералов в природных условиях затруднено, так как ЭДС, создаваемая сульфидными микрогальваническими парами, зависит от ряда факторов, трудно поддающихся расчету, причем многие из них мало изучены. Основными факторами, определяющими процессы гальванического растворения сульфидов в природе, являются, с одной стороны, минералогический состав и химические, электрические и электрохимические особенности руд с другой - ХИМИЧЕСКИЙ состав окружающий руду, залежь водных растворов и скорость их

циркуляции.

Исследования электрохимических процессов при растворении сульфидных минералов занимались в природных или лабораторных условиях. Они проводились с целью выяснения специальных вопросов - механизм образования и разрушения горных пород и минералов, превращений минералов в природе.

Определены условия разложения руд, минералов за счет образования естественных гальванических пар, приводящие к образованию легко растворимых в термодинамическом отношении сульфидов, таких как борнит и халькозин.

В результате исследований накоплен большой экспериментальный материал, позволяющий судить о сущности явлений, сопровождающих окисление сульфидов и ставились перспективные чадами изучения возможности разделения компонентов минералов и руд. Исследования проводились в зависимости перехода ионов тяжелых металлов в раствор от величины ЭДС гальванических пар сульфидов. При этом было найдено, что при совместном нахождении электроположительных и электроотрицательных минералов, в раствор в первую очередь переходят ионы металлов из более электроотрицательных минералов, прячем, степень растворения больше в случае пар минералов, имеющих большую разность потенциалов.

Основываясь на этих положениях можно отметить, что с образованием зоны окисления рудных месторождений активную роль играют гальванические пары отличающимися большими разностями электродного потенциала, ню приводит к образованию легко растворимых сульфидных минералов, как халькозин, борнит, ковеллин.

Подобные же процессы происходят при работе природных гальванических элементов, сформированных галенитом и пиритом с дырочной проводимостью. В результате такого элемента образуются сульфаты свинца.

Таким образом, в результате работы естественных гальванических элементов вторичные минералы покрывают значительные площади, что способствует протеканию гидрометаллургических процессов, которое является основой для разработки принципиально новых направлений в переработке руд и высокоэкономичной, экологически чистой технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппова И.Л, Фазовый анализ руд. Металлургиздат, 1963.
2. Доливо-Добровольский В.В., Глазовская В.А. Изучение вещественного состава руд в целях обогащения. М., Металлургиздат, 1946, С.3-6.
3. Доливо-Добровольский В.В. Обращение руд. Л., 1964, 5(53), 38.
4. Христфоров Б.С. Избирательные растворители в вещественном анализе. Новосибирск. 1964.
5. Поваренных А.С. Твердость минералов. Изд.АН УССР, 1963, с.147.
6. Сомгина О.А., Оспанов Х. К. Заводская лаборатория, 1966, 33, 1441.
7. Бетехтин Л.Г. Курс минералогии. Госгеолтехиздат, 1961, с.147.
8. Мамулов С.А. Труды Восточного научно-исследовательского горного факультета Сибирского металлургического института, 1961, вып.2, с. 100.
9. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений, Изд. АН СССР 1951.
10. Щербина В.В. Геохимические зоны окисления рудных месторождений. Изд. Сов. Геология. 43 (1955).
11. Мокиевский В.А., Стулов Н.Н., Цигельман И.С. Записки Всесоюзного Минералогического Общества. Вып. 185 (1957).
12. Сауков А.А. Геохимия. Госполитиздат, 1951, с. 314-316.
13. Есин О.А., Лошкарев М.А. Журн. Прикл. Химии, вып. 11,3, с. 1432 (1963).
14. Такэо, И. Хисаси. Японский патент. 1071332, №8554 (1963).
15. Минералы. Справочник. Изд. АН СССР, 1960, Т., с. 169, 225, 351, 4515.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. «Химия», 1965, с.97.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПАСТ С ПОМОЩЬЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Артыкова Д.М-К., Мусабеков К.Б.
Каз НУ им аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Введение

В настоящее время выявлены и оценены крупнейшие базы бентонитов и каолинитов многоцелевого использования как белый каолин Мугалжарского месторождения, Коскудыкский терракотовый каолинит и т.д., и т.п. Но, не смотря на это глины указанных выше месторождений, располагая большим запасом, не имеют масштабной применимости в качестве керамического и огнеупорного сырья. Это можно объяснить тем, что существующим керамическим и кирпичным заводам приходится выбирать вид сырья эмпирически без научных основ.

На основе методологии и подхода обработки можно уменьшить многие дефекты конечных продуктов. Преимущества обработки и регулирования глинистых структурированных систем в том, что изменяя химическую основу образования структур каркаса, можно изменить пластично-эластичные свойства структурированных систем. Но, на сегодняшний день применение отечественных глинистых минералов в качестве источника керамических изделий заторможены из-за нехватки научного подхода регулирования структурно-механических свойств керамических паст. В зависимости от таких проблем производствам керамических изделий приходится выбрасывать некоторых видов глин в связи с множеством несоответствий конечных продуктов требованиям завода. И поэтому развитие исследования в данном направлении на сегодняшний день остается актуальным.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использован Коскудыкский каолинит без обработки. В качестве структурообразователей использованы водорастворимые полимеры - полиакриламид (ПАА), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) и желатин очищенный (Ж). В работе использованы водные растворы данных водорастворимых полимеров в широком интервале концентрации. Указанные ВРП выбраны с учетом их широкой доступности, сравнительно низкой стоимости, а также способности их взаимодействия с поверхностью глинистых частиц с образованием системы кооперативных водородных связей (ПАА, NaКМЦ) и электростатических контактов (Ж). Химический состав глины определен в лаборатории физико-химических методов исследования (ЛФМИ) химического факультета КазНУ им. аль-Фараби [1]. Результаты рентгенофазового анализа показали, что каолинитовая глина Коскудыкского месторождения (Алматинская обл., Казахстан) состоит, в основном, из 79 % каолинита, имеются примеси кварца, кальцита, слюды, хлоритов и смешаннослойных минералов. Рентгеноспектральный анализ Коскудыкского каолинита показал, что он содержит оксиды кремния (30%), алюминия (13%), железа (6%), кальция (15%), магния (4%), натрия (2,3%) и калия (4,3%), также следы различных примесей. Количество адсорбированной и связанной воды равен 24%. Структурно-механические свойства пасты каолинитовой глины и ее смесей водорастворимыми полимерами определены по методу Вейлера - Ребиндера [2]. По результатам структурно - механического анализа водно - глинистая паста определены деформационная пропорция по видам деформации и относится к нулевому типу [3]. Заряд и электрофоретическая подвижность глинистых частиц до и после адсорбции водорастворимых полимеров (ПАА, NaКМЦ, Ж) определены на видоизмененном приборе Рабиновиче и Фодиман методом подвижной границы.

Результаты и их обсуждения

Структура каолинита имеет более жесткую кристаллическую структуру, то есть такую, когда молекулы воды и обменные катионы не могут проникать в межслоевое пространство кристалла. В каолините с такой жесткой кристаллической

структурой внутрикристаллическое набухание, т.е. расширение межслоевого расстояния при взаимодействии с молекулами воды отсутствует. Известно, что каолинит имеет структуру в виде чешуек (например, рис. 1.), тогда как у монтмориллонита структура игольчатая (рис. 2.). Это является особенностью строения каолинитовых минералов.

Рисунок 1. Микроснимок структуры каолинита[4].

Рисунок 2. Микроснимок структуры монтмориллонита[4].

В алюмокислородном слое значительная часть атомов кислорода замещена группами -ОН. Атомы кислорода и гидроксил ионы смежных соприкасающихся пакетов находятся друг против друга и по всей площади довольно прочно связаны водородной связью типа О-Н, которая препятствует внутрикристаллическому разбуханию решетки. Данные гидроксильные группы склонны образованию водородной связи с другими соприкасающихся участниками, образующий пространственный каркас водно-глинистой пасты.

Механические свойства коагуляционных структур каолинита и их тиксотропия объясняются тем, что частицы глины по участкам контакта всегда разделены остаточными тонкими прослойками водной среды, через которые действуют вандерваальсовы силы межмолекулярного притяжения, в большей или меньшей степени ослабленные расстоянием [5]. Эти силы определяют прочность таких коагуляционных структур, сильно пониженную по сравнению с прочностью, достигаемой непосредственным сцеплением частиц по участкам контактов. Остаточные прослойки водной среды в контактах частиц глины, играющие роль смазочных слоев, определяют также и относительную подвижность отдельных элементов структуры, т.е. ее пластичность и ползучесть даже при самых малых напряжениях сдвига [6].

Быстрая эластическая деформация завершается в течение долей секунды и является обратимой. Она присуща твердой фазе дисперсии и возникает вследствие шарнирных поворотов частичек глинистых минералов относительно контактов и изгиба. Контакты между плоскостями и гранями кристаллов определяют развитие медленных эластических деформаций. Развитие медленной эластической деформации, также обратимой, продолжается 3-5 мин и затухает по логарифмической кривой. Медленная эластическая деформация характерна не для самих частиц, а для образованной ими пространственной сетки с тонкими прослойками дисперсионной среды. Она является результатом скольжения частичек друг относительно друга без разрыва межмолекулярных связей и поэтому не сопровождается разрушением структуры. Разрывы первичных контактов и образование новых, вторичных контактов составляют пластическую деформацию. Пластическая деформация, необратимая, развитие которой определяется переходом через условный статистический предел текучести, представляет собой течение массы с одновременным разрушением и тиксотропным восстановлением структуры и сохранением равновесия системы. В процессе пластической деформации происходит некоторое изменение ориентации глинистых частиц, определяемое направлением действия деформирующих систему сил. Роль ВРП в строении структуры в пространном каркасеводноглинистого минерала является в том, что прививаясь между каолинитовыми частицами в зависимости от концентрации ВРП, могут повлиять на пропор-

цию видов деформации и тем самым могут изменить деформационное поведение керамической массы.

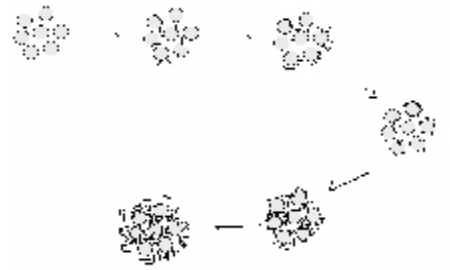
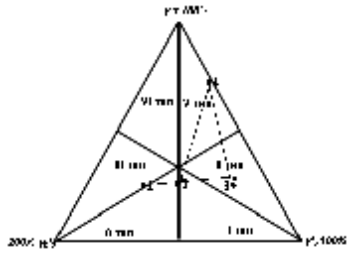
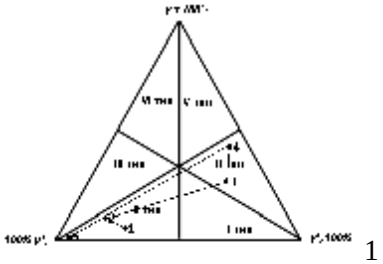


Рисунок 3. Схема взаимодействия полимера с каолинитными частицами при различных концентрациях



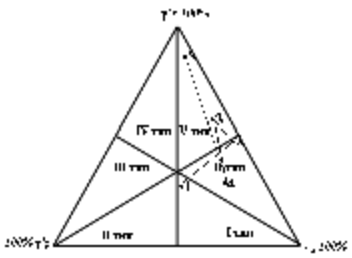
1 – $C_{ПАА}=10^{-1}$ %;
2 – $C_{ПАА}=10^{-2}$ %;
3 – $C_{ПАА}=10^{-3}$;
4 – $C_{ПАА}=10^{-4}$ %;
5 – $C_{ПАА}=10^{-5}$ %;

Рисунок 4 – для систем КГ – ПАА



1 – $C_{NaKMЦ}=10^{-1}$ %;
2 – $C_{NaKMЦ}=10^{-2}$ %;
3 – $C_{NaKMЦ}=10^{-3}$ %;
4 – $C_{NaKMЦ}=10^{-4}$ %;
5 – $C_{NaKMЦ}=10^{-5}$ %;

Рисунок 5 – для систем КГ – NaКМЦ



1 – $C_{Ж}=10^{-1}$ %,
2 – $C_{Ж}=10^{-2}$ %,
3 – $C_{Ж}=10^{-3}$ %,
4 – $C_{Ж}=10^{-4}$ %,
5 – $C_{Ж}=10^{-5}$ %;

Рисунок 6 – для систем КГ – Ж

0 – V области структурно-механических типов
Тройная диаграмма расположения по относительным деформациям

Из рисунка 4 видно, что керамическая масса, структурированная ПАА ($C_{ПАА}=10^{-3}$%) относится ко второму структурно-механическому типу. К этому же структурно-механическому типу также относится система КГ – ПАА ($C_{ПАА}=10^{-2}$ %). Относящиеся ко второму структурно-механическому типу массы обычно хорошо формуются, не теряют приданную им форму до полного высыхания и в строительной промышленности образуют требуемые изделия без дефектов. Поэтому, система КГ – ПАА ($C_{ПАА}=10^{-3}$ %) является оптимальным вариантом для получения керамических масс. Система КГ – ПАА ($C_{ПАА}=10^{-1}$ %) относится к третьему, а система КГ – ПАА ($C_{ПАА}=10^{-4}$ %) относится к пятому, а система КГ – ПАА ($C_{ПАА}=10^{-5}$ %) относится к нулевому структурно-механическому типу.

Структурированные пасты с концентрацией $C_{NaKMЦ}=10^{-1}$ %, $C_{NaKMЦ}=10^{-2}$ % и $C_{NaKMЦ}=10^{-5}$ % лежат в области нулевого структурно-механического типа. В случае структурированной пасты в присутствии NaКМЦ с концентрацией ($C_{NaKMЦ}=10^{-4}$ %) видно, что данная концентрация влияет не только на изменение структурно - механических констант и характеристик, это приводит к изменению структурно - механического типа системы. Но в отличие от системы КГ – NaКМЦ ($C_{NaKMЦ}=10^{-3}$ %) не соответствует общим требованиям свойств керамических масс, так как точки должны лежать наиболее ближе к вершинам треугольника γ'_2 .

В присутствии желатины при концентрациях 10^{-2} %, 10^{-3} % и 10^{-5} % суспензия переходит к пятому типу. В этих случаях слабо изменяются доли относительной

деформаций и структурно-механические свойства, а при концентрации 10^{-1} % суспензия переходит к первому типу. При концентрации 10^{-4} % суспензия переходит ко второму типу.

Мы предполагаем, что схема взаимодействия используемых ВРП с каолинитовыми частицами происходит по следующей схеме:

а) ПАА б) NaКМЦ **в) Ж**

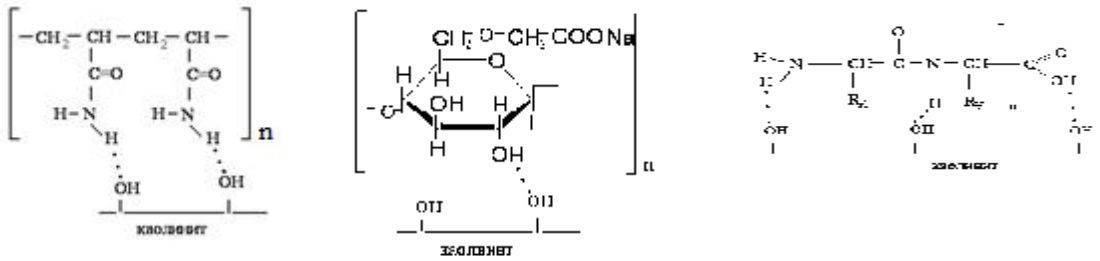


Рисунок 4. Возможные схемы взаимодействия каолинитовых частиц с молекулой ВРП

Известно, что макромолекулы ВРП при малых концентрациях способны адсорбироваться на нескольких частицах разбавленных гидродисперсий, образуя между ними полимерные мостики по флоккулирующему механизму ВРП. При сравнительно больших концентрациях макромолекулы ВРП способны образовать адсорбционные слои достаточной толщины вокруг каждой коллоидной частицы, обеспечивая их стабильность за счет возникновения т.н. структурно-механического фактора стабильности по Ребиндеру.

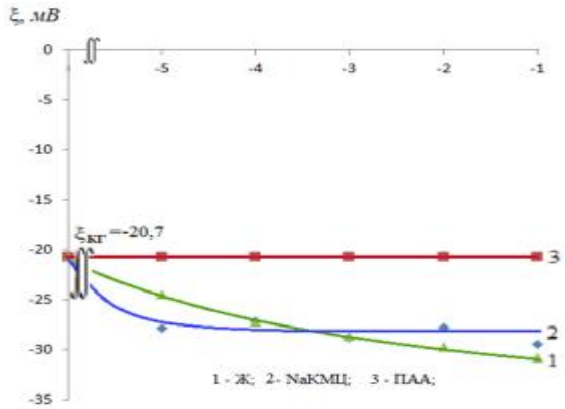


Рисунок 5. Зависимость электрокинетического потенциала частиц каолинитовой глины Коскудыкского каолинита от концентрации ВРП

Из рисунка 5 видно, что с изменением концентрации ВРП в интервале (10^{-5} ~10^{-1}%) изменяется заряд поверхности каолинитовых частиц. ξ-потенциал каолинитовых частиц был равен 20,7 мВ. Так, с увеличением концентрации желатинаравномерно увеличивается отрицательный заряд поверхности каолинитовых частиц (1 кривая, рисунок 5). Так, как структурирование каолинитовой пасты в присутствии желатины проводилось в обычных условиях, рабочий pH раствора желатина был равен около 5,5. Имея в виду, что изоэлектрическая точка желатины равна 4,9, в нейтральной средезнакдиссоцированной желатины смещен в сторону отрицательных электрокинетических эффектов. В результате физической адсорбции отрицательно заряженных клубков желатины параллельно повышается интенсивность отрицательности каолинитовых частиц. По нашим предположениям, природа установленных связей образована с помощью вандерваальсовых сил притяжения, либо водородных связей, и коллоидные частицы вместе с адсорбированной желатиной не смотря на то, что

имеют одноименные заряды, производят попарное движение в строну анода. В случае, когда натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы адсорбирована на поверхности каолинитовых частиц, также интенсивно увеличивается отрицательный заряд, и после этого, становится постоянным (2 кривая, рисунок 5). По-видимому, такое изменение вызвано с переполнением на поверхности каолинитовых частиц молекул натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы вследствие адсорбции. Полиакриламид адсорбируясь на поверхности каолинитовых частиц, не изменяет заряд поверхности (3 кривая, рисунок 8) и это связано с тем, что в данном случае выбранный полиакриламид не гидролизован и не имеет собственного заряда. Полученные данные рисунка 8 показывает наши предположения, что адсорбционные взаимодействия происходит за счет водородных связей.

Таким образом, водорастворимые полимеры, а именно полиакриламид, натриевая соль карбоксиметицеллюлозы и желатин адсорбируясь, изменяет толщину гидратных пленок, характер контактов и преобразуя кристаллическую структуру глинистых минералов. Преобразование кристаллической структуры минерала в свою очередь приводит к изменению как дисперсности частиц и толщины гидратных пленок, так и типов контактов и их пространственного размещения. Таким способом, изменяя характер структурообразования, открывается возможность управления и регулирования деформационными свойствами керамических паст. По итогам данного исследования определено, что ВРП большинстве случаев сильно повышает период релаксации и эластичность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артыкова Д. М-К. Структурообразование в гидросуспензииКоскудыкской каолинитовой глины в присутствии водорастворимых полимеров и ПАВ: автореф. … канд. хим. наук:. 02.00.11. – Алматы, 2010. – 18 с.
2. Артыкова Д.М-К., Мусабеков К.Б. Структурообразование в суспензии каолинитовой глины Коскудыкского месторождения. //Вестник КазНУ. Сер.хим. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 197-202.
3. Герасимова М.И. Почвенный справочник. – Смоленск, 2000. – 285 с.
4. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. – Киев: Вища школа, 1977. – Т 1. – 268 с.
5. Ничипоренко С.Н. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. – Киев: Наукова думка, 1968. -147 с.
6. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики (практикум). – Киев: Вища школа, 1977. – Ч. 3. – 141 с.

УМС – ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Бейсембаева Л.К., Джакупова Ж.Е.,Сыдыкбаева С.А.,Шенебекова Г.С.

Каз НУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Создание новых углеродных наноструктурных сорбентов с заданными свойствами является актуальной задачей. Своевременной проблемой остается создание материалов с заданными структурными и химическими свойствами. Это относится к углеродсодержащим сорбентам – активным альтернативным углям, поскольку их использование выдвигает все более жесткие требования к их прочностным и структурным характеристикам. Определение активных центров в сорбентах, понимание механизмов, по которым формируются угольно-минеральные сорбенты (УМС), позволяют сделать процесс их синтеза управляемым, и таким образом, обеспечивающим получение углеродсодержащих сорбентов с заданными свойствами (1-3).

Традиционно в практике водоочистки используют дорогостоящие активированные угли различных типов. Однако в последние годы исследуется также воз-

можность применения для водоочистки нетрадиционные, доступные и дешевые минерально-угольные сорбенты (4-5). Для угольно-минеральных сорбентов характерна развитая удельная поверхность, высокая поглотительная способность к растворенным в воде неорганическим ионам. Кроме того, сорбционные свойства угольно-минеральных сорбентов могут быть улучшены путем науглероживания их поверхности.

Необходимость в дешевых сорбентах, соответствующих требованиям ряда производств, обладающих хорошей сорбционной емкостью, термостойкостью, регулируемыми размерами структурами пор и т.д. приводит к разработке новых способов получения сорбентов. Под руководством Мансуровой Р.М. (6-7) в институте «Проблем горения» изучены процессы науглероживания глин из различных регионов Казахстана. Процесс науглероживания глины проводился при варьировании различных технологических параметров; температуры, скорости подачи газа, времени процесса.

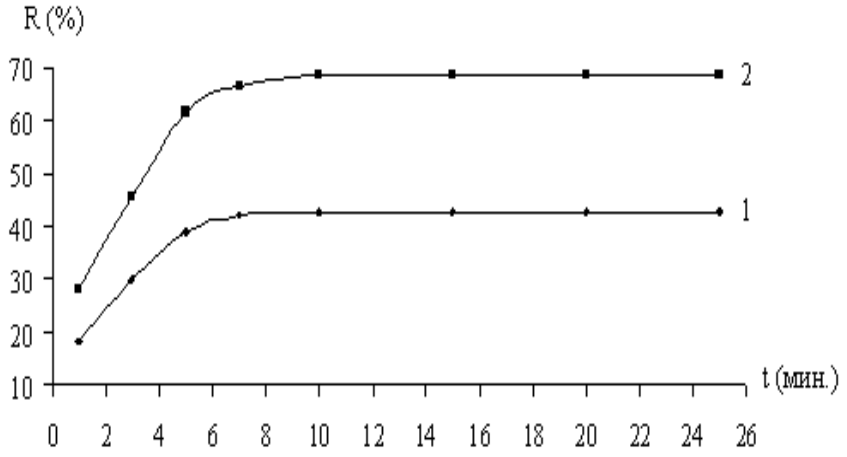
Полученные таким образом, угольно-минеральные сорбенты (УМС) показали высокую эффективность при сорбции из водных растворов тяжелых металлов: никеля, кобальта, кадмия, меди, свинца.

Для очистки природной борсодержащей воды угольно-минеральные сорбенты (УМС) применяются впервые. Для изучения процесса сорбции бора использован угольно-минеральный сорбент: УМС, карбонизированный на основе глины при 700ºС и 800ºС.

Модифицируя поверхность глины каталитическим углеродом, образованным в режиме пиролиза пропанобутановой смеси повысили физико-химические параметры сорбентов. Синтезированные дешевые углеродсодержащие композиции сочетают основные достоинства минеральных сорбентов и активных углей: высокую механическую прочность, гидрофобность, развитую систему пор и высокую удельную адсорбционную поверхность.

В ходе работы, были изучены сорбционные свойства УМС в зависимости от следующих параметров: время установления равновесия; соотношение фаз Т:Ж; концентрации борной кислоты и количества контактов фаз.

Проведенные исследования по установлению времени равновесия показали, что равновесие в изучаемых системах достигается в течение 10 минут (рисунок 1, таблица 1), далее все исследования проводились при перемешивании исследуемых образцов в течение 10 минут.



1 – УМС-1; 2 – УМС-2

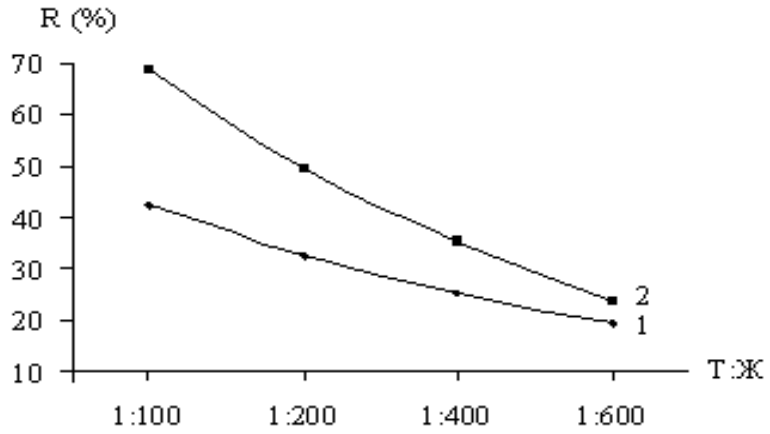
Рисунок 1. Зависимость степени извлечения борной кислоты от времени контакта фаз

Таблица 1. Установление сорбционного равновесия в системах борная кислота–вода–УМС

Сорбент	Исх.конц. борной кислоты, мг/дм^3	Равн. конц. борной кислоты, мг/дм^3	Время перемеши-вания, мин.	R, вес %	СОЕ, мг/г
1	2	3	4	5	6
УМС-1	1,43	1,17	1	18,18	0,03
		1,05	3	26,57	0,04
		0,84	5	41,26	0,05
		0,83	7	41,96	0,06
		0,82	10	42,66	0,06
		0,82	15	42,66	0,06
		0,82	20	42,66	0,06
		0,82	25	42,66	0,06
УМС-2	1,43	1,03	1	27,97	0,04
		0,78	3	45,45	0,07
		0,52	5	63,64	0,09
		0,49	7	65,73	0,09
		0,45	10	68,53	0,1
		0,45	15	68,53	0,1
		0,45	20	68,53	0,1
		0,45	25	68,53	0,1

Далее были установлены оптимальные параметры соотношения фаз Т:Ж для сорбции борной кислоты угольно - минеральным сорбентом УМС (таблица 2). Соотношение фаз составляли 1:100; 1:200; 1:400; 1:600. Концентрация борной кислоты 1,43 мг/дм^3.

Из рисунка 2 видно, что при соотношении фаз 1:100 степень извлечения борной кислоты УМС-1 и УМС-2 составляет 42,2% и 68,3%. С увеличением водной фазы степень извлечения борной кислоты уменьшается. При соотношении фаз Т:Ж 1:200 степень извлечения составляет 32,6% и 49,3%, при соотношении фаз 1:400 равняется 25,1% и 35,2%. При соотношении 1:600 – 19,3% и 23,7% соответственно. Поэтому оптимальным взяли соотношение фаз Т:Ж 1:100.



1 – УМС-1; 2 – УМС-2

Рисунок 2. Зависимость степени извлечения (R, %) от соотношения фаз Т:Ж

Таблица 2. Экспериментальные данные извлечения борной кислоты от соотношения фаз Т: Ж

Сорбент	Соотношение фаз Т:Ж	Исх. конц. борной кислоты, мг/дм^3	Равн. конц. борной кислоты, мг/дм^3	R,%	СОЕ мг/г
УМС-1	1:100	1,43	0,82	42,25	0,06
	1:200	1,43	0,96	32,68	0,09
	1:400	1,43	1,07	25,10	0,14
	1:600	1,43	1,15	19,35	0,16
УМС-2	1:100	1,43	0,45	68,34	0,10
	1:200	1,43	0,72	49,30	0,14
	1:400	1,43	0,92	35,24	0,20
	1:600	1,43	1,09	23,73	0,20

В следующей таблице 3 приведены результаты по извлечению бора из борсодержащей воды при соотношении фаз Т:Ж = 1:100, исследуемыми УМС, концентрация борной кислоты в анализируемом растворе равнялась 2,35 мг/дм^3.

Таблица 3. Экспериментальные данные извлечения борной кислоты из минерализованной воды, содержащей 2,35 мг/дм^3 H_3BO_3

Сорбент	Исх.конц. борной кислоты, мг/дм^3	Равн. конц. борной кислоты, мг/дм^3	R, %	СОЕ, мг/г
УМС-1	2,35	1,74	25,96	0,06
УМС-2	2,35	1,23	47,66	0,11

Как видно из данных таблицы 3, степень извлечения борной кислоты исследуемыми УМС не высока и колеблется в пределах 25,96-47,66%.

В следующих сериях опытов исследуемые УМС использовались для извлечения борной кислоты из водных растворов с меньшим содержанием бора, т.е. из питьевой воды, в которой содержание борной кислоты составляет всего лишь 1,43 мг/дм^3. Хотя такое содержание превышает ПДК по бору в 1,5-2 раза. Экспериментальные данные приведены в таблице 4.

Из полученных данных видно, что из двух карбонизированных угольно - минеральных сорбентов наиболее сорбционными свойствами обладает УМС-2. За однократную обработку степень извлечения бора составляет 68,53%. После очистки в питьевой воде содержание бора составляет 0,45 мг/дм^3, что соответствует нормам ПДК.

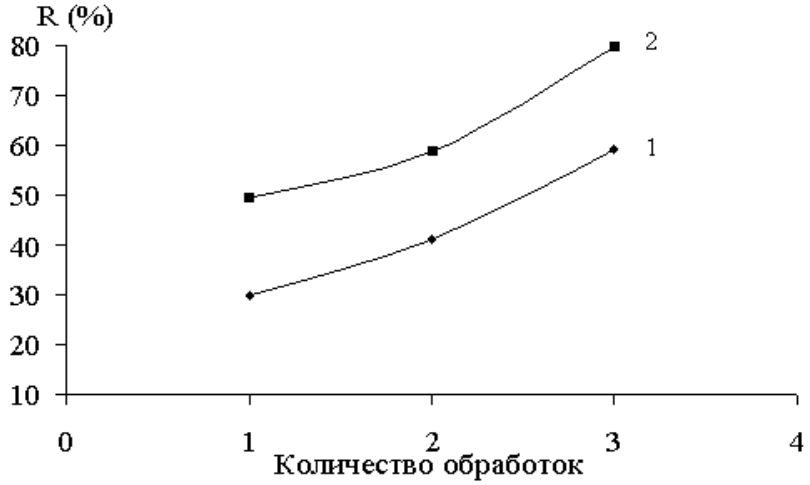
Таблица 4. Экспериментальные данные извлечения борной кислоты при соотношении фаз 1:100 из минерализованной воды, содержащей 1,43 мг/л H_3BO_3

Сорбент	Исх. конц. борной кислоты, мг/дм^3	Равн. конц. борной кислоты, мг/дм^3	R, %	СОЕ, мг/г
УМС-1	1,43	0,81	43,36	0,06
УМС-2	1,43	0,45	68,53	0,1

В следующих сериях опытов исследована сорбция борной кислоты УМС с модифицирующими добавками, в качестве которых использован диметилформамид (ДМФА) (рис. 3).

Сорбцию проводили при соотношении фаз 1:100, концентрации борной кислоты 2,35 мг/дм^3, pH 7,4, при комнатной температуре и продолжительности сорбции 10 минут (таблица 5).

Отметим, что предварительно были поставлены опыты по оптимизации процесса извлечения бора смесью УМС-ДМФА. Показано, что наиболее эффективным является сорбент состава УМС-ДМФА равное 1:0,5 (соотношение в масс. %).



1 –УМС-1 – ДМФА; 2 –УМС-2 – ДМФА

Рис. 3. Зависимость степени извлечения борной кислоты от количества обработок

Таблица 5. Извлечение борной кислоты угольно-минеральным сорбентом модифицированным диметилформамидом

Сорбент	Исх. конц. борной кислоты, мг/дм^3	Количество обработок	Равновес. конц. борной кислоты, мг/дм^3	Степень извл. B_2O_3, вес. %	СОЕ мг/г
УМС-1-ДМФА	2,35	I	1,65	29,79	0,07
		II	1,38	41,28	0,10
		III	0,96	59,24	0,14
УМС-2-ДМФА	2,35	I	1,19	49,36	0,12
		II	0,97	58,72	0,14
		III	0,48	79,57	0,19

Как видно из представленных данных, сорбент УМС-2-ДМФА проявляет достаточно высокую селективность по отношению к бору. За трехкратную обработку борсодержащей воды указанным сорбентом в твердую фазу переходит почти 79,5% бора. Причем, как показали результаты проведенных исследований, синтезированный сорбент УМС-ДМФА наиболее эффективно следует использовать для извлечения борной кислоты из относительно разбавленных растворов. После сорбционной очистки содержание бора в водной фазе уменьшается до 0,48 мг/дм^3, что соответствует нормам ПДК по бору.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tanasheva M.R., Omarov T.T., Berzhanov D.S., Voronina L.V., Uskombaeva S.A., Azimbaeva G.E., Shagimbaev S. The problems of receiving new advanced inorganic materials on basis of chromium production // London. IEX, 96. – 1996, July –14-15, – P. 68.
2. Tanasheva M.R., Omarov T.T., Sergeeva I.V., Uskombaeva S.A., Azimbaeva G.E. Ion-exchange extraction of valuable components out of waste waters // London. IEX, 96. – 1996, July –14-15. – P. 67.
3. Танашева М.Р., Торегожина Ж.Р., Бейсембаева Л.К., Омаров А.Т. Химико-экологические и эколого-экономические проблемы чистки промышленных сточных вод от бора // Наука и техника Казахстана. – 2002. – № 1. – С. 95-96.
4. Васильев Д.Г., Сыдыков М.Х., Жылыбаева Н.К., Тажкенова Г.К. Новые углеродсодержащие сорбенты для поглощения ионов тяжелых металлов // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2001. – № 2 (22). – С. 319-320.
5. Жылыбаева Н.К., Уалиева П.С., Зашква-

рова О.В., Рябикин Ю.А., Мансурова Р.М. Структурно-сорбционные свойства карбонизированных сорбентов // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2001. – № 4 (24). – С. 17-22.
6. Мансурова Р.М. Углеродсодержащие композиции // Химия и химическая технология. Современные проблемы. – Алматы, 2000. – С. 152-176.
7. Абишева А.К., Ахметова Ж.Т., Жылыбаева Н.К. Карбонизированные сорбенты на основе скорлупы грецких орехов и виноградных косточек // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2000. – № 3 (20). – С. 87-95.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ СОЗДАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРИСАДОК НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ

Джакупова Ж.Е., Рыстина Д.К., Сулейменова А.
ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

Рациональное использование нефти – одного из главных богатств Республики Казахстан – невозможно без применения современных ресурсосберегающих методов и способов переработки, приводящих к снижению энергозатрат и экономии расходных материалов. Количественный и качественный рост производства моторных топлив требует улучшения показателей моторных топлив и актуальным является применение облагораживающих присадок, улучшающих эксплуатационные свойства.

Современные топлива и смазочные масла, выпускаемые нефтеперерабатывающими заводами, в ряде случаев не соответствуют жёстким условиям эксплуатации. Соответственно, ухудшение таких свойств, как подвижность и вязкость вызывает необходимость разработки присадок с улучшенными свойствами (1, с. 37).

В настоящее время, одним из наиболее экономически эффективных и экологически безопасных способов улучшения реологических свойств нефтей является использование ингибиторных присадок. В основном, это нефтерастворимые синтетические полимеры, которые при введении в небольших количествах в нефть с повышенным содержанием парафина способны существенно изменять ее реологические свойства, это температуру застывания, вязкость и напряжение сдвига, а также предотвращать отложения парафина (2, с. 79; 3, с. 123).

Улучшение реологических свойств нефти под влиянием присадок позволит решить практические задачи и улучшить физико-химические свойства, эксплуатационные характеристики и механические показатели на всем пути движения нефтяной продукции от забоя скважины до нефтеперерабатывающих заводов, при этом и в сложных природно-климатических условиях.

В целях усовершенствования способов получения присадок с улучшенными характеристиками на основе нативных нефтей и синтетических присадок было проведено комплексное исследование шести образцов моторного топлива и одного образца сырой нефти, содержащих в своем составе парафин и серу. Содержание парафина составляет 10%, что позволяет отнести сырую нефть и нефтепримеси месторождения Кенкияк и моторное топливо к среднепарафинистым. Известно, что парафин популярен своей повышенной температурой застывания, это обусловливает ухудшенные низкотемпературные свойства (подвижность, текучесть и др.) нефти и моторного топлива.

Установлены основные физико-химические показатели сырой нефти и моторного топлива до и после добавления депрессорных присадок (таблица 1, таблица 2).

Применение в качестве депрессорных присадок нефтерастворимых соединений - 2-окси-5-алкилбензиламина, 1-R-2-окси-4-аминоциклобутана позволило наблюдать воздействие на изменение показателей. Так, при добавлении в малых дозах этих растворителей достигается существенное снижение температуры застывания

и улучшение текучести при низких температурах. Для расширения возможного влияния этих соединений в нефтяной системе также было определено изменение температуры вспышки бензинов (таблица 3).

Таблица 1. Физико-химические свойства сырой нефти нефтегазоконденсатного месторождения Кенкияк

Определяемая характеристика	Полученные данные
Плотность, г \см³	0,9158
Вязкость при 20 ℃, мм² /с	95,5
Механические примеси, %	0,66
Содержание воды, %	0,4
Парафин,%	10,11
Асфальтены, %	3,1
Смолы селикогелевые, %	9,5

Это, по-видимому, связано с тем, что парафин адсорбируется депрессатором, и таким образом ослабляются силы молекулярного взаимодействия между кристаллами парафина, в результате чего депрессатор препятствует увеличению их размеров и предотвращает застывание нефтепродуктов, что позволяет обеспечить рациональное использование нефтяных ресурсов и комплексное улучшение низкотемпературных свойств различных нефтей и нефтепродуктов.

Таблица 2. Температура замерзания нефти и бензина

Название	Т до добавления депрессорной присадки, ℃	Т после добавления депрессорной присадки, ℃ (1-R-2-окси-4-аминоциклобутан)	Т после добавления депрессорной присадки ℃, (2-окси-5-алкилбензиламин)
Сырая нефть	- 3,5	- 10	- 8,5
Лукойл	- 9	- 20	- 19
КазМунайГаз	- 10	- 22	- 20
Helios	- 15	- 27	- 25
Номад (л)	- 15	- 26	- 25
Номад (з)	- 35	- 45	- 43
Sinooil	- 9	- 20	- 19

Таблица 3. Температура вспышки бензинов АЗС «КазМунайГаз»

Название образцов	Т до добавления депрессорной присадки,	Т после добавления депрессорной присадки, ℃ (1-R-2-окси-4-аминоциклобутан)	Т после добавления депрессорной присадки ℃, (2-окси-5-алкилбензиламин)
Аи- 95	29,1	30,8	29,3
Аи- 93	28,0	30,1	28
Аи- 92	27,7	28,9	26
Аи- 80	25,2	27	26

Систематический анализ использования добавок и присадок на стадии подготовки, сбора, транспорта нефтегазоконденсатной смеси выявил необходимость исследования процесса образования парафиногидратных отложений и нефтяных эмульсий. Применяемые для их устранения методы, как промывка горячей нефтью, химическими реагентами не решают проблему полностью, кроме того, дорогостоя-

щие и загрязняют окружающую среду (4, с. 23). Поэтому целесообразность и перспективность использования товарной Кенкиякской нефти в роли химического реагента из местного сырья теоретически обосновано.

Учитывая, особенности сырья использовалась амбарная нефть, подогретая до 120ºС. В качестве депрессорных присадок можно использовать ее при добыче, сборе нефти и газа. Установлена рекомендуемая доза с расходом в пределах 150-300 г⁄т. Дальнейшее увеличение концентрации повышает кинетическую вязкость, так как Кенкиякская нефть высоковязкая и может воздействовать в роли загустителя (5, с. 17) Определена ориентировочная плотность нефти с растворенным в ней газом по формуле:

$$\rho=\frac{\rho_н-\rho_г\,Г}{в}$$

где в - объемный коэффициент нефти;

$\rho_н$, $\rho_г$ – плотность сепарированной нефти и плотность газа, кг⁄м^3;

Г- растворенный в нефти газ, м ^{3}/м ^{3}.

Согласно расчетам по формуле подтверждается заключение, что с увеличением количества растворенного газа в нефти плотность ее уменьшается, соответственно уменьшается и динамическая вязкость. Динамическая вязкость определяется по формуле:

$\mu=\nu\cdot\rho$

ν – кинематическая вязкость;

ρ – плотность.

Из формулы ($\mu=\nu\cdot\rho$) видно, что динамическая вязкость прямо зависит от плотности жидкости.

При данных ρн- 920 кг⁄ м^3, ρг-1,245 кг⁄м^3, Г- 3 мг⁄м^3, в-1,02:

$$\rho=\frac{920-1{,}245\cdot3}{1{,}02}=898{,}3\ \text{кг⁄м}^3.$$

Следовательно, плотность уменьшилась в 920/ 898, 3 = 1,024 раза, т.е. 1, 55%.

В зависимости от условий сбора и подготовки нефти, показатели изменяются в сторону снижения образования парафиногидратных отложений, стойких пен и эмульсий. Теоретически по всем параметрам исследованная нефть подходит для применения ее в роли депрессорной присадки на нефтяной основе. Основные компоненты депрессорных присадок – асфальтосмолистые вещества, при этом больше смолистых, масла, сложные нафтеновые кислоты, снижающие вероятность образования в системах добычи, подготовки нефти и газа парафиногидратных отложений своей способностью обволакивать центры кристаллизации и образования мелких частиц, не влияющие на подвижность, деэмульгаторы - все компоненты содержатся в товарной Кенкиякской нефти, которая рекомендуется для применения в качестве нефтяной присадки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкатова С.Т., Винокуров В.А., Вишнякова Т.П. Физико-химические основы улучшения качества нефтей и нефтепродуктов с помощью полимерных присадок-М., ГАНГ, 1997, 84 с.
2. Гнатченко И.И. и др. Г56 Автомобильные масла, смазки, присадки: Справочное пособие.— М.: ООО «Издательство АСТ». - СПб.: ООО «Издательство «Полигон», 2000.— 360 е.: ил.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
4. Батманов К.Б. Применение химических реагентов в нефтедобыче. – Нефть и газ, 2005, № 5, 28 с.
5. Утонченная технологическая схема разработки месторождения Кенкияк с применением теплоносителя. ВНИИ нефть, НИПИ Термнефть: Краснодар - Москва, 1983.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,5-ДИМЕТИЛ-4-ОКСОПИПЕРИДИЛ-1-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Дюсебаева М.А., Ахмедова Ш.С.
Каз НУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Химия азотистых гетероциклов относится к одному из обширных разделов органической химии. Для азотистых гетероциклов – пиридина, пиразолина, оксазолина, триазола, их производных характерна высокая реакционная способность, биологическая активность при сравнительно низкой токсичности, а также возможность проведения функциональной трансформации с получением аналогов биологически активных природных соединений.

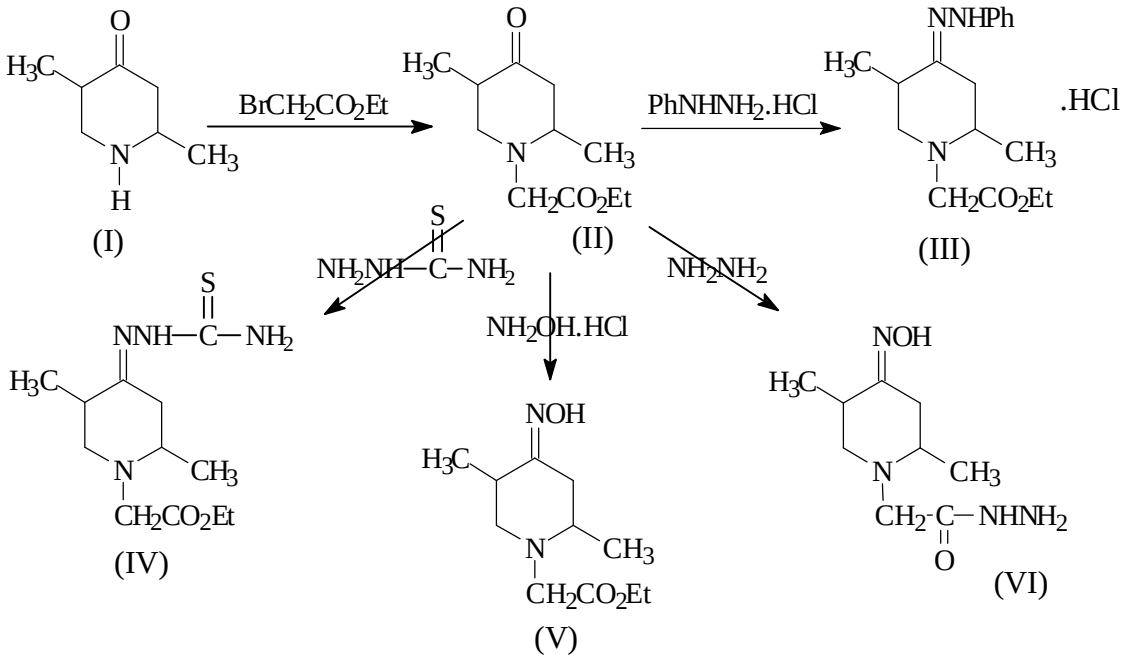
Среди разрабатываемых во всем мире направлений по изысканию новых лекарственных средств производным азотистых гетероциклов, и, прежде всего пиперидина, уделяется наибольшее внимание: синтезируются новые замещенные пиперидины, изучается реакционная способность, стереохимия, устанавливается взаимосвязь между тонкой химической структурой и фармакологической активностью.

В качестве исходного синтона для синтеза потенциально биологически активных веществ был синтезирован этиловый эфир 2,5-диметил-4-оксопиперидил - 1-уксусной кислоты (II) в результате взаимодействия этилового эфира бромуксусной кислоты с 2,5-диметилпиперидин - 4-оном (I) в среде безводного ацетона в присутствии поташа при температуре 55-60^{0}С.

Этиловый эфир 2,5-диметил-4-оксопиперидил-1-уксусной кислоты (II) жидкий продукт с т. кип. 139-140 ^{o}С/10 мм.рт.ст., n_D^{20} 1.4656. Выход продукта составляет 83.6%. Структура соединения (II) доказана по данным ИК- спектроскопии и элементного анализа.

В ИК-спектресоединения (II) отсутствует полоса поглощения NHгруппы. Полосы поглощения валентных колебаний ассоциированной C=O связи эфирной группы при 1725 см$^{-1}$, C=O гетерокальца при 1700 см$^{-1}$ и C-O-C группы при 1030-1100 см$^{-1}$.

Один из наиболее распространенных методов синтеза производных оксимов и гидразонов является конденсация альдегидов и кетонов с гидроксиламином или производными гидразина, соответственно.



Нами проведена конденсация этилового эфира 2,5-диметил-4-оксопиперидил-1-уксусной кислоты (II) с солянокислом фенилгидразином при нагревании реагентов в этаноле в присутствии пиперидина в течение 2 часов.

Продукт реакции идентифицирован по данным ИК- спектроскопии и элементного анализа как гидрохлорид этилового эфира 2,5-диметил-4-фенилгидразон-пиперидил-1-уксусной кислоты (III).

В ИК-спектре гидрохлорида (III) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний NH группы в области 3310 $см^{-1}$, полосы соли в области 2350-2470 $см^{-1}$, C=O группы сложного эфира в области 1740 $см^{-1}$, C=N группы в области 1620 $см^{-1}$ и C-O-C группы в области 1020-1110 $см^{-1}$. Группа характеристических полос в области 1440-1550 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям ароматического кольца.

Важной группой химических соединений, являющихся перспективными в поиске новых противотуберкулезных препаратов, являются тиосемикарбазоны. К настоящему времени исследовано большое количество производных тиосемикарбазона, и ряд тиосемикарбазонов стал использоваться как эффективные туберкулостатики [1, с. 129; 2, с. 255].

Конденсациюэтилового эфира 2,5-диметил-4-оксопиперидил-1-уксусной кислоты (II) с тиосемикарбазидом проводили при нагревании реагентов в этаноле при 80 ^oC в течение 4 часов.

Продукт реакции также идентифицирован по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа как этиловый эфир 2,5-диметил-4-тиосемикарбазон-пиперидил-1-уксусной кислоты (IV).

В ИК-спектре соединения (IV) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний NH_2 группы в области 3220-3430 $см^{-1}$, NH группы в области 3150 $см^{-1}$, C=O группы сложного эфира в области 1710 $см^{-1}$, C=N группы в области 1595 $см^{-1}$, C=S связи в области 1280 $см^{-1}$ и C-O-C группы в области 1010-1090 $см^{-1}$.

Для синтеза оксимов используется наиболее распространенный метод - конденсация кетонов с различными солями гидроксиламина в водно-спиртовой, спиртовой среде, в присутствии карбоната натрия и пиридина. Установлено, что наилучший выход продукта оксимирования наблюдается при действии солянокислого гидроксиламина и пиридина в спиртовой среде.

Нами, при конденсации этилового эфира 2,5 – диметил - 4-оксопиперидил - 1-уксусной кислоты (II) с солянокислом гидроксиламином в присутствии пиридина в этаноле образуется этиловый эфир 2,5 – диметил – 4 – оксимино – пиперидил – 1 - уксусной кислоты (V) с т.пл. 64-65 ^oC.

Для установления строения соединения (V) были использованы методы ИК-, ПМР- спектроскопии.

В ИК-спектре соединения (V) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний OH в области 3250 $см^{-1}$, C=O группы сложного эфира в области 1725 $см^{-1}$ и C-O-C группы в области 1030-1095 $см^{-1}$.

В ПМР-спектре соединения (V) в хлороформе интерпретированы сигналы 2-CH_3-группы в виде дуплета с химическим сдвигом 1.10 м.д. и 5-CH_3-группы дуплет с химическим сдвигом 1.00 м.д. В области сильного поля резонирует протон CH_3 этиловой группы с химическим сдвигом 1.19-1.26 м.д. Сигнал протона метильной группы представляет собой триплет. Два мультиплета при 1.7 и 2.9 м.д. соответствуют протонам при C_3 с аксиальной и экваториальной ориентацией относительно плоскости пиперидинового цикла. Два дуплета дуплетов при 2.35 и 3.15 м.д. относятся к протонам с аналогичным расположением при C_6. Сигналы 2H и 5H представлены мультиплетами с химическими сдвигами 2.75 и 2.50 м.д. соответственно. В области слабого поля находятся сигналы протонов O-CH_2 и N-CH_2. Сигнал протонов N-CH_2 представляет собой синглет с химическим сдвигом 3.39 м.д. Квартет при 4.11 м.д. относится к протонам O-CH_2.Самым слабопольным является сигнал гидроксильного протона оксимной группы - синглет с химическим сдвигом 9.58 м.д.

Как известно, гидразиды карбоновых кислот легко образуются при взаимодействии сложных эфиров с гидразинами в определенных условиях.

При взаимодействии этилового эфира 2,5-диметил-4-оксимино-пиперидил-1-уксусной кислоты (V) с гидразингидратом

в этаноле образуется кристаллический продукт с т.пл. 151-152°С.

Продукт реакции идентифицирован по данным ПМР-, ИК- спектроскопии и элементного анализа какгидразид 2,5-диметил-4-оксиминопиперидил-1-уксусной кислоты (VI).

В ИК-спектре соединения (VI) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний ОН в области 3470 $см^{-1}$, NH_2 группы в области 3310-3260 $см^{-1}$, NH группы в области 3210 $см^{-1}$ и С=О гидразида в области 1660 $см^{-1}$ и С=N группы в области 1620 $см^{-1}$.

В ПМР- спектре гидразида 2,5-диметил-4-оксиминопиперидил-1-уксусной кислоты (VI) в хлороформе интерпретированы сигналы 2-CH_3-группы в виде дуплета с химическим сдвигом 1.10 м.д. и 5-CH_3-группы дуплет с химическим сдвигом 0.9 м.д. Два мультиплета при 1.6 и 2.8 м.д. соответствуют протонам при C_3 с аксиальной и экваториальной ориентацией относительно плоскости пиперидинового цикла. Два дуплета дуплетов при 2.2 и 3.1 м.д. относятся к протонам с аналогичным расположением при C_6. Протоны 2Н и 5Н дают мультиплеты сложной структуры с химическим сдвигом 3.0 и 2.4 м.д. соответственно. Сигнал протонов N-CH_2 представляет собой синглет с химическим сдвигом 3.3 м.д. В области слабого поля находятся сигналы протонов $NHNH_2$. Сигналы NH и NH_2 групп представлены синглетами с химическими сдвигами 8.9 и 4.1 м.д. соответственно. Самым слабопольным является сигнал гидроксильного протона оксимной группы - синглет с химическим сдвигом 10.3 м.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюсебаева М.А., Калиджанова Г.Т., Ахмедова Ш.С. Синтез гидразидапиперидилуксусной кислоты и его производных // Вест. Нац. академии наук РК. Сер.хим. - 2005. - № 1. - С. 129-132.
2. Labanauskas L., Udrenaite E., Gaidelis P. synthesis of 5-(2,3- and 4-methoxyphenyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thuol derivatives exhibiting anti-inflammatory activity // II Farmaco. – 2004. – Vol. 59, № 4. – P. 255-259

АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ

Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н.
Каз НУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Введение

Уголь является сложнейшим органоминеральным образованием, которое обладает разнообразными свойствами. Это предопределяет возможность его использования практически во всех отраслях народного хозяйства. Известно, что существующие технологии по переработке углей (пиролиз, коксование, полукоксование, гидрогенизация) требуют больших энергетических затрат, характеризуются относительно невысокой производительностью и низкой степенью конверсии органического вещества. Это обуславливает поиск новых, высокоэффективных методов их переработки. В настоящее время все большее внимание уделяется комплексному использованию энергетического и химического потенциала углей.

Относительно новым эффективным методом переработки углей служит экстракция органическими растворителями. Процесс экстракции представляет собой растворение низкомолекулярных компонентов, расположенных в порах угольного вещества, и как наблюдаемое частичное разрушение донорно-акцепторных связей, существующих между макромолекулами органической массы угля (ОМУ), и внедрение на их место молекул растворителя, т.е. разрушение надмолекулярной структуры [1].

В качестве растворителей используют органические соединения различных классов – алифатические и ароматические углеводороды, спирты, гетероциклические

соединения. Исследователями отмечается, что фактором, определяющим выход экстракта из угля, является донорно - акцепторное взаимодействие между экстрагентом и экстрактом. Влияние основности экстрагента на выход экстракта подтверждено на примере ряда пиридиновых оснований в работе [2], где также указано на одновременное влияние пространственной конфигурации молекулы экстрагента, особенно экранирование атома азота.

На сегодняшний день изучена экстрация улей около 40 растворителями, однако количественного обобщения результатов не получено, и только сделан вывод о том, что выход экстракта в ряде случаев увеличивается с ростом температуры кипения экстрагента вследствие, вероятно, термического расщепления связей в структуре угля. Благоприятствует процессу экстракции также наличие в молекуле экстрагента аминогрупп, которые могут разрушать водородные связи в угле [3].

Целью настоящей работы является оценка возможности получения различных классов ценных химических продуктов из угля Ой-Карагайского месторождения методом экстракции органическими растворителями.

Эксперимент

Для экстракции применяли бурые угли Ой-Карагайского месторождения. По качественным показателям они относятся к гумусовым углям технологической группы 3Б и имеют следующие характеристики (масс. %): W^{daf} 7,8; A^{daf} 12,0; V^{daf} 35,0; C^{daf} 75,0; H^{daf} 5,2; O^{daf} 15,4; N^{daf} 0,7; S^{daf} 0,1.

Для увеличения реакционной способности при экстракционной переработке исходный уголь подвергали механической активации в лабораторной шаровой мельнице МЛ-1 в течение 15 минут. Процесс экстракции угля в течение 6-8 часов проводили в аппарате Сокслета, доводя растворитель до температуры кипения. В качестве растворителей были использованы гексан, гептан, бензол, толуол марки «х.ч.».

Определение углеводородного состава угольных экстрактов проводили с помощью метода газожидкостной хроматографии на приборе «Кристаллюкс-4000М» с детектором модели ПИД-ПФД при температуре детектора 250 ^{0}С и давлении капиллярной колонки 1,9 атм. ИК-спектры исходного и механоактивированного угля снимали на приборе Spektrum 65 фирмы «Perkin Elemer», в диапазоне 4000-450 $см^{-1}$, в таблетках из бромида калия. Соотношение угля и бромида калия 1:200.

Результаты и их обсуждение

Использование методов механической обработки углей является одной из стадий их подготовки к переработке. Механическая активация веществ происходит в процессах интенсивного диспергирования обрабатываемого материала. При этом наблюдается, как его диспергирование, так и накопление энергии активации. Процесс механической активации углей можно рассматривать как измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц и вскрытия недоступных ранее пор. Необходимо также учитывать, что при интенсивном механическом воздействии на угли наряду с диспергированием происходит их активация, сопровождающая значительными структурными изменениями ОМУ [4, 5]. Поэтому в работе нами была проведена предварительная механическая активация угля в шаровой мельнице.

Для выявления структурных изменений исходный и механически активированный угли были изучены методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах исходного и механоактивированного угля были идентифицированы полосы поглощения характерные валентным колебаниям аминов, ароматических углеводородов, ароматических и арилалкилных эфиров (таблица 1). По сравнению с исходным углем механически активированном угле увеличивалась интенсивность полос поглощения спиртовых гидроксилов. В процессе механической деструкции в алифатических соединениях С-С связи разрываются, образующиеся радикалы в ходе механической деструкции, окисляясь на воздухе, ведут к образованию спиртовых групп.

Таблица 1 – Характеристика ИК-спектров исходного и механически активированного угля (с. – сильные, ср. – средние, сл. – слабые полосы)

Природа колебаний	Тип соединений	Частота, $см^{-1}$	
		Исходный уголь	Механоактивированный уголь
$\nu_{он}$	Гидроксильные группы	3300 (с.)	3400 (с.)
$\nu_{сн}$	Метиленовые группы в бензольном кольце	2922 (ср.)	2922 (с.)
$\nu_{с=с}$	Двойные углеродные связи первичных амидов	1607 (ср.)	1610 (с.)
$\delta_{с-о}$	Первичные, вторичные спирты	1384 (ср.)	1382 (ср.)
$\nu_{сос}$	Ароматические и арилалкильные эфиры	1264 (ср.)	1274 (ср.)
$\nu_{с-о}$	Фенолы	1230-1140 (сл.)	1230-1140 (сл.)
$\nu_{с-о}$	Первичные спирты	1103-1036 (сл.)	1103-1036 (ср.)
$\nu_{нс-сн}$	Ненасыщенные соединения	450-920 (с.)	450-830 (сл.)

Углеводородный состав жидких продуктов, полученный при экстракции угля бензолом, изучался при помощи хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа (таблица 2). В результате исследования в бензольном экстракте обнаружены: ароматические углеводороды (35,8%), алканы (25,8%) и кислородсодержащие углеводороды (24,1%) .

В составе жидкого продукта, полученного при экстракции угля толуолом, в отличие от бензолного экстракта повышалось содержание ароматических углеводородов от 35,8 % до 80,9 %, а содержание кислородсодержащих углеводородов снижалось от 24,1 % до 7,0 % соответственно (таблица 2).

По результатам ХМС гексановый экстракт в основном содержит кислородсодержащие (51,9%) и парафиновые (44,7%) углеводороды, а гептановый экстракт состоит из парафиновых углеводородов (54,3%) (таблица 2).

Таблица 2 – Углеводородный состав продуктов экстракции угля, полученный при температурах кипения растворителей

Состав углеводородов	Содержание, %			
	Бензольный экстракт	Толуольный экстракт	Гексановый экстракт	Гептановый экстракт
Алканы	25,8	10,5	44,7	54,3
Ароматические углеводороды	35,8	80,9	2,1	14,0
Нафтены	-	0,2	1,3	-
Кислородсодержащие углеводороды	24,1	7,1	51,9	12,3
Полимеры	7,9	-	-	8,4

Полученный ИК-спектр гексанового экстракта приведен на рисунке.

В ИК-спектре гексанового экстракта отсутствие сильных полос поглощения (п.п.) в области 650-900 $см^{-1}$ определенно указывает на неароматическую природу компонентов экстракта, что подтверждается наличием сильных п.п. углеродного скелета для ароматических и гетероциклических соединений в области (1300-1600 $см^{-1}$), в которой проявляются сильные п.п., связанные с неплоскими деформационными колебаниями С-Н и деформационными колебаниями цикла. Интенсивные п.п. ν_{cs}

(CH_2) (2900 $см^{-1}$) и v_s (CH_2) (2850 $см^{-1}$) обусловлены присутствием нафтеновых шестичленных циклов, а так же алканов (2956, 2900, 2850, 1730, 1600, 1383, 1040 $см^{-1}$), причем длина цепи от C_{17} до C_{36}, так как п.п. (1040 $см^{-1}$) одиночная, узкая, достаточно интенсивная; наличие длинноцепных алканов $(CH_2)_n$ при n > 5 оценивается п.п. (965-1080 $см^{-1}$) и (2956, 2900, 2850, 1730, 1600, 1383, 1040 $см^{-1}$), а п.п. (1383 $см^{-1}$) указывает на преимущественное связывание CH_3-групп с неароматическими фрагментами; также обнаружены п.п кетоновых (1120, 1600, 1730 $см^{-1}$), карбоксильных (1600-1700, 2500-3000 $см^{-1}$), фенольных и спиртовых групп (3440, 3200-3400, 1100-1200, 1383, 1462 $см^{-1}$).

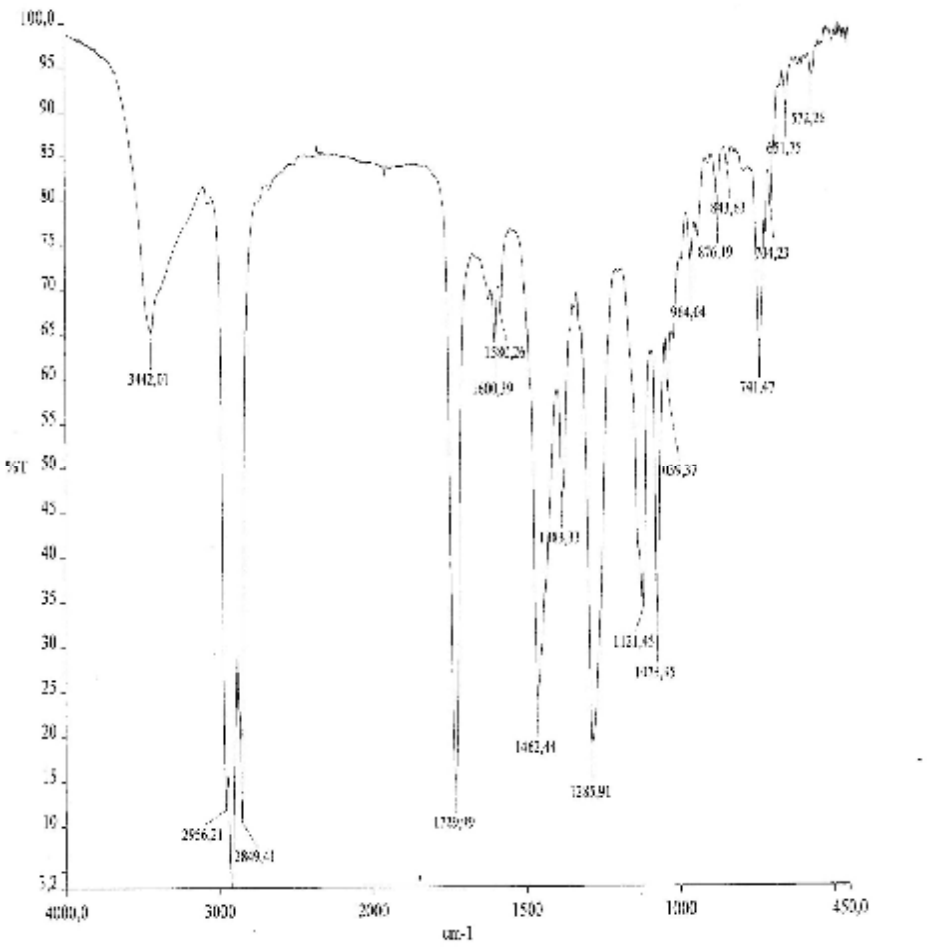


Рисунок – ИК-спектр гексанового экстракта

Заключение

Таким образом, экстракцией бурого угля Ой-Карагайского месторождения органическими растворителями нами были выделены жидкие продукты. Методами хромато-масс- и ИК-спектроскопией изучен вещественный состав для идентификации отдельных химических соединений. Установлено, что при экстракции угля бензолом выделяются как парафиновые, так и ароматические углеводороды. Экстракция толуолом приводит к повышению содержания ароматических углеводородов. Гексан преимущественно позволяет извлечь парафиновые и кислородсодержащие углеводороды. Гептановый экстракт в основном содержит парафиновые углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. - М.: МГУ. 2003. С. 359-374.

2. Макитра Р. Г., Брык Д. В. Влияние природы растворителей на набухание углей / ХТТ. 2010. № 3. С. 26-30.
3. Макитра Р.Г., Пристанский З.Е. Зависимость степени набухания углей от физико-химических свойств растворителей / ХТТ. 2001. № 5. С. 3.
4. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов ожижения бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. - № 7. - С. 203-217.
5. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. - М.: Недра. 1993.

ПРИЧИНЫ: САМОВОЗГОРАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Рахимжанов П.[1], Борцов В.Д.[2], Укалиева Ә.Ғ.[3], Кудербаев Б.[1]
[1] ВКГТУ им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан
[2] ВНИИцветмет, Усть-Каменогорск, Казахстан
[3] Медицинский университет им. Асфендиярова, Алматы, Казахстан

Одними из негативно влияющих факторов на безопасное проведение работ по освоению разведанных запасов сульфидных месторождений являются процессы самовозгорания руд. Несмотря на многолетние исследования этих процессов до сих пор до конца не выяснена природа этого явления и проблема предотвращения самовозгорания руд в процессе их добычи и переработки.

Все разработанные к настоящему времени способы определения потенциальной пожароопасности сульфидных руд по природе положенных в основу характеристик подразделяются на следующие группы:

• *Содержание сульфидной серы*. Этот параметр руд в инструкциях, утвержденных Госгортехнадзором СССР по предупреждению и тушению эндогенных пожаров на горнорудных предприятиях (1) и инструкциях Минцветмета СССР по предупреждению взрывов сульфидной пыли (2) указывает как один из основных обуславливающих самовозгорание сульфидных руд.

Однако, как показала практика, этот фактор работает далеко не всегда. Так, Р.Т. Исмаилов в (3) указывает: «Руды разных месторождений в зависимости от содержаний серы ведут себя по разному: у одних из них увеличение серы до 35 % приводит к повышению активности, а затем активность понижается; в других - при содержании серы от 38 до 40 % наблюдается понижение активности, которая при дальнейшем увеличении содержания серы повышается».

• *Минеральный состав.* Различными исследователями ведущая роль в возникновении процессов самовозгорания отводится таким минералам, как пирротин, мельниковит, пирит, сфалерит.

Так, Д.П. Храменко и В.А. Степанов (4) считают, что троилит, как легко окисляющийся моносульфид железа является основной причиной эндогенных пожаров медно-никелевых месторождений.

Главная роль пирротинов в процессах самовозгорания сульфидов отводится и В.Я. Манаковым. Он выделяет два класса руд по склонности к самовозгоранию:

- Активные - содержание от 30 % и выше гексагонального пирротина.

- Неактивные - пирротина нет или содержится его до 15 %.

М.Ф. Блюм считает, что «основным пожароопасным компонентом полиметаллических руд является серный колчедан, представленный легкоокисляющейся разновидностью дисульфидов железа - мельниковит-пиритом. Сфалерит и галенит на скорость окисления полиметаллических руд существенно не влияют» (5).

Проницаемость руд рассматривалась исследователями, как основной фактор, определяющий обводненность и доступ кислорода (Ахметжанов Т.К., Аддрахманов Ш.А., 1983).

Водонасыщенность - наиболее ин-

тенсивное окисление сульфидных руд по мнению некоторых исследователей (Исмаилов Р.Т.) происходит при весовой влажности 5-7% и заполнением порового (межкускового) пространства на 25-35%. При большой обводненности происходит водная изоляция областей окисления.

Многолетние исследования возгорания сульфидных руд в естественном залегании и отбитых горнорудных массах, выполненные специалистами ВНИИцветмета и ВКГТУ на ряде месторождений Рудного Алтая, в частности, на Николаевском медно-цинковом, показало, что ни один из перечисленных выше факторов не является определяющим в возникновении и протекании этого процесса.

В строении месторождения принимают участие две рудные залежи - Центральная и Западная, а также ряд мелких линз. Они залегают на экструзиве кварцевых риолитов и перекрываются толщей вулканогенных обломочных пород. На глубине 90 м обе залежи соединяются, образуя в разрезе чашеобразное тело.

Специфическая особенность месторождения - деление руд по степени раскристаллизации сульфидов на три горизонта: нижний - представлен кристаллическими, верхний - метаколлоидными, средний - переходными рудами.

Минеральный состав кристаллических руд: пирит, халькопирит, сфалерит, кварц, серицит, в незначительных количествах присутствуют марказит, галенит, блеклая руда.

Минеральный состав метаколлоидных руд: пирит, марказит, вюрцит, мельниковит, халькопирит, галенит, реже сфалерит, пирротины, блеклые руды.

Переходные руды имеют смешанный минеральный состав: пирит, марказит, сфалерит, вюрцит, халькопирит. Изредка в них отмечаются галенит и блеклые руды.

Как видно из перечня минерального состава, выделенные разновидности руд не значительно отличаются друг от друга. Тем не менее при вскрытии рудных залежей карьером периодически отмечалось самовозгорание метаколлоидных руд. Подобные явления во время вскрытия горными выработками кристаллических и переходных руд не наблюдались ни разу. Ниже приводятся сопоставления метаколлоидных и кристаллических руд по параметрам, которые традиционно выделяются, как определяющие процессы самовозгорания.

- Метаколлоидные руды по содержанию сульфидной серы уступают кристаллическим. В последних содержится 85-90 % серы, в первых (в областях самовозгорания) - 50-60%.

- Минеральный состав метаколлоидных руд в зонах самовозгорания не соответствует критическим концентрациям тех минеральных образований, которым отводится основная роль в возникновении эндогенных пожаров. В рудах, к которым приурочены очаги самовозгорания, пирротина либо совсем не содержится, либо его концентрация не превышает десятых долей процента. Практически отсутствуют мельниковиты и мельниковит-пириты. Пириты содержатся в количестве 30-35 %. По поводу пирита следует заметить, что в кристаллических рудах пирита содержится гораздо больше - до 60-90%, однако, они не возгораются. Характерным для участков самовозгорания является присутствие в 68-90% зерен сфалерита с эмульсионной вкрапленностью халькопирита. В кристаллических рудах сфалерит свободен от эмульсионной вкрапленности.

- По проницаемости и водонасыщенности метаколлоидные руды на вскрытых горизонтах также уступают кристаллическим. Последние, как правило, после вскрытия образуют на уступах и бортах карьера разрыхленную сыпучку. Однако, случаев возгорания её, даже после обильных, дождей, сменяющихся высокой температурой (30-35°С) не было.

Как видно из приведенной выше информации, базирование только на вещественных характеристиках сульфидных руд, далеко не всегда (пожалуй, в большинстве случаев) не дает представления о причинах самовозгорания сульфидных руд, а, следовательно, не может служить основой для разработки методик прогнозирования этих явлений и тем более разработки технологий борьбы с ними.

Во ВНИИ цветмете и ВКГТУ им. Д. Серикбаева были выполнены исследования, направленные на изучение причин самовозгорания сульфидных руд, базирую-

щееся на следующих принципах:

- Все природные тела, в том числе и геологические, представлены вещественной и энергетической составляющей, находящимися в тесной взаимосвязи и образующими своеобразную систему. Применительно к геологическим телам вещественная составляющая характеризуется такими параметрами как: химический, петрохимический, минералогический, гранулометрический составы и т.д. Энергетическая составляющая характеризуется физико-химическими свойствами элементов, минералов, руд, пород и генерируемыми ими физическими и геохимическими полями.

- В условиях стабильного не изменяющегося во времени и пространстве состояния окружающей среды, вещественная и энергетическая составляющие находятся в состоянии равновесия. В случае нарушения стабильности окружающей среды равновесие между этими двумя составляющими нарушается и возникают синергетические процессы, работа которых направлена к восстановлению их равновесия в новых условиях окружающей среды.

- Наиболее чувствительной к изменениям окружающей среды является энергетическая составляющая, под влиянием которой происходит преобразование вещественной составляющей, например, образование зоны окисленных руд при вскрытии колчеданно-полиметаллических месторождений эрозионным срезом.

Такая концепция позволила изучить самовозгорание сульфидов с оценкой роли как вещественных, так и энергетических факторов, с учетом малоизученного, но, надо полагать, широко распространенного в природе явления - явления самоорганизации (синергизма).

В результате исследований было установлено, что ведущую роль в формировании процессов самовозгорания сульфидов играют естественные электрические элементы. По своей природе они подразделяются на гальванические и термоэлектрические.

Гальванические элементы подразделяются на два типа: микрогальванические и макрогальванические. Изучение таких естественных гальванических элементов и их работа при протекании окислительно-восстановительных реакций в сульфидных рудных телах в достаточно полной мере было выполнено Г.В. Свешниковым (1961 1964, 1967), А.С. Семеновым (1980), Ю.С. Рыссом (1963, 1966, 197К 1983), Д.В. Вороним (1971), Matsubara (1930), Soto M.(1960), Takubo S. (1954).

1) Микрогальванические элементы, сформированные сростками минералов с отличными электродными потенциалами. В рудах Николаевского месторождения микрогальванические элементы представлены: сростками халькопирита с электронной проводимостью с пиритом с дырочной проводимостью, сростками халькопирита со сфалеритом, эмульсионной вкрапленностью халькопирита в сфалерите, сростками галенита с пиритом с дырочной проводимостью, сростками пиритов с дырочной и электронной проводимостью.

2) Макрогальванические элементы обусловлены различием в электродных потенциалах для участков рудного тела, находящихся в различных зонах концентрации кислорода, а также отличающиеся pH водных растворов. Длительность существования таких гальванических элементов определяется непрерывным поступлением потенциалообразующих компонентов к реакционно-активным поверхностям и отводом продуктов реакций от них в окружающую среду. Для естественных гальванических элементов присущи катодная и анодная окислительно-восстановительная реакция, вырабатывающие электрическую энергию, протекания электрического тока внутри образующих их сростков и в окружающей среде. Электрическая энергия расходуется на вещественные превращения на границах гальванических элементов, а также на физические проявления в виде переноса, веществ и нагревания руд и пород.

Термоэлектрические естественные элементы формируются пространственным обособлением находящихся в контакте сульфидов-полупроводников с резкоразличными термоэлектрическими свойствами, характеризующимися термо-ЭДС (минералы) и эффектом Зеебека (минеральные скопления). Исследованиями ученых ВКГТУ и ВНИИцветмета установлено, что эти характеристики у различных минералов и руд полиметаллических месторождений

колеблются в широких пределах. По особенностям строения, вещественному составу и иерархической позиции в пределах рудных тел термоэлектрические элементы подразделяются на следующие типы:

1. Микротермоэлементы сформированные микропрожилками, тонкими прослойками моносульфидов - полупроводников в пределах зерен, скоплений минералов-полупроводников с различным типом проводимости.

2 Термоэлектрические элементы сформированные обособлениями в пропластках, прослоях минералов или минеральных агрегатов различающихся по типу и величине проводимости. Например, прослои дисульфидов с дырочной проводимостью и халькопиритов с электронной проводимостью. Область действия таких термоэлементов определяется размещением пропластков и прослоев, их количественным соотношением и распространением руд с соответствующими текстурно-структурными характеристиками. Размеры ее могут измеряться от сантиметров до десятков метров.

Возникновение и существование гальванических и термоэлектрических элементов на различных иерархических уровнях и в различных частях рудных тел приводит к взаимодействию их друг с другом. Выполненные во ВНИИцветмете и ВКГТУ лабораторные и натурные исследования с рудами Николаевского месторождения дают основание представить механизм самовозгорания сульфидов в следующем виде:

I стадия. При вскрытии рудного тела (эрозионный срез или при организации добычи) при доступе кислорода, ювенильных, грунтовых вод в первую очередь вступают в работу гальванические элементы микро- и макро-, При их работе наряду с окислением, переносом вещества выделяется тепло.

II стадия. Выделившееся при работе естественных гальванических элементов тепло служит пусковым механизмом, обеспечивающим начало работы термоэлектрических элементов. Величина ЭДС, генерируемая такими элементами, определяется разностью температур верхней и нижней частей пропластков, прослоев, формирующих термоэлектрические элементы.

Генерируемый термоэлементами ток интенсифицирует или, наоборот, подавляет в зависимости от взаимного расположения работу естественных гальванических элементов. В случае интенсификации повышается температура, связанная с работой естественных гальванических элементов, которая, в свою очередь, обусловливает увеличение ЭДС, генерируемую термоэлементами.

Таким образом, самоорганизуется достаточно глубокая обратная связь, обеспечивающая интенсивное протекание окислительно-восстановительных процессов вплоть до самовозгорания руд, с включением в работу термоэлектрических элементов, начиная с обусловленных микропрожилками, полосчатостью, интенсифицируется работа гальванических элементов все в большем и большем объеме. Выделение же тепла при этом способствует включению в работу термоэлектрических элементов более высокого иерархического уровня - отдельных блоков, зон, и, наконец, рудного тела в целом. Процесс заканчивается преобразованием рудных минералов, полным нивелированием электрохимических, электрофизических свойств, в том числе с образованием высокопроводящих сульфидов в диэлектрики (например - зона вторичного обогащения).

Таким образом, вблизи даек образуется типичный термоэлектрический элемент.

Наблюдения показывают, что наиболее быстро и интенсивно образование вторичных минералов наблюдается в областях распространения микрогальванических элементов, образованных эмульсионной вкрапленностью халькопирита в сфалерите или дисульфидах с дырочной проводимостью.

Приведенная выше информация свидетельствует о связи очагов самовозгорания сульфидов с работой природных электрических элементов, обусловленных электрохимическими и электрофизическими свойствами минералов, слагающих руды, и текстурно-структурными особенностями руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция по предупреждению и ту-

шению подземных эндогенных пожаров на горнорудных предприятиях Минцветмета СССР.
2. Инструкция по предупреждению взрывов сульфидной пыли на подземных рудниках, разрабатывающих пиритсодержащие колчеданные руды.
3. Исмаилов Р.Т. Влияние температуры и влажности на окислительную активность сульфидных руд полиметаллических месторождений Азербайджана. Сб. Физико-технические разработки и обогащение полезных ископаемых. М.: 1976 - 107-114 с.
4. Храменков Д.П., Степанов Б.А. Авт. св. СССР, кл. E21F5/00 №625055.
5. Рысс Ю.С., Воронин Д.В., Гольдберг И.С. Вторичное минералообразование под действием естественного электрического поля на сульфидных месторождениях. Л.: Вестник ЛГУ, №18, сер.геол. и геогр., вып. 3, 1965.

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОГО И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Рахимжанов П.[1], Борцов В.Д.[2], Укалиева Ә.Ғ.[3], Кудербаев Б.[1]
[1] ВКГТУ им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан
[2] ВНИИцветмет, Усть-Каменогорск, Казахстан
[3] Медицинский университет им. Асфендиярова, Алматы, Казахстан

С освоением разведанных запасов колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая, содержащих труднообогатимые руды, резко увеличились потери металлов на обогатительном переделе. За прошедшие 30-40 лет традиционно к труднообогатимым относят руды, обогащение которых сопровождается значительными потерями промышленных минералов. Причиной потерь принято считать неблагоприятный воинственный состав руд, текстурные и структурные характеристики, которые не позволяют разделять минералы физическими методами при их дезинтеграции.

Выполненные во ВНИИ цветмете в 80-х годах прошлого столетия исследования показали, что протекание процессов флотационного обогащения определяется энергетическими свойствами сульфидов, к которым по В.И. Вернадскому относятся физико-химические свойства вещественных образований и связанные с ними физические и химические поля.

На главенствующую роль физико - химических свойств сульфидов - полупроводников в процессах флотационного обогащения еще в конце пятидесятых, годов прошлого столетия указывал И.Н. Плаксин и его сотрудники Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия. Так что при определении понятия «труднообогатимые» руды кроме вещественных характеристик необходимо обязательно включать энергетические характеристики.

В настоящее время труднообогатимые руды составляют до 75-80% минерально-сырьевой базы цветной металлургии Восточного Казахстана. Ниже рассматриваются вещественные и энергетические характеристики, определяющие протекание процессов обогащения.

I Вещественные характеристики труднообогатимых руд

К вещественным характеристикам, негативно влияющим на показатели флотации руд, относятся следующие факторы.

1 Многообразие форм нахождения в рудах основных металлов: железа, цинка, меди и свинца.

- Железо распространено в виде сульфидов, мельниковита, мельниковит-пирита, марказита, пиритов различных генераций, а представляющих единый ряд, образованный в результате раскристаллизации гель-пиритов и процессе онтогении колчеданно-полиметаллических месторождений. Все эти минералы отличаются по степени зрелости кристаллической решет-

ки, а, следовательно, и сорбционным свойствами. Наиболее негативное воздействие на протекание процессов флотации оказывают гель-пириты, принадлежащие, к так называемым, дисперсным системам. В водной среде эти системы, имея очень развитую дисперсионную фазу, очень активно сорбируют ионы в том числе гидротированные ионы ряда реагентов. Это в значительной степени нарушает реагентный режим, а. следовательно, и планируемое протекание процессов флотации. Наибольший объем гель-пиритов: мельниковитов, мельниковит-пиритов, мельниковит-марказитов отмечается в рудах Николаевского месторождения, наименьший объем - в рудах Малеевского месторождения.

Из других сульфидов железа трудно-обогатимых рудах колчеданно-полиметаллических месторождений распространены пирротины. Среди них отмечаются разности, отличающиеся по генезису: осадочно-диагенетические глобулярные пирротины с плохо организованной кристаллической структурой, имеющие распространение в метаколлоидных рудах; моноклинные гексагональные пирротины, троилит, сформированный при перекристаллизации метаколлоидных руд, а также в кристаллических рудах при проявлении различных видов метаморфизма, сопровождающихся повышением температуры.

Все перечисленные разновидности пирротинов характеризуются различными сорбционными свойствами.

- Цинк в рудах также присутствует в нескольких формах. По результатам рентгеноструктурного и минералогического анализа под микроскопом устанавливаются следующие минералы цинка: колломорфный сфалерит (брункит), клейофан, обыкновенная цинковая обманка, мармарит. Все они характеризуются различной скоростью сорбции, что негативно влияет на процессы флотационного обогащения.

- Медь в рудах колчеданно - полиметаллических месторождении присутствует в следующих формах: халькопирит, блеклые руды (теннантит, тетраэдрит), кубанит, борнит халькозин, ковеллин.

Халькопирит формируется на стадии генезиса месторождении: блеклые руды и кубанит пользуются наибольшим распространением в метаморфизованных рудах; борнит, халькозин и ковеллин распространены, в основном, в зонах вторичного обогащения и в зонах проявления в рудных телах естественных электрических полей, генерируемых естественными гальваническими и термоэлектрическими элементами.

Вес перечисленные минералы меди также характеризуются различными флотационными свойствами.

- Свинец в первичных рудах присутствует в виде галенита.

При выходе рудных тел на эрозионный срез в зоне гипергенеза по первичным минералам образуется по халькопириту - малахит, азурит, хризоколла; по блеклым рудам - малахит, ковеллин, азурит, скородит, окислы и гидроокислы железа; по сфалериту - смитсонит; по галениту – англезит, церуссит. Присутствие в рудах окисленных, форм первичных минералов негативно влияет на протекание процессов флотации. При их концентрации 20% и более, как показывает практика, флотационное обогащение сульфидных руд не рентабельно.

2. Текстурно-структурные характеристики руд, негативно влияющие на флотационное обогащение руд колчеданно-полиметаллических месторождений, связаны со следующими их особенностями, перечисленными ниже.

- Гранулометрический состав. На большинстве обогатительных фабрик Рудного Алтая дезинтеграция (дробление, измельчение руды при подготовке ее к флотации доводится до 0,07ч мм, при меньшем размере зерен в руде в шихту выходят зерна, сложенные сростками различных минералов.

- Характер границ между различными минералами. В случае сложных заливообразных границ, различных прорастаний или сростков при дезинтеграции руд также образуются зерна из сростков различных минералов.

В рудах колчеданно - полиметаллических месторождений Рудного Алтая распространены следующие структуры, негативно влияющие на протекание процессов флотационного обогащения: реликтовые колломорфно-скорлуповатые, скорлуповатые, концентрически-зональные, зонально-

Таблица 1 - Характеристика электрофизических свойств рудных минералов колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая

№ п/п	Месторождение, минералы	Термо-ЭДС, мВ/град.						Удельное электрическое сопротивление, Ом м					
		n-проводимость			p-проводимость			n-проводимость			p-проводимость		
		мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.
I Николаевское месторождение													
А. Метаколлоидные руды													
1	марказит	–	–	–	14,6	62,0	48,0	–	–	–	–	–	–
2	пирит	–	–	–	3,0	49,0	12,0	–	–	–	–	–	–
3	халькопирит	–33,4	–19,0	–26,0	–	–	–	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$9{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	5,2	$9{,}0\cdot10^{-2}$
4	сфалерит	–3,4	0	–	0,1	2,1	–	$3{,}1\cdot10^{-2}$	$4{,}8\cdot10^{4}$	$9{,}2\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$5{,}9\cdot10^{5}$	$2{,}7\cdot10^{4}$
5	пирротин	–	–	–	0,8	3,2	–	–	–	–	$2{,}8\cdot10^{-6}$	$7{,}0\cdot10^{3}$	$4{,}2\cdot10^{-5}$
6	мельниковит, мельниковит-пирит	–	–	–	11,8	27,1	16,0	–	–	–	$6{,}7\cdot10^{-2}$	1,42	0,35
Б. Переходные руды													
1	пирит	–13,3	–1,2	–3,4	5,2	23,6	8,4	$1{,}2\cdot10^{-4}$	0,7	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$5{,}4\cdot10^{-3}$	1,4	0,6
2	халькопирит	–2,6	–2,4	–23,3	–	–	–	$6{,}3\cdot10^{-6}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$3{,}8\cdot10^{-4}$	–	–	–
В. Кристаллические руды													
1	пирит	–12,3	–2,5	–6,1	–	–	–	$1{,}5\cdot10^{-5}$	1,1	$2{,}0\cdot10^{-3}$	–	–	–
2	халькопирит	–58,4	–20,8	–28,4	–	–	–	$1{,}8\cdot10^{-6}$	$9{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	–	–	–
II Малеевское месторождение													
1	пирит	–14,6	–6,7	–8,2	3,8	15,2	4,6	$2{,}7\cdot10^{-5}$	5,2	$3{,}4\cdot10^{-2}$	–	–	–
2	халькопирит	–35,6	–10,0	–24,5	–	–	–	$3{,}2\cdot10^{-5}$	1,1	$2{,}2\cdot10^{-4}$	–	–	–
3	сфалерит	–0,8	0	–	0,27	4,3	1,4	–	–	–	$1{,}8\cdot10^{3}$	$9{,}3\cdot10^{3}$	–
4	пирротин	–	–	–	0,8	4,6	2,1	–	–	–	$6{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-4}$
5	галенит	–38,0	–16,4	–29,2	–	–	–	$3{,}0\cdot10^{-6}$	$2{,}7\cdot10^{2}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$	–	–	–

полосчатые кокардовые пойкилитовые, структуры разъедания, перекристаллизации, замещения (петельчатая, графическая, решетчатая, скелетная, периферических каемок), структуры распада твердых растворов (эмульсионная, звездчатая).

Характерным для труднообогатимых руд колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая является распространение структур распада твердых растворов: сфалерит + халькопирит, сфалерит + пирротин, халькопирит + кубанит, халькопирит + пирротин. В основном эти структуры имеют место в метаморфизованных рудах, таких месторождений как Николаевское, Орловское, Малеевское. Руды с неблагоприятными структурно - текстурными характеристиками по предварительным оценкам составляют в общей массе от 15 до 37%.

II Энергетические характеристики труднообогатимых руд

Из энергетических свойств рудных минералов и руд колчеданно - полиметаллических месторождений Рудного Алтая изучались: коэффициент термо-ЭДС, Зеебека (суммарная величина термо – ЭДС сульфидов, слагающих руды), удельное электрическое сопротивление минералов, магнитная восприимчивость руд.

В таблице 1 приведены результаты измерении коэффициента термо-ЭДС основных рудных минералов.

Анализ результатов измерений этого параметра позволяет сделать следующие выводы.

- Сульфидные минералы руд колчеданно-полиметаллических месторождений по своим электрическим свойствам относятся к полупроводникам. Полупроводниковая природа минералов связана с присутствием в них элементов-примесей.

- Состав элементов-примесей их концентрации в минералах определяются термо-, баро-, геохимическими условиями их формирования.

- Колчеданно-полиметаллические месторождения по условиям генезиса являются полигенными и полихронными.

- Каждая из стадий их формирования характеризовалась вполне определенными присущими только им термо-, баро-, геохимическими условиями. Это явилось причиной неоднородности одноименных минералов по полупроводниковым свойствам, образовавшихся в различные стадии формирования месторождений. Кроме того, на состав элементов-примесей, их концентрацию, а значит и полупроводниковые свойства минералов большое влияние оказывают процессы метаморфизма на стадиях онтогении месторождений, способствующие удалению одних металлов и вхождению других.

- Эффект Зеебека руд колчеданно-полиметаллических месторождений определяется, в основном пиритной матрицей. Содержание пиритов в рудах колеблется от 40 до 95%. В таблице 2 показан характер распределения руд основных месторождений Рудного Алтая по величине и знаку эффекта Зеебека.

Таблица 2 – Суммарная термо-ЭДС руд колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая

Месторождение, природные типы руд	Тип проводимости, мкВ/град.					
	преобладание электронной проводимости			преобладание дырочной проводимости		
	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.
I Николаевское месторождение						
метаколлоидные руды	–	–	–	98	510	275
переходные руды	–258	0,63	–125	18,7	420	110
кристаллические руды	–520	–110	–315	–	–	–
II Орловское месторождение						
полиметаллические руды	–480	–18	–276	5	520	206
медно-колчеданные руды	–590	–127	–360	–	–	–

III Малеевское месторождение						
полиметаллические руды	–510	–12,8	–260	34	490	211
медно-цинковые руды	–605	–208	–418	–	–	–
IV Рубцовское месторождение						
полиметаллические руды	–390	–23	–186	11,8	620	316

- Установлена тесная корреляционная связь термо-ЭДС и электродных потенциалов сульфидных минералов колчеданно-полиметаллических руд.

- Установлена зависимость между удельным электрическим сопротивлением минералов и скоростью сорбции. Чем меньше удельное сопротивление, тем выше скорость сорбции. Удельное сопротивление определяется количеством носителей тока (электронов, дырок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Борцов В.Д., Услугин М.О., Кузнецов А.С., Генкин Ю.Б. особенности вещественного состава и физико-химических свойств колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая и их влияние на протекание процессов переработки // Матер. междунар. науч-конф. «Горно-геологические образования в Сибири. 100 лет на службе науки и природы».
2. Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами // Тр, VIII межд. нар. конгресса по обогащению полезных ископаемых, - Т.2 – Л.: Механобр, 1969. - С. 235-245.
3. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. – Л.: ЛГУ, 1967. – 160 с.

N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕ КАТИОН ТИПТІ СЫЗЫҚТЫ СОПОЛИМЕРЛЕР

Рахметуллаева Р.К., Мун Г.А., Тумабаева А.М., Тоқтабаева А.Қ., Аликулов А.Ж.
Аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

Термосезімталдығымен сипатталатын жасанды полимердің ішінде кеңірек зерттелген суда төмен критикалық еру температурасы (ТКЕТ) бар гомо-N-изопропилакриламид (ПНИПААм) негізіндегі жүйелер болып табылады. ПНИПААм 32^0С-ден төмен температурада еріп, ТКЕТ-тен жоғары температурада тұнбаға түседі. Бұл әрбір мономер буынында гидрофильді-гидрофобты топтардың болуынан деп түсіндіріледі. ТКЕТ–тен төмен температурада белгілі бір дәрежеде енуіне әкелетін су молекуласы мен полимердің амидті топтары арасындағы сутектік байланыстың түзілуімен көрсетіледі. ТКЕТ-тен жоғары температурада сутектік байланыс бұзылып, гидрофобты әрекеттесу күшейіп, нәтижесінде полимер тұнбаға түседі. ПНИПААм зольгель ауысуы еш құралдың көмегінсіз көзбен көрінеді. Бірақ НИПААм сополимерлерінің құрамына байланысты ТКЕТ-ті жоғары не төмен аймаққа ығыстыруға болатыны [1, с. 4133; 2, с. 1332; 3, с. 285] жұмыстарында көрсетілген. Егер N-изопропилакриламидтің бутилметакрилат негізіндегі сополимерінің ТКЕТ-і ПНИПААм қарағанда төмен болса, ал акрил қышқылы, полиэтиленгликоль блогын енгізу арқылы оны жоғарылатуға болады.

Алайда бірнеше факторларға сезімтал болатын полимерлердің саны шектеулі, соның ішінде катионды полимерлердің қасиеттері аз зерттелген. сондықтан қазіргі кезде катион типті полимерлерді өндірісте қол жетімді мономерлерден синтездеп алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Жұмыста алғаш рет N-изопропилакриламид (НИПААм) және N-(2-винило-

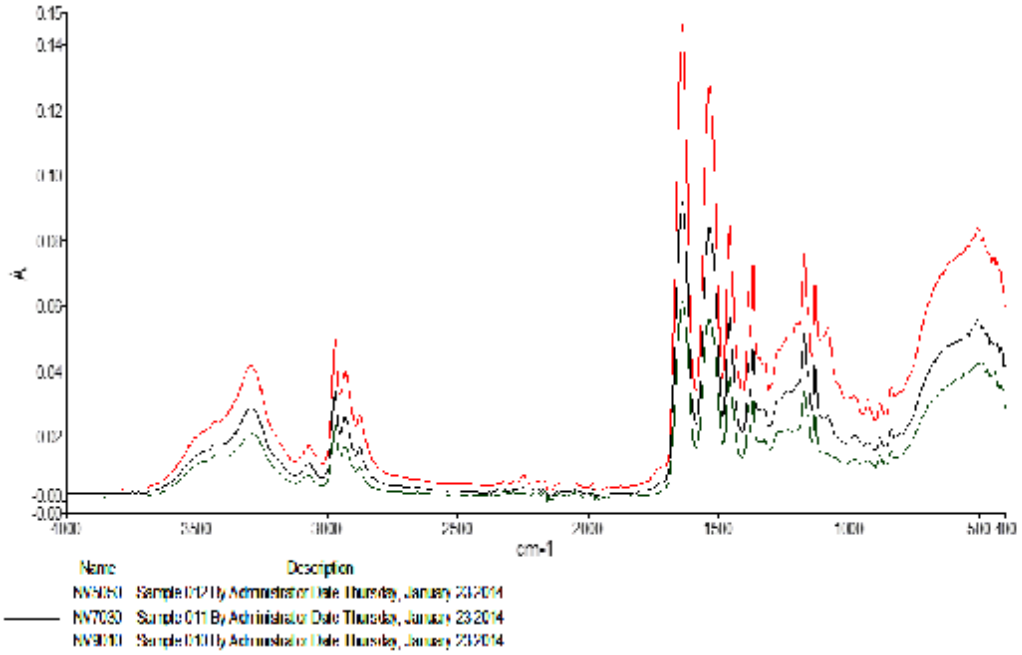
ксиэтил) - N-(2-цианоэтил) амин (ВОЭЦЭА) негізінде катион типті сызықты сополимерлері заттық инициролеу жолымен радикалды сополимерлену арқылы синтезделіп алынды. Синтез спирттік ерітіндіде герметикалық жабық молибден шынысынан жасалған ампулада 60ºС температурада жүргізілді. Ампуладағы реакциялық қоспаны оттегіден босату мақсатында аргонмен 10-15 минут уақыт бойы үрленді. Инициатор ретінде азобисизобутиронитрил қолданылды. Алынған сополимерлер қайнаған суда екі рет тұндырылды және вакуумды кептіргіште кептірілді. Жұмыста бастапқы мономер қоспасының (БМҚ) әр түрлі мольдік қатынасындағы (50-50; 70-30 және 90-10 мол.%) сополимерлер синтезделді. Алынған сополимерлердің құрамы, термодеструкциясы және шынылану температуралары FTIR спектроскопия, термогравиметриялық және дифференциалды сканирлеуші калориметрия әдістері көмегі-мен зерттелді. Сополимерлердің термосезімталдығы турбидиметриялық әдіспен зерттеліп, алынған мәліметтер негізінде фазалық ауысу диаграммасы тұрғызылды.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің үш түрлі қатынасы үшін инфра-қызыл спектрлері Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде түсірілді. Барлық спектрлер бөлме температурасында 4000-400 $см^{-1}$ диапазонында алынған. 1-суретте көрсетілгендей, 2970 $см^{-1}$ және 2930 $см^{-1}$ пиктері изопропилдің метил тобының және полимер тізбегіндегі метилен тобының ассиметриялық валентті тербелістеріне сәйкес келеді. 1535 $см^{-1}$ және шамамен 1640 $см^{-1}$ толқын сандары сәйкесінше амид және сутектік байланысты NH-топтарын сипаттайды. C-O-C жай эфир тобының тербелісі 1080 $см^{-1}$ шыңында байқалады.

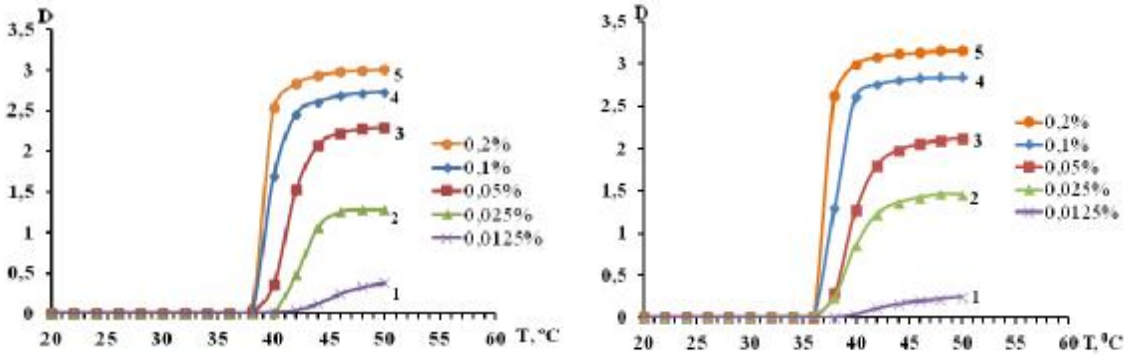
Жұмыста алынған НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің әр түрлі температурада судағы ерітінділерінің (БМҚ [НИПААм] : [ВОЭЦЭА] = 50:50; 70:30 мол.%) фазалық ауысуы турбидиметриялық әдісіпен зерттелді. 2-суретке сәйкес, температураның артуымен лайлану дәрежесі жоғарылайды. Демек, температураның өзгеруі бастапқы гомогенді жүйенің екі фазаға бөлінуіне себепші болады. Бұл сополимердегі сутектік байланыстардың үзілуімен және гидрофобтық әрекеттесулердің үдеуімен түсіндіріледі. Төмен температурада гидрофобты әрекеттесулер жеткілікті түрде берік, яғни олар макромолекулалардың сулы ерітінділерінде ассоциацияланбаған түрде болуына мүмкіндік береді. НИПААм негізіндегі сополимерлер құрамында катион мономерінің буыны артқан сайын ерітіндінің фазалық ауысуы артатыны анықталған. Осы турбидиметрия әдісі арқылы алынған мәліметтер негізінде НИПААм-ВОЭЦЭА суда еритін катион типті сополимерлердің фазалық ауысу диаграммасы тұрғызылған (3-сурет). Алынған жаңа сополимерлерге төменгі критикалық еру температурасы тән екендігі анықталды. Сонымен қатар, фазалық ауысу температурасы сополимердің құрамына тәуелді болады, яғни ВОЭЦЭА буынының артуымен ТКЕТ температураның жоғары аймағына қарай ығысады.

Қорыта келе жұмыста алғаш рет НИПААм-ВОЭЦЭА негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлер синтезделіп алынды. ИҚ-спектроскопия әдісі көмегімен НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерінің құрылымдық формуласы анықталды. Сонымен қатар, термиялық ыдырауы мен шынылану температуралары термогравиметриялық, дифференциалды сканерлеуші калориметрлік талдаулар көмегімен зерттелді. Алынған мәліметтерге сәйкес бастапқы мономерлік қоспада НИПААм буындары 90%-дан 50%-ға төмендегенде сополимер ВОЭЦЭА буындарымен байытылады. БМҚ-да НИПААм буындары аз сополимерлер үшін ыдырау төменірек температураларда басталады.

Жұмыста алынған НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің әр түрлі температурада судағы ерітінділерінің фазалық ауысуы турбидиметриялық әдісіпен зерттелді. Осы турбидиметрия әдісі арқылы алынған мәліметтер негізінде НИПААм-ВОЭЦЭА суда еритін катион типті сополимерлердің фазалық ауысу диаграммасы тұрғызылды. Алынған жаңа сополимерлерге төменгі критикалық еру температурасы тән екендігі анықталды.

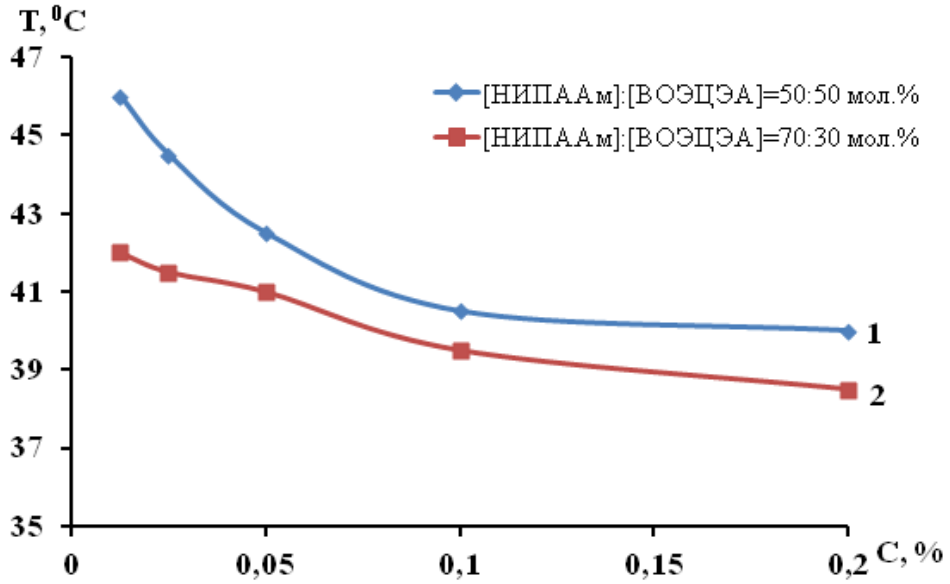


БМҚ [НИПААм]:[ВОЦЭА] = 50:50 (1); 70:30 (2); 90:10 (3) мол.%.
1-сурет. НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің ИҚ-спектрі



а ә

БМҚ [НИПААм]:[ВОЦЭА] = 50:50 (а); 70:30 (ә) мол.%;
[НИПААм-ВОЭЦЭА] = 0,0125 (1); 0,025 (2); 0,05 (3);
0,1 (4); 0,2 (5) г/дл.
2-сурет. НИПААм-ВОЭЦЭА сызықты сополимерінің оптикалық тығыздығының температураға тәуелділігі



БМҚ [НИПААм]:[ВОЦЭА]=50:50 (1); 70:30 (2) мол.%.
3-сурет. НИПААм-ВОЭЦЭА сызықты сополимерінің фазалық ауысу диаграммасы

ӘДЕБИЕТТЕР

1. Kujawa P. and Winnik F.M Volumetricstudioes of aqueous polymer solutions uing pressure pertu,ation calorimetry: a new look athe tevperature –induced phase transisition of poly (N-isopropylacrylamide) in water and D_2O // Macromolcules.- 2001.-Vol. 43. – P. 4130-4135.
2. Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A., Dworak A., Tsvetanov C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // Prog. Polym. Sci.- 2007.-Vol. 32.-№11. – P. 1275-1343.
3. Nam I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., Nurkeeva Z.S. γ-Rays-induced synthesis of hydrogels of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior //Radiat. Phys. Chem.- 2003.-V. 66. – P. 281-287.

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

БЛАГОДАРНАЯ ПАМЯТЬ
Мамбетказиев Е.А. 3

ШКОЛА БЕРЕМЖАНОВА
Шарипова Н.С., Бекмухаметова Ф.С., Мулдагалиева И.Х. 9

ТЕКТІ ӘУЛЕТТІҢ ТЕКТІ ҰРПАҒЫ
Кузембаев Қ.К. 11

СОЛ БІР ШУАҚТЫ КҮНДЕРДЕ
Кузембаев Қ.К. 17

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ НАУКИ В КАЗАХСТАНЕ
Мулдахметов З.М. 21

СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ВИДА HERACLEUM VOROSCHILOVII (Apiaceae = Umbelliferae)
Сүлеймен Е.М., Дудкин Р.В., Горовой П.Г., Wang M., Khan I., Ross S.A. 24

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ РЕАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ПРОНИЦАЕМОГО ХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГРУНТОВЫХ ВОД ОТ ПРОТЕЧЕК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ
Мамытбеков Г.К., Буленова К.Ж., Беремжанов Р.Б., Есимканова У.М., Яковлев И.Л. 29

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ТҰЗ БАЙЛЫҚТАРЫН ТАЛМАЙ ЗЕРТТЕУШІ
Танашева М.Р., Сулейменова О.Я., Мәмбетқазиев Е.А. 34

ШЫҒЫС ҚАЗАҚСТАН ОБЛЫСЫНЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЫ
Бейсенова Ә.С. 39

Б.А. БІРІМЖАНОВТЫҢ КОНТИНЕНТАЛЬДЫ ТҰЗДАРДЫҢ ТҮЗІЛУІ ДЕГЕН ЖАНА МЕТАМОРФИЗАЦИЯ ТЕОРИЯСЫ
Романова С.М., Смагулова Д.А., Бейсембаева Л.К., Танашева М.Р. 43

ИСТОРИЯ БЕРЕМЖАНОВСКИХ СЪЕЗДОВ
Мансуров З.А. 52

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

СИНТЕЗ-ГАЗҒА ДЕЙІН МЕТАНДЫ ТОТЫҚТЫРУ РЕАКЦИЯСЫНА НИКЕЛЬҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ
Досумов К., Чурина Д.Х., Мылтыкбаева Л.К., Ергазиева Г.Е. 54

BARBAREA ТҰҚЫМДАС ӨСІМДІКТЕРДІҢ ЭФИР МАЙЛАРЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ
Айбульдинов Е.К., Ғазизова А.Д., Дехаен В. 58

ҚАЗАҚША ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМИНОЛОГИЯНЫҢ ДАМУ КЕЗЕҢДЕРІ
Қоқанбаев Ә.Қ. 63

СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ГЕОМЕТРИЯЛЫҚ АНИЗОТРОПИЯСЫ
Алпысбаева Г.Е., Айтбекова Д.Е., Әбуләйісова Л.Қ. 66

ЗАМАНАУИ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫҢ ҒЫЛЫМИ НЕГІЗДЕРІН ЖАСАУ
Баешов А., Баешова А.К. 68

ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОЛИТ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ ПЕРРЕНАТ - ИОНДАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ
Кудреева Л.К., Құдайбергенова Н.А., Супиева Ж. А. 71

НАНОКАПСУЛАЛЫ 0 КОМПЛЕКСТІ ПОЛИСҮТ ҚЫШҚЫЛЫ МЕН АМИКАЦИННЕН (ДӘРІЛІ ЗАТ) АЛУ ЖОЛДАРЫ
Даутова З.С., Тантыбаева Б.С., Таженова Р.А. 75

ИМПУЛЬСТІ АНОДТЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ
Ибрагимова Г.Н., Баешов А.Б., Қоңырбаев Ә.Е. 81

TAMARIX HISPIDA-дан ӨСІМДІК СУБСТАНЦИЯСЫН АЛУ ЖӘНЕ САРАПТАУ
Жумаганбетова Ж.М., Абилов Ж.А., Султанова Н.А. 85

SYNURUS DELTOIDES (AITON) NAKAI ӨСІМДІГІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ
Ибатаев Ж.А., Сүлеймен Е.М., Искакова Ж.Б., Горовой П.Г. 89

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛИБДАТА АММОНИЯ НА ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ
Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Бегдаиров С., Дербисалин М. 92

АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ ДЛЯ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ГЛИКОЛУРИЛА
Салькеева Л.К., Рошенталлер Г-Ф., Бакибаев А.А., Хасенова Г.Т., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Сугралина Л.М., Сагатов Е.Т., Салькеева А.К. 97

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ПОДАЧИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ
Жумаканова А.С., Шарифканова Г.Н., Сулейменова М.Ш. 102

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНА В ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
Аубакирова Р.А., Троеглазова А.В., Маслов В.В. 106

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КВЕРЦЕТИНА С ЖЕЛЕЗОМ (III) В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТА (II)
Халитова А.И., Сугралина Л.М. 109

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МИНЕРАЛЫ - БЕНТОНИТЫ - В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГОРНО-РУДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
Муздыбаева Ш.А., Аскарова Г.С., Таубаева Р., Жаманбаева М.К., Нурбаева Н.А. 113

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
Бейсенова Г.С., Қайдар А.А., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П., Буркитбаева Б.Д. 119

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ РУД
Чурсин А.С. 123

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ В ПРИБАЛХАШСКОЙ ЭКОСИСТЕМЕ
Романова С.М., Куншыгар Д.Ж., Казангапова Н.Б., Бацанов А.С. 126

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А. 131

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ И ИХ БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА
Шаихова Ж.Е., Маукенова А.Н., Таусарова Б.Р. 134

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 0,5%Pd/CaCO3- КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ПАК-С6 В СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ДИЕНОВЫЙ СПИРТ
Омаркулов Т.О., Кулажанов К.С., Сулейменова М.Ш. 136

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
Исаева А.Б., Бергенева Н.С., Жылыбаева Н.К. 139

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО - ЖИДКОСТИ
Оспанов Х.К. 141

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА СУХОЖИЛИЙ МАРАЛА НА СОДЕРЖАНИЕ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ
Афанасенкова И.В., Канопиянова С.М., Калиева А.О. 146

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ СУКЦИНАТОВ МЕДИ, ЦИНКА И БАРИЯ
Фомин В.Н., Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Алдабергенова С.К., Дремалин А.А. 149

РАЗРУШЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСЕЙ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ
Адильбекова А.О., Омарова К.И., Мусабеков К.Б., Карайтова М., Каракулова А. 153

О СОЗДАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ АНТИДЕПРЕССАНТОВ МЕТОДОМ «TOP-DOWN»
Капасова Р.К., Калиуллаев Б.Е. 157

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В АНАЛИЗЕ МОЛИБДЕНА
Исмаилова А.Г. 159

ДВОЙНОЙ ТЕЛЛУРИТ ЦЕРИЯ: РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Фомин В.Н., Бектурганова А.Ж., Махатова Н.А. 164

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА УК МК ТОО «КАЗЦИНК»
Ожгихина Я.В., Аубакирова Р.А., Троеглазова А.В., Маслов В.В. 167

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Раимханова Д.С., Абдулкаримова Р.Г., Мансуров З.А. 172

КОНЦЕПЦИЯ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УСВОЯЕМОГО РАСТЕНИЯМИ P_2O_5
Утегулов Н.И., Ошакбаев М.Т., Ольшанский А.П., Садыкова Ж.А. 175

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СКОРОСТИ ПОДАЧИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ
Жумаканова А.С., Шарифканова Г.Н., Сулейменова М.Ш. 179

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ
Батырбеков Е.О. 183

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕОДИМА С АРСЕНАЗО III
Сыдыкова А.А., Троеглазова А.В., Занина О.О., Аубакирова Р.А. 187

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
Алмаханова Н.А., Габдрашева Ш.Е., Есен Г., Арапбаева Ж., Рахимова Б. У., Кудайбергенов К.К., Любчик С.Б., Тулепов М.И., Мансуров З.А. 192

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО РАЗРЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
Ордабаева А.Т., Мейрамов М.Г., Ахметкаримова Ж.С., Хрупов В.А., Бакирова Р.К. 194

РАДИАЦИОННОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
Кузембай К.К. 197

НОВЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАКРАУН-ЭФИРОВ
Курманалиев М.К. 201

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ С МОЛИБДЕНОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ
Мендалиева Д.К., Кунашева З.Х., Исполова А.Ж. 203

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И САЖИ
Нажипкызы М., Лесбаев Б.Т., Нұрғайын А., Темиргалиева Т., Приходько Н.Г., Немкаева Р., Мансуров З.А. 208

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА САЖИ
Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Смагулова Г.Т., Турсынгазын М., Бодыков Д., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. 211

СИНТЕЗ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРАТОВОЙ РУДЫ ИНДЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ РК
Абдулкаримова Р.Г., Камунур К., Сейдуалиева А.Ж., Айткалиева А.А., Мансуров З.А. 215

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ
Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н. 219

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В КАЗАХСТАНЕ
Мансуров З.А. 223

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ВЫШЕЛАЧИВАНИЯ
Рахимжанов П., Борцов В.Д., Укалиева Ә.Ғ., Кудербаев Б. 226

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ПАСТ С ПОМОЩЬЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ
Артыкова Д.М-К., Мусабеков К.Б. 231

УМС – ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ
Бейсембаева Л.К., Джакупова Ж.Е., Сыдыкбаева С.А.,Шенебекова Г.С. 235

РАЗРАБОТКА ОСНОВ СОЗДАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРИСАДОК НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ
Джакупова Ж.Е., Рыстина Д.К., Сулейменова А. 240

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,5-ДИМЕТИЛ-4-ОКСОПИПЕРИДИЛ-1-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
Дюсебаева М.А., Ахмедова Ш.С. 243

АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ
Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н. 245

ПРИЧИНЫ: САМОВОЗГОРАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД
Рахимжанов П., Борцов В.Д., Укалиева Ә.Ғ., Кудербаев Б. 249

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИОННОГО И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД
Рахимжанов П., Борцов В.Д., Укалиева Ә.Ғ., Кудербаев Б. 253

N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕ КАТИОН ТИПТІ СЫЗЫҚТЫ СОПОЛИМЕРЛЕР
Рахметуллаева Р.К., Мун Г.А., Тумабаева А.М., Тоқтабаева А.Қ., Аликулов А.Ж. 257

СОДЕРЖАНИЕ 261

Научное издание

VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ БЕРЕМЖАНОВСКИЙ СЪЕЗД ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Сборник докладов международного съезда
(9-10 октября 2014 года)

Часть 1

Отпечатано в Казахстанско-Американском свободном университете

Ответственный за выпуск К.Н. Хаукка
Технический редактор Т.В. Левина

Подписано в печать 23.09.2014	Формат 60x84/8	Объем 33,2 усл.печ.л.
24,2 уч.-изд.л	Тираж 1000 экз.	Цена договорная