

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

**ХИМИЯ сериясы
№ 2(62)/2011
Серия ХИМИЯ**

Сәуір—мамыр—маусым
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Апрель—май—июнь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Карагандинский государственный университет
имени Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук, проф.;
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.П.Прокофьев, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, профессор (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук, проф. (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук, проф. (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук, проф. (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук, проф.;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук, проф.;
В.П.Малышев, д-р техн. наук, проф.;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук, проф.;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук, проф.;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук, проф.;
А.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редактор Ж.Т.Нұрмұханова
Техн. редактор В.В.Бутиякин

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 21.06.2011 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 16,62 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 619.

Подписано в печать 21.06.2011 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 16,62 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 619.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2011

Зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 1131-Ж от 10.03.2000 г.

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Әмерханова Ш.К., Белгібаева Д.С., Шляпов Р.М., Уәли А.С., Тәжімбетова Н.Ж., Алинова А.Д.</i> Сирек жер элементтерінің амин қышқылдарымен әрекеттесу процестерін рН-метрлік зерттеу	4
<i>Слепченко Г.Б., Дубова Н.М., Пикула Н.П., Бакибаев А.А., Тартынова М.И., Әмерханова Ш.К., Дерябина В.И.</i> Селен мен оның әртүрлі нышандардағы формаларының құрамын вольтамперметрлік анықтау	9
<i>Қасенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Рахмиева А.Д., Бекенова Н.Е.</i> Екібастұз аймағының «Солтүстік» кен көмірінің термодинамикалық және жылуфизикалық қасиеттері	15

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Оспанова А.С., Көкібасова Г.Т., Разбекова А.С.</i> Күрделі төрткомпонентті жүйелердің тетраэдризация механизмі	20
<i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Алуинтті кендерін зерттеу және кешенді қолдану	26
<i>Рүстембеков К.Т., Бәкібаев А.А., Дүйсекеева А.Т.</i> Церийдің қос теллуридтерінің синтезі және сипаттамасы	30

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Махмұтов Б.Б., Әбдірасилов Б.</i> Темірлі Fe^{2+} кверцетин кешенінің фосфолипидті мембраналарға әсері	36
<i>Казанцев А.В., Ақсартов М.М.</i> Кейбір карборанилқұрамды нитроалкандар және олардың туындыларының ионизация константасы мен УК-спектрі	43
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Юстус Е., Хвастунова А.Н.</i> Карборанилқұрамды Шифф негіздерінің синтезі және химиялық ауысулары	46
<i>Новикова Т.С., Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Короткова И.В., Сахно Ю.Э., Иргібаева И.С., Мантель А.И.</i> Эпоксиполимердегі [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этилен]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил және кумаринді бояғыштың композициясы	52
<i>Мантель А.И., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н.</i> Органикалық изоцианаттарды алудың қолайлы тәсілі	57
<i>Сәлкеева Л.К., Кенжетеева С.О., Ярославцева Е.Д., Жайна, Парменбек Н.</i> Жаңа фосфорорганикалық антипирендерді іздестіру	61

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Амерханова Ш.К., Бельгибаева Д.С., Шляпов Р.М., Уали А.С., Тажимбетова Н.Ж., Алинова А.Д.</i> рН-Метрическое изучение процессов взаимодействия редкоземельных элементов с аминокислотами	4
<i>Слепченко Г.Б., Дубова Н.М., Пикула Н.П., Бакибаев А.А., Тартынова М.И., Амерханова Ш.К., Дерябина В.И.</i> Вольтамперометрическое определение содержания селена и его форм в различных объектах	9
<i>Касенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Рахмиева А.Д., Бекенова Н.Е.</i> Термодинамические и теплофизические характеристики углей разреза «Северный» Экибастузского региона	15

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Оспанова А.С., Кокибасова Г.Т., Разбекова А.С.</i> Механизм тетраэдризации сложных четырехкомпонентных систем	20
<i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Исследование и комплексное использование алуинитовых пород	26
<i>Рүстембеков К.Т., Бакибаев А.А., Дюсекеева А.Т.</i> Синтез и характеристика двойных теллуридов церия	30

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Махмұтов Б.Б., Абдірасилов Б.</i> Влияние комплекса кверцетина с Fe^{2+} на фосфолипидные мембраны	36
<i>Казанцев А.В., Аксартов М.М.</i> УФ-спектры и константы ионизации некоторых карборанилзамещенных нитроалканов и их производных	43
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Юстус Е., Хвастунова А.Н.</i> Синтез и химические превращения карборанилсодержащих оснований Шиффа	46
<i>Новикова Т.С., Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Короткова И.В., Сахно Ю.Э., Иргібаева И.С., Мантель А.И.</i> Композиция [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этилен]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрила и кумаринового красителей в эпоксиполимере	52
<i>Мантель А.И., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н.</i> Практичный способ получения органических изоцианатов	57
<i>Салькеева Л.К., Кенжетеева С.О., Ярославцева Е.Д., Жайна, Парменбек Н.</i> Поиск новых фосфорорганических антипиренов	61

<i>Кенжетаетаева С.О., Әбдіғалимова С.Ш., Тоқмурзин К.Х., Дүйсембаева С.Е.</i> Кейбір органикалық реагенттердің синтезі және экстракциялық қасиеттерін зерттеу	65
<i>Нұркенов О.А., Аринова А.Е.</i> 4-(N-морфолил)-бензальдегидтің синтезі және химиялық түрлендірілуі	69
<i>Бүркеев М.Ж., Ван-Херк А.М., Тәжбаев Е.М., Жақыпбекова Э.Ж., Бүркеева Г.К., Мағзұмова А.К.</i> Қанықпаған полиэфир шайырларымен винил мономерлерінің гидрогельдерінің ісінуіне төменгі молекулалы тұздардың әсері .	73

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Әбсәт З.Б., Кәрімова Ә.Б., Алдабергенова С.К.</i> Біріншілік таскөмір шайырын фенолсыздандыру үрдісін оңтайландыру	77
<i>Каренов Р.С.</i> Пайдалы қазбаларды игеруді ұңғылық геотехнологиясының ілімдік негіздері және оны пайдалану бойынша практикалық ұсыныстар	83
<i>Каренов Р.С.</i> Көмірді сұйық отынға ұқсату мәселесі бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстарының жай-күйі және дамуы	94
<i>Николаев А.И., Олувасегун Д.А., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асимова Н.Ю., Татеева А.Б., Мұратбекова А.А.</i> Ескі процестің болашақтағы мүмкіндігі	108
<i>Пустолайкина И.А., Байкенов М.И., Кочегина Е.В., Халикова З.С., Әбсәт З.Б., Кәрімова Ә.Б.</i> Мұнайлы асфальтендердің құрылысын және тотықсыздандыру қабілетін квантты-химиялық зерттеу	113
<i>Байкенов М.И., Мұратбекова А.А., Татеева А.Б., Әбсәт З.Б., Кәрімова Ә.Б., Алдабергенова С.К.</i> Псевдогомогенді катализдік қоспа қатысындағы біріншілік таскөмірлі шайырдың кавитациялы-катализикалық өңдеуін тиімділеу	120
<i>Жонг Лин, Ма Фэн-Юнь, Татеева А.Б., Мұратбекова А.А., Жоу Киксион, Лю Жингмей.</i> Көмірдің пиролизінің кейбір типті технологиялары	127
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	131

<i>Кенжетаетаева С.О., Абдығалимова С.Ш., Тоқмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е.</i> Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов	65
<i>Нуркенов О.А., Аринова А.Е.</i> Синтез и химические превращения 4-(N-морфолил)бензальдегида	69
<i>Бүркеев М.Ж., Ван-Херк А.М., Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Бүркеева Г.К., Мағзұмова А.К.</i> Влияние низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и виниловых мономеров	73

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Абсат З.Б., Каримова А.Б., Алдабергенова С.К.</i> Оптимизация процесса обесфеноливания первичной каменноугольной смолы	77
<i>Каренов Р.С.</i> Теоретические основы скважинной геотехнологии добычи полезных ископаемых и практические рекомендации по ее использованию	83
<i>Каренов Р.С.</i> Состояние и развитие научно-исследовательских работ по проблеме переработки угля в синтетическое жидкое топливо	94
<i>Николаев А.И., Олувасегун Д.А., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асимова Н.Ю., Татеева А.Б., Муратбекова А.А.</i> Возможное будущее старого процесса	108
<i>Пустолайкина И.А., Байкенов М.И., Кочегина Е.В., Халикова З.С., Абсат З.Б., Каримова А.Б.</i> Квантово-химическое исследование строения и восстанавливающей способности нефтяных асфальтенов	113
<i>Байкенов М.И., Муратбекова А.А., Татеева А.Б., Абсат З.Б., Каримова А.Б., Алдабергенова С.К.</i> Кавитационно-каталитическая обработка первичной каменноугольной смолы в присутствии псевдогомогенно-каталитической добавки	120
<i>Zhong Lin, Ma Feng-yun, Tateeva A.B., Muratbekova A.A., Zhou Qixiong, Liu Jingmei.</i> Several typical coal pyrolysis technologies	127
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	131

УДК 543:541.1

Ш.К.Амерханова, Д.С.Бельгибаева, Р.М.Шляпов, А.С.Уали,
Н.Ж.Тажимбетова, А.Д.Алинова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

pH-Метрическое изучение процессов взаимодействия редкоземельных элементов с аминокислотами

В статье приведены результаты pH-метрического изучения процессов комплексообразования ионов рубидия, стронция, иттрия и цирконил-иона с аминокислотами — DL-триптофаном и метионином в широком интервале температуры и ионной силы. Термодинамика процессов комплексообразования была интерпретирована в свете теории Гэрни. Показано, что значения для ионов рубидия и стронция резко отличаются от значений для ионов иттрия и циркония, что связано с электронной структурой *s*- и *d*-металлов. Отмечено, что при переходе от метионина к DL-триптофану константы устойчивости комплексов также увеличиваются, что связано с наличием боковых радикалов у молекулы триптофана.

Ключевые слова: процессы комплексообразования, редкоземельные металлы, водные растворы аминокислоты, термодинамические свойства, pH-метрическое титрование, термодинамические параметры.

Исследование термодинамических свойств в водных растворах аминокислот в большом интервале параметров состояния представляет определенный интерес теоретического и практического плана. Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с органическими лигандами применяются в качестве катализаторов различных реакций. Показано, что высокая склонность к комплексообразованию обусловлена значительными величинами ионных радиусов и льюисовской кислотностью, а также наличием незаполненных *5d*- и *6s*-орбиталей. Однако экспериментального изучения реакций взаимодействия между трифункциональными аминокислотами и ионами редкоземельных элементов, охватывающих достаточно широкий интервал концентраций и температур, практически не проводилось. В связи с этим исследование подобного рода систем является актуальным с научно-теоретической позиции.

Согласно литературным источникам, аминокислоты в растворе ведут себя как биполярные ионы. Следовательно, при высоких и низких pH возможно существование двух форм — анионной и катионной соответственно. В данном случае кислотность среды лежит в интервале 4–10 ед. pH. Поскольку преимущественной формой является анионная, то комплексы имеют состав 1:1 [1], и наиболее оптимальным методом изучения является pH-метрический.

Цель настоящей работы — оценка термодинамической активности редкоземельных элементов по отношению к аминокислотам в процессе формирования комплексов.

Материалы и методы

Для исследования в качестве основного метода было использовано pH-метрическое титрование со стандартной электродной цепью при температурах 298–318 К (шаг 5 К). Константы устойчивости рассчитывали по методу Бьеррума. В качестве исходных солей использовали Rb_2CO_3 , SrCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ZrClO_2 марки «ч.д.а.», в качестве фоновой электролита — раствор нитрата натрия (с концентрацией 0,1–1 моль/л).

Обсуждение результатов

Из температурной зависимости констант устойчивости (рис. 1) были рассчитаны термодинамические характеристики реакций комплексообразования (табл. 1).

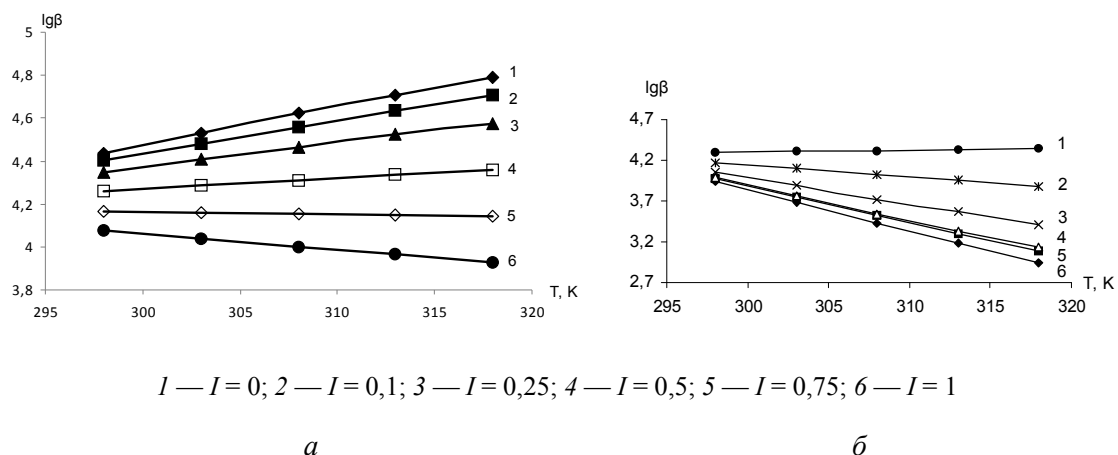


Рисунок 1. Изменение констант устойчивости комплексов аминокислот триптофана (а) и метионина (б) с рубидием (I)

Т а б л и ц а 1

Влияние температуры и ионной силы на изменение энтальпии систем Me-L

I	$-\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^0$, кДж/моль
Ион ZrO^{2+} — метионин					
0,1	280,27	284,32	288,38	292,43	296,48
1	-86,04	-87,284	-88,528	-89,77	-91,02
Ион ZrO^{2+} — DL-триптофан					
0,1	134,01	135,95	137,88	139,82	141,76
1	-32,6	-33,07	-33,54	-34,01	-34,49
Ион Y^{3+} — метионин					
0,1	323,59	328,3	332,95	337,63	342,31
1	-89,40	-90,70	-91,99	-93,28	-94,58
Ион Y^{3+} — DL-триптофан					
0,1	105,94	107,47	109,01	110,54	112,07
1	-28,78	-29,20	-29,62	-30,03	-30,45
Ион Sr^{2+} — метионин					
0,1	-770,26	-778,43	-786,60	-794,78	-802,95
1	34,14	34,50	34,86	35,22	35,58
Ион Sr^{2+} — DL-триптофан					
0,1	-306,48	-309,73	-312,99	-316,24	-319,50
1	-230,36	-232,80	-235,25	-237,69	-240,14
Ион Rb^+ — метионин					
0,1	27,50	27,89	28,29	28,68	29,07
1	2,68	2,72	2,75	2,79	2,82
Ион Rb^+ — DL-триптофан					
0,1	-13,9	-14,11	-14,3124	-14,5169	-14,72
1	6,734	6,83	6,924954	7,020005	7,115

Анализ полученных результатов показал, что уменьшение экзотермичности при возрастании ионной силы для ионов РЗЭ связано с деструкцией комплексов вследствие конкурирующих реакций нитрат ионов с биолигандами. Следовательно, возрастает роль энтропийной составляющей энергии Гиббса, заключающейся в формировании сложных ассоциатов состава ион металла – лиганд – моле-

кулы воды – нитрат-ионы. Возрастание экзотермичности с температурой при низких ионных силах позволяет судить об увеличении реакционной способности иона металла-комплексобразователя и об упрочнении связи с лигандом.

Сравнивая данные по константам устойчивости для метионина и DL-триптофана при ионной силе 0,1, пришли к выводу, что DL-триптофан проявляет низкую активность по отношению к ионам РЗЭ, которая объясняется стерическим влиянием радикала, а именно: низкой доступностью атома азота индольного цикла. В случае метионина присутствие атома серы в цепи увеличивает вероятность связывания иона металла [2]. Наиболее выгодными условиями протекания процесса комплексообразования являются ионная сила 0,1 и температура 318 К.

Установлено, что образование аминокислотных комплексов рубидия в водных растворах при ионной силе, равной 0,1, сопровождается выделением большого количества тепла, причем увеличение температуры только усиливает данный эффект. Следовательно, процесс комплексообразования в изучаемой системе протекает с высокой интенсивностью, посредством связывания ионов металла карбоксильной группой в случае метионина и сульфогруппой для метаниловой кислоты. Однако для иона рубидия, характеризуемого низкой плотностью заряда, имеет место и другой механизм связывания — через атом азота аминокислотной группы.

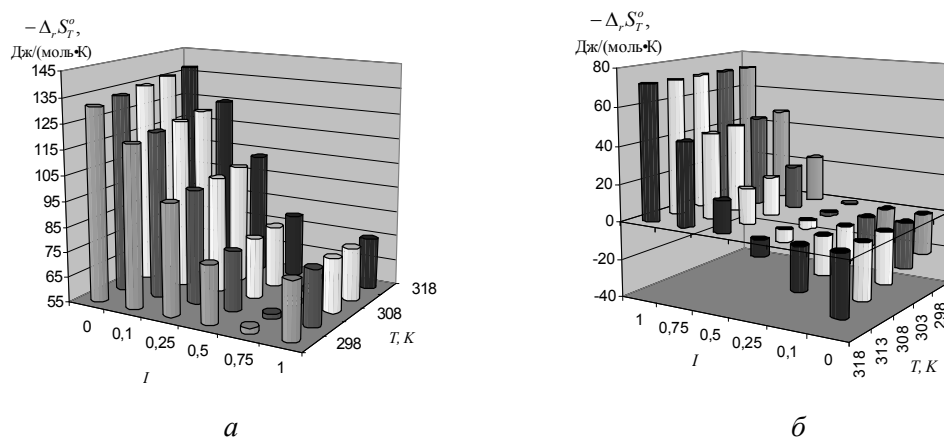


Рис. 2. Энтропийная составляющая энергии Гиббса процессов образования аминокислотных комплексов рубидия (I), с учетом воздействия температуры и ионной силы: а — триптофана; б — метионина

На основании результатов, представленных на рисунке 2, был проведен анализ данных по термодинамике комплексообразования, в основе которого лежит подход, описанный на представлениях Гэрни (табл. 2, 3).

При возрастании температуры наблюдается увеличение эндозффекта, это связано с перегруппировкой молекул воды в первой и второй гидратных оболочках, т.е. молекулы воды переходят с внутренней оболочки во внешнюю. Это явление наблюдается во всех случаях за исключением метионина при ионной силе 0,1.

Влияние ионной силы на прочность связи металл – лиганд и на общую энтальпию процесса отражается на образовании внешнесферных комплексов, особенно при высоких значениях ионной силы и низких температурах (298–303 К) и в случае метионина. При высоких температурах понижение устойчивости комплекса связано с прохождением конкурирующей реакции взаимодействия между ионами металлов и нитрат-ионами.

Значения энтропии подтверждают наблюдаемые эффекты. Кроме того, повышение энтропии с температурой свидетельствует об увеличении количества частиц, в частности, свободных молекул воды, вступающих во взаимодействие. А относительное понижение энтропии с возрастанием концентрации фонового электролита объясняется образованием внешнесферных комплексов. Кроме того, это явление определяется влиянием ионов металлов и фоновых ионов [3].

Т а б л и ц а 2

Изменение температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих термодинамических параметров реакций образования комплексов ионов рубидия с аминокислотами

I	Rb ⁺ + L = RbL				
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r H_{нз} = -\Delta_r G_{нз}^o$,	$-\Delta_r S_3^o$	A
	кДж/моль			Дж/моль·К	
	DL-триптофан				
0	30,72	-10,90	4,56	-139,60	7928,25
0,1	27,99	-9,92	7,08	-127,20	7223,84
0,25	23,52	-8,34	11,24	-106,90	6070,73
0,5	18,93	-6,71	15,32	-86,03	4884,31
0,75	14,34	-5,08	19,39	-65,18	3700,67
1	18,93	-6,71	14,28	-86,05	4885,15
	Метионин				
0	-3,06	1,09	36,53	13,93	-790,61
0,1	-1,12	0,40	34,67	5,12	-290,49
0,25	1,91	-0,68	31,66	-8,68	492,79
0,5	7,10	-2,52	26,61	-32,30	1833,70
0,75	12,40	-4,40	21,57	-56,37	3200,20
1	17,71	-6,28	16,52	-80,49	4569,49

Т а б л и ц а 3

Изменение температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих термодинамических параметров реакций образования комплексов ионов стронция с аминокислотами

I	Sr ²⁺ + 2L = SrL ₂				
	−Δ _r G ₃ ^o	−Δ _r H ₃ ^o	−Δ _r H _{нз} = −Δ _r G _{нз} ^o	−Δ _r S ₃ ^o	A
	кДж/моль			Дж/моль·К	
	DL-триптофан				
0	350,31	−124,20	−175,81	−1592,34	90404
0,1	343,86	−121,91	−169,43	−1562,98	88737
0,25	334,36	−118,55	−160,06	−1519,83	86287
0,5	318,59	−112,96	−144,50	−1448,17	82218
0,75	302,85	−107,37	−128,96	−1376,61	78156
1	287,12	−101,79	−113,43	−1305,11	74096
	Метионин				
0	690,81	−244,92	−599,79	−3140,05	178274
0,1	625,17	−221,65	−533,47	−2841,68	161334
0,25	526,90	−186,81	−434,20	−2395,00	135974
0,5	363,18	−128,76	−268,79	−1650,80	93723
0,75	199,47	−70,73	−103,41	−906,70	51477
1	35,78	−12,69	61,96	−162,65	9235

Для триптофана значение электростатической составляющей выше, чем значение неэлектростатической составляющей, это свидетельствует о том, что ион металла связывается по атому кислорода. Однако при ионной силе 1,00 для метионина значения электростатической $-\Delta_r G_{нз}^o$ и неэлектростатической $-\Delta_r G_3^o$ составляющих приравняются, и это говорит об ослабевании связи металл – лиганд. Данный процесс наблюдается в случае метионина и приводит к конкурирующим реакциям — перегруппировкам в результате взаимодействия ионов металлов, ионов фонового электролита и лигандов [3]. Анализ термодинамики процессов комплексообразования показал, что значения для рубидия и стронция резко отличаются от значений для иттрия и циркония, это, по-видимому, связано с электронной структурой *s*- и *d*-металлов.

По теории Пирсона (теория ЖМКО), ионы металлов можно расположить в следующем ряду по мере понижения жесткости: $Zr^{4+} > Y^{3+} > Sr^{2+} > Rb^{+}$. Однако необходимо отметить, что данный ряд состоит из ионов одной и той же степени окисленности [1]. В нашем случае ряд из ионов РЗЭ, полученный по изменению констант устойчивости комплексных соединений с аминокислотами, будет иметь такой же вид. Кроме того, известно, что самые устойчивые комплексы образуются в результате взаимодействия жестких кислот и жестких оснований (в данном случае аминокислот). Анализ полученных результатов показал, что триптофан в силу своей «жесткости» образует более устойчивые комплексы с изученными выше ионами РЗЭ.

Таким образом, в результате исследований установлено, что с увеличением заряда ионов РЗЭ увеличиваются значения констант устойчивости аминокислотных комплексов, при переходе от метионина к DL-триптофану константы устойчивости комплексов также увеличиваются, что связано с наличием боковых радикалов у молекулы триптофана.

References

- 1 Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov I.K. Complexons and metal's complexonates. — M.: Khimiya, 1988. — P. 513.
- 2 Brij Bhushan Tewari. Determination of stability constants of metal (II)–methionine and metal (I)–methionine–cysteine (binary & mixed) complexes an paper ionophoretic technique // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2007. — Vol. 52. — № 5. — P. 878–881.
- 3 Vassilyev V.P. About regularities in the thermodynamics of complex formation reactions // Russian Journal of Coordination Chemistry. — 1996. — Vol. 25. — № 5. — P. 416–418.

Ш.К.Әмерханова, Д.С.Белгібаева, Р.М.Шляпов, А.С.Уәли,
Н.Ж.Тәжімбетова, А.Д.Алинова

Сирек жер элементтерінің амин қышқылдарымен әрекеттесу процестерін рН-метрлік зерттеу

Мақалада температура мен иондық күштің кең аралығында DL-триптофан және метионин сияқты амин қышқылдарымен рубидий, стронций, иттрий және цирконил-иондарының комплекстүзу процестерін рН-метрлік зерттеу нәтижелері келтірілген. Комплекстүзу процестерінің термодинамикасы Гэрни теориясы тұрғысынан талданды. Рубидий және стронцийдің мәндері иттрий мен цирконил иондарынан ерекшеленеді, ол *s*- және *d*-металдардың электрондық құрылымына байланысты. Метиониннен DL-триптофанға ауысқан кезде комплекстердің тұрақтылығы артады, ол триптофан молекуласының бүйіріндегі радикалдың болуына байланысты.

Sh.K.Amerkhanova, D.S.Belgibayeva, R.M.Shlyapov, A.S.Uali,
N.Zh.Tazhimbetova, A.D.Alinova

pH-Metric investigation of interaction processes of rare-earth elements with aminoacids

In this article the results of pH-metric investigation of the complex formation processes of rubidium, strontium, yttrium ions and zirconium-ion with amino acids — DL-tryptophan, and methionine in a wide range of temperature and ionic strength are given. The complex formation thermodynamics has been interpreted by the theory of Gerni. The values for rubidium and strontium are very different from the values for yttrium- and zirconylions, which is linked to the electronic structure of *s*- and *d*-metals. The stability constants of complexes are also increasing in the transition from methionine to the DL-tryptophan, due to the presence of side radicals of tryptophan molecule.

Г.Б.Слепченко¹, Н.М.Дубова¹, Н.П.Пикула¹, А.А.Бакибаев¹,
М.И.Тартынова¹, Ш.К.Амерханова², В.И.Дерябина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: tartynova-marina@mail.ru);

²Казахдинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Вольтамперометрическое определение содержания селена и его форм в различных объектах

В работе приведены основные литературные данные по определению селена методами анодной и катодной вольтамперометрии (ВА) в различных объектах, основные результаты по выбору рабочих условий вольтамперометрического определения селена и разработки методик его количественного определения в водах, в пищевых продуктах и биологических объектах. Разработаны методики определения селена вольтамперометрическими методами и проведена их аттестация метрологической службой Томского политехнического университета. Сведения об аттестованных методиках внесены в Информационный фонд методик измерений, применяемых в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений в Российской Федерации (ФР), а часть из них — в Реестр методик, допущенных к использованию в Республике Казахстан.

Ключевые слова: селен, методы вольтамперометрии (ВА), инверсионной вольтамперометрии (ИВ), абсолютная чувствительность, мешающие элементы, фотохимическая обработка проб.

Селен является необходимым элементом для жизнедеятельности человека и животных. Он обладает выраженными антиоксидантными свойствами, стимулирует образование антител и тем самым повышает защиту организма от инфекций. Однако как избыток, так и недостаток селена приводит к тяжелым заболеваниям: при суточном потреблении более 350 мкг селен токсичен, при потреблении менее 70 мкг человек заболевает. Поэтому необходим контроль за содержанием селена не только в питьевой воде и пищевых продуктах, но и в объектах окружающей среды и биообъектах [1–4]. Для этих целей могут применяться методы вольтамперометрии (ВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВ), которые обладают высокой абсолютной чувствительностью при определении малых содержаний (следов) элементов на уровне 10^{-9} – 10^{-12} М. Это позволяет использовать малые навески проб для их предварительной обработки и избегать различных способов концентрирования следов элементов.

Для определения селена используют два варианта метода ИВ: катодную и анодную. Анодная ИВ основана на способности селена электрохимически осаждаться на индикаторном электроде в виде Se (0) в растворе фонового электролита при заданном потенциале электронакопления с последующим электрохимическим растворением (анодным окислением) с поверхности электрода при изменении потенциала в положительную сторону. Катодная ИВ основана на электронакоплении селена в форме малорастворимых соединений или адсорбированных комплексов (Cu_2Se , $\text{Se (IV)}\text{L}_{\text{адс}}$, HgSe [5] и др.) с последующим катодным восстановлением при наложении меняющегося потенциала.

В качестве индикаторных электродов используют разные электроды: золото-графитовый (ЗГЭ) [6, 7], ртутный в виде висящей капли (ВРКЭ) [8–13], ртутно-пленочный (РПЭ) [14], ртутно-графитовый (РГЭ) в режиме *in situ* [15], толстопленочный графитсодержащий (ТМГЭ) [16], серебряный [17] и другие электроды.

Применение различных вариантов метода ВА в следовом контроле селена представлено в ряде работ: прямая [18], адсорбционная [19] и квадратно-волновая [20] ВА применены для анализа проб природных вод; при анализе питьевых и минеральных вод и напитков использованы методы ИВ [9–11, 14, 21, 22], включая вариант катодной ИВ с разверткой потенциала в дифференциально-импульсном режиме и анодной ИВ [7, 18, 23, 24]. Известны работы по определению селена в различных пищевых продуктах и продовольственном сырье [13, 15, 19, 25, 26]. Определению селена методом ВА в твердых образцах (почвах, обработанных и необработанных остатками из печей для сжигания городских твердых отходов; растениях, выращенных на обогащенных селеном почвах) посвящены работы [27, 28].

Коллективом проблемной лаборатории кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета проводится работа по разработке и аттестации методик определения селена в различных объектах методами вольтамперометрии [6, 7, 15, 25, 28]. В данной работе приводятся основные экспериментальные данные по выбору условий определения селена методами анодной и катодной вольтамперометрии при разработке методик его количественного определения в водах, в пищевых продуктах и биологических объектах.

Анодная ИВ. В растворе фонового электролита HClO_4 концентрации 0,1–0,3 моль/дм³ испытаны золотые электроды различных типов: отшлифованный дисковый золотой, графитовый импрегнированный с нанесением тонкой золотой пленки в режиме *in situ*, а также пленочный золото-графитовый электрод, на который пленка золота наносилась электролизом заранее. Хорошо воспроизводимые аналитические сигналы селена в области концентраций от 0,001 до 0,3 мг/дм³ получены только на золотой пленке, нанесенной заранее на тщательно обезжиренный электрохимической очисткой графитовый электрод. В области концентраций от 0,01 до 0,1 мг/дм³ получены воспроизводимые пики селена также на золото-графитовом электроде (*in situ*) на основе стеклоуглерода.

Угловой коэффициент прямой на графике — величина тока пика селена; от концентрации селена практически не зависит толщина пленки золота при времени накопления от 100 до 300 с. Минимально определяемая концентрация селена на этом электроде при накоплении его в течение 300 с при потенциале (0,45±0,05) В составляет 0,001 мг/дм³, т.е. величину, равную 0,1 ПДК в питьевой воде. Для улучшения формы пика селена в области таких малых концентраций рекомендуется применять режим дифференцирования тока.

При определении содержания селена изучено влияние мешающих элементов, в первую очередь, встречающихся в природных минеральных водах, поскольку это один из наиболее распространенных объектов с содержанием селена. Показано, что пик селена (на уровне ПДК) остается неизменным в присутствии избытка ионов меди (30:1), железа (500:1), мышьяка (10:1), щелочных и щелочноземельных металлов (10000:1). Не мешают все ионы металлов, которые электрохимически восстанавливаются при потенциале отрицательнее (–0,40 В). Из анионов не мешают перхлораты, сульфаты, фосфаты, нитраты. Однако анионы, которые образуют с золотом прочные комплексы и сдвигают потенциал его растворения, маскируют пик селена; к ним относятся хлориды, бромиды, йодиды. Нитриты окисляются на золотом электроде в области окисления селена. Поскольку природные воды, особенно минеральные, содержат большое количество галогенид-ионов, то для получения пика селена использовали прием смены электролита. При этом электронакопление селена проводили в присутствии мешающих анионов, а анодное растворение концентрата — в чистом фоновом электролите (хлорной кислоте).

В природных водах селен может находиться как в форме неорганических (селениды, селениты, селенаты), так и органических (метилированные соединения, селенопротеины и др.) соединений. При выборе способа пробоподготовки для определения суммарного содержания селена необходимо учитывать природу матрицы, возможность улетучивания соединений селена при нагревании, необходимость перевода всех форм селена в электрохимически активный селен (+4).

При анализе природных вод испытана фотохимическая обработки проб, которая не только устраняет влияние мешающих поверхностно-активных веществ (ПАВ), но и обеспечивает получение нужной формы селена.

Схема пробоподготовки включает в себя ультрафиолетовое (УФ) облучение с добавлением 30 % раствора H_2O_2 , при котором происходит разрушение ПАВ, фотоокисление разных форм селена до $\text{Se}(6+)$ и $\text{Se}(4+)$ с последующим повторным УФ-облучением с добавлением раствора NaOH .

В работе изучены основные параметры, влияющие на полноту выхода селена (длина волн фотоисточника, количество перекиси водорода, pH раствора на стадии окисления и фотовосстановления, время УФ-облучения), в результате чего выбраны оптимальные рабочие значения этих параметров (табл. 1).

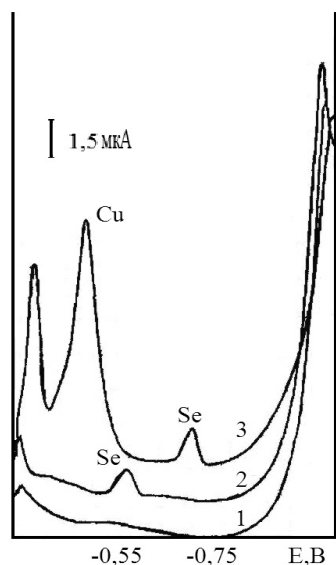
Т а б л и ц а 1

Выбор рабочих параметров пробоподготовки, влияющих на определение содержания селена

№	Параметры воздействия	Изученные значения параметров	Выбранные значения параметров
1	Длины волн фотоисточника: – ртутная лампа среднего давления, нм – ртутная лампа низкого давления, нм	245 (ДРТ-230) 185 и 245 (ДРБ-20)	185 и 245 (ДРБ-20)
2	Количество перекиси водорода, мл	0,010–0,060	0,02
3	Величина pH на стадии окисления	1–8	6
4	Время УФ-облучения, мин	30–60	40
5	Величина pH на стадии фотовосстановления $\text{Se}(6+)\rightarrow\text{Se}(4+)$	6–15	9–10
6	Время УФ-облучения, мин	10–60	30

Проверку правильности определения селена в водах проводили методом «введено-найдено», вводя известное количество селена (4+) и селена (6+). Количество селена определяли методом анодной ИВ с ЗГЭ в фоновом электролите хлорной кислоты. Применяли прием смены электролита для устранения влияния хлоридов и нитритов, возникающих при УФ-облучении нитратов, содержащихся в природных водах.

Катодная ИВ. В фоновом электролите 0,60 моль/дм³ соляной кислоты, содержащей $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ртути (II) в отсутствие меди (II), после проведения электролиза при –0,2 В аналитический сигнал селена фиксируется на ртутно-графитовом электроде при потенциале –0,55 В, что отражает процесс восстановления пленки селенида ртути. В присутствии в фоновом электролите более 0,5 мг/дм³ меди (II) на вольтамперограмме появляется новый пик (–0,7... 0,75 В). Этот сигнал слабо зависит от концентрации меди (II) при увеличении ее концентрации выше 3,0 мг/дм³; он обусловлен восстановлением селена из селенида меди (см. рис.).



- 1 — 0,6 моль/дм³ HCl + 5 мг/дм³ Hg (II);
 2 — то же, что (1) + 0,020 мг/дм³ Se (IV);
 3 — то же, что (2) + 2 мг/дм³ Cu (II)

Рисунок. Вольтамперограммы катодного восстановления селена после накопления в течение 60 с на РГЭ при –0,20 В

Исследования показывают, что при выбранном оптимальном потенциале электронакопления, равном –0,20 В, на электроде протекают следующие процессы: электрохимическое восстановление селена (IV) до селенида (кривая 2 на рис.); электровосстановление меди (II) до меди (I) в хлоридной среде с образованием малорастворимого селенида меди на ртутной пленке, выделенной на поверхности графита (кривая 3 на рис.). При более отрицательном потенциале электронакопления аналитический сигнал меди уменьшается, так как медь восстанавливается до металлической и образует амальгаму.

С увеличением скорости изменения потенциала ток пика селена пропорционально возрастает, что характерно для процесса восстановления осадка с поверхности электрода. Выбрана скорость изменения потенциала, равная 50 мВ/с, так как при больших скоростях возрастает остаточный ток, при этом форма пика селена искажается и сходимость результатов ухудшается. Ток пика селена уменьшается при использовании линейной или ступенчатой развертки потенциала. При перемешивании растворов потоком газообразного азота (вместо вибрации электродов) величины сигналов селена также уменьшаются. В выбранных условиях зависимость величины тока пика от концентрации селена (IV) прямолинейна до 0,1 мг/дм³. При указанной выше концентрации прямолинейность нарушается, что указывает на образование более толстого слоя осадка, не участвующего в электродном процессе. Ток пика селена

возрастает также с увеличением времени накопления до 300 с (при концентрации селена 0,02 мг/дм³).

При изучении мешающего влияния различных ионов на высоту и потенциал катодного пика селена установлено, что не мешают 10000-кратные избыточные количества ионов Mg, 100-кратные количества ионов Zn, Fe, 10-кратные количества ионов Pb, Cd и равные количества ионов никеля и йодида. Добавление в раствор ионов As полностью маскирует пик селена при –0,7 В. Однако при проведении предварительной подготовки анализируемых проб ионы As (3+) окисляются до ионов As (5+), которые не мешают определению селена.

В пищевых продуктах и биологических объектах селен может содержаться как в неорганической, так и в органической формах. Поэтому потребовалась разработка универсальной методики пробоподготовки для всех видов продуктов, предусматривающей и разрушение органической матрицы, и перевод всех форм селена в форму Se (4+). Разработана методика мокрого озоления проб с добавлением азотной кислоты, пероксида водорода и нитрата магния, дальнейшего прокалывания сухого остатка и последующего восстановления селена из формы Se (6+) в форму Se (4+) с помощью соляной кислоты при слабом нагревании. Определение общего селена в форме Se (4+) проводили методом катодной ИВ с РГЭ в растворе фонового электролита HCl, так как золотой электрод в данных условиях растворяется при анодной поляризации.

При анализе объектов сложной органической матрицы с целью определения неорганических и органических форм селена изучены закономерности использования различных реагентов (вода, растворы кислот, щелочи, ферментов) и физических воздействий (ультразвуковое и микроволновое воздействия, замораживание). Показано, что применение дополнительных физических воздействий на стадии экстрагирования, а также кислотной и ферментативной экстракции значительно увеличивает выход растворимых форм селена в водный экстракт.

С помощью ионного обмена (на анионите АВ-17-8 и катионите КУ-2-8) найдены условия разделения неорганических и органических форм селена и предложен алгоритм их определения из водных экстрактов растительного сырья и растворов биологически активных добавок.

Проведенные исследования позволили разработать методики определения содержания селена в различных объектах методами вольтамперометрии и оценить метрологические характеристики разработанных методик анализа. Оценивание показателей прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) проведено на основе межлабораторных экспериментов с участием от 5 до 10 лабораторий (для разных методик). Оценивание показателей правильности проводили несколькими методами: с использованием стандартных образцов с известным содержанием селена, методом «введено-найде-но», методом удвоения навесок.

Аттестация разработанных методик определения селена вольтамперометрическими методами проведена аккредитованной метрологической службой Томского политехнического университета, сведения об аттестованных методиках внесены в Информационный фонд методик измерений, применяемых в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений в Российской Федерации (ФР), а часть из них — в Реестр методик, допущенных к использованию в Республике Казахстан (KZ). Сведения об этих методиках анализа и их метрологических характеристиках приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Основные метрологические характеристики аттестованных методик определения содержания селена в различных объектах вольтамперометрическими методами

Объект анализа	Диапазон измерения, мг/дм ³ (мг/кг)	<i>r</i> , мг/кг (мг/дм ³)	<i>R</i> , мг/кг (мг/дм ³)	δ , %	Нормативный документ
Воды питьевые, минеральные природные, столовые, лечебно-столовые	От 0,003 до 0,050 включ.	20	40	56	МУ 08–47/082, ФР.1.31.2001.00235, KZ.07.00.00715–2007
Почвы	От 0,004 до 0,4 включ.	28	36	30	МУ 08–47/203, ФР.1.29.2010.07102
Продукты пищевые и продовольственное сырье	От 0,01 до 0,03 включ.	39	50	35	МУ 08–47/132, ФР.1.31.2003.00935, KZ.07.00.00694–2007
	Св. 0,03 до 1,0 включ.	25	32	26	
Зерно, корма, комбикорма	От 0,05 до 10 включ.	28	42	32	МУ 08–47/247
Биологически активные добавки	От 0,1 до 50 включ.	25	36	30	МУ 08–47/142, ФР.1.31.2004.01072
Биологические объекты: волосы	От 0,05 до 10,0 включ.	28	42	30	МУ 08–47/197, ФР.1.31.2006.02273
Грудное молоко	От 0,001 до 0,2 включ.	42	45	32	МУ 08–47/222, ФР.1.31.2009.06239
Кровь, сыворотка крови	От 0,004 до 0,5 включ.	17	34	26	08–47/194, ФР.1.31.2006.02270
Моча	От 0,004 до 0,4 включ.	22	29	28	08–47/137, ФР.1.31.2003.00936
Детские игрушки	От 0,6 до 200 включ.	28	42	42	08–47/145, ФР.1.31.2004.01075, KZ.07.00.00805–2008
Сырье растительное, экстракты и напитки на их основе	От 0,01 до 1,0 включ.	25	36	26	08–47/221, ФР.1.31.2009.06238

Примечание. *r* — предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений); *R* — предел воспроизводимости (для двух результатов измерений); δ — относительное значение показателя точности (границы, в которых находится погрешность методики).

Методики широко используются в химических, аналитических испытательных лабораториях органов и служб контроля качества и безопасности продуктов питания и питьевых вод, служб санитарии, охраны окружающей среды, ветеринарии, здравоохранения и др.

Таким образом, проведены экспериментальные исследования по выбору рабочих условий для определения содержания селена общего и его отдельных форм методами анодной и катодной вольтамперометрии. Предложена процедура предварительной подготовки проб различных объектов, включающая этап перевода всех форм селена в электроактивную форму в виде Se (IV). Разработаны и аттестованы методики количественного определения селена в водах различных типов, в пищевых продуктах и биологических объектах (кровь, моча, волосы и др.).

References

- 1 Ermakov V.V., Kovalskiy V.V. Biological Value of Selenium. — M.: Nauka, 1974. — 294 p.
- 2 Volkotrub L.P., Andronova T.V. The Role of Selenium in Disease Development and Prevention // Hygiene and Sanitary. — 2001. — № 3. — P. 57–61.
- 3 Avitsyn A.P., Zhavoronkov A.A., Strochkova A.S. Microelements of the Human Being: Etiology, Classification, Organopathology. — M.: Medicine, 1991. — 496 p.
- 4 Tutelyan V.A., Knyazhev V.A., Khotimchenko S.A. et al. Selenium in Human Organism: Metabolism, Antioxidant Properties, and Its Role in Cancerogenesis. — M.: Russian Academy of Medical Sciences Publishers, 2002. — 224 p.
- 5 Toropova V.F., Polyakov Yu.N. et al. Concentration and Voltammetry Determination of Selenium and Tellurium Using Redox and Catalytic Processes on A Stationary Mercury Electrode // Analytical Chemistry Journal. — 1980. — Vol. 55. № 2. — P. 286.
- 6 Zakharova E.A., Filichkina O.G., Pikula N.P. A New Procedure for Selenium Determination in Water by Anodic Stripping Voltammetry // Plant Laboratory. — 1999. — Vol. 65. — № 2. — P. 3–6.
- 7 GOST P 52315-2005. Non-alcoholic beverages, mineralized and drinking waters. Inversion-voltammetric Method for Selenium Mass Content Determination. — M.: Standards Publishers, 2005. — 50 p.
- 8 Locatelli C. Anodic and cathodic stripping voltammetry in the simultaneous determination of toxic metals in environmental samples // Electroanalysis. — 1997. — Vol. 9. — № 13. — P. 1014–1017.
- 9 Elleouet C., Quentel F., Madec C. Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry // Wat. Res. — 1996. — Vol. 30. — № 4. — P. 909–914.
- 10 Quentel F., Elleouet C. Speciation analysis of selenium in seawater by cathodic stripping voltammetry // Electroanalysis. — 1999. — Vol. 11. — № 1. — P. 47–51.
- 11 Popoff P., Bocci F., Lanza F. Speciation of selenium in natural waters and snow by DPCSV at the hanging mercury drop electrode // Microchemical Journal. — 1998. — Vol. 59. — P. 50–76.
- 12 Zakharova E.A., Filichkina O.G., Deryabina V.I. A Research Regarding Electrochemical Determination of Selenium Forms in Natural Objects, Foods, and Biologically Active Food Supplements // All-Russian Scientific Conference «Elektroanalitika». — Ekaterinburg, 2005.
- 13 Lambert D.F., Turoczy N.J. Comparison of digestion methods for the determination of selenium in fish tissue by cathodes stripping voltammetry // Anal. Chem. Acta. — 2000. — Vol. 408. — P. 97–102.
- 14 Rubinskaya T.B., Kovaleva S.V., Kulagin E.M. et al. Determination of Selenium (IV) on A Filmed-Mercury Electrode by Stripping Voltammetry // Analytical Chemistry Journal. — 2003. — Vol. 58. — № 2. — P. 187–192.
- 15 Filichkina O.G., Zakharova E.A., Slepchenko G.B. Determination of Selenium in Foods by Cathodes Inversion Voltammetry on A Mercury-graphite electrode // Analytical Chemistry Journal. — 2004. — Vol. 59. — № 5. — P. 541–546.
- 16 Stozhko N.Yu., Shalygina Zh.V., Malakhova N.A. Thick-filmed Graphite Electrodes for Determination of Selenium by Inversion Voltammetry // Analytical Chemistry Journal. — 2004. — Vol. 59. — № 4. — P. 421–428.
- 17 Ishiyama T., Tanaka T. Cathodic stripping voltammetry of selenium (IV) at a silver disk electrode // Analytical Chemistry Journal. — 1996. — Vol. 68. — № 21. — P. 3789–3792.
- 18 Carvalho leando M., Bohher Denise, Koschinky Andrea. Voltammetric determination of Se (IV) and Se (VI) soline samples, Studies with seawater, hydrothermal and hemodialysis fluids // Anal. chem. acta. — 2009. — Vol. 648. — № 2. — P. 162–166.
- 19 Zaitsev N.K. The use of Adsorption Voltammetry in Trace Control of Inorganic Ions (review) // Plant Laboratory. — 1999. — Vol. 65. — № 1. — P. 3–15.
- 20 Bertolino Franco A., Torriero Angel A. J. et al. Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon // Anal. chem. acta. — 2006. — Vol. 572. — № 1. — P. 32–38.
- 21 Lange B., Berg C.M.G. Determination of selenium by catalytic cathodes stripping voltammetry // Anal. Chem. Acta. — 2000. — Vol. 418. — P. 33–42.
- 22 Carvalho L.M., Schwedt G. et al. Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system // Analyst. — 1999. — Vol. 124. — P. 1803–1809.
- 23 Batueva D.M. Determination of Selenium in Waters by Stripping Voltammetry / Batueva D. M., Imsyrova A.F., Alekseeva E.A. // Actual Problems of Appropriate Nutrition in Endemic Regions: All-Russian Scientific Conference, Ulan-Ude, October 10–12, 2002. — Ulan-Ude, 2002. — P. 8–10.
- 24 Ferri Tommaso. Determination of Se (IV) and Se (VI) in Italian mineral waters // Ann. chim. — 2006. — Vol. 96. — № 11, 12. — P. 647–656.

- 25 Antonova S.G., Elesova E.E. et al. Selenium Content and Determination in Food // Food Industry. — 2009. — № 2. — P. 8–10.
- 26 Panigati Monika, Falciola Luigi et al. Determination of selenium in Italian rises by differential pulse cathodic stripping voltammetry // Food chem. — 2007. — Vol. 105. — № 3. — P. 1091–1098.
- 27 Bagnoli F., Bianchi A., Ceccarini A., Fuoco R., Giannarelli S. Trace metals and organic pollutants in treated and untreated residues from urban solid waste incinerators // Microchem. J. — 2005. — Vol. 79. — № 1. — P. 2.
- 28 Deryabina V.I., Zakharova E.A. et al. Total Selenium and Its Forms Determination by Stripping Voltammetry Using Different Ways of Sample Preparation // 6 All-Russian Conference on Analysis of Environmental Objects «ЕКОАНАЛИТИКА – 2006», Samara, September, 26–30, 2006: Reports abstracts. — Samara, 2006. — P. 134.

Г.Б.Слепченко, Н.М.Дубова, Н.П.Пикула, А.А.Бакибаев,
М.И.Тартынова, Ш.К.Әмерханова, В.И.Дерябина

Селен мен оның әр түрлі нышандардағы формаларының құрамын вольтамперметрлік анықтау

Мақалада анионды және катионды вольтамперметриялық әдіспен селенді әр түрлі нышандарда анықтаудың негізгі әдеби ақпараты, сондай-ақ селен және оны суда, тамақ өнімдерінде және биологиялық нышандарда сандық анықтау әдістерінің вольтамперметриялық анықтаудың жұмыс жағдайларын таңдаудың негізгі нәтижелері берілген. Селенді вольтамперметрлік әдістермен анықтау әдістері шығарылған және олардың аттестациясы Томск политехникалық университетінің метрологиялық қызметімен жүргізілді. Аттестациядан өткен әдістер Ресей Федерациясының Өлшеу біртұтастығын қамтамасыз ететін мемлекеттік реттеу саласының өлшеу әдістерінің ақпараттық қорына, ал кейбіреулері Қазақстан Республикасында Қолдануға рұқсат етілген әдістер реестріне енгізілген.

G.B.Slepchenko¹, N.M.Dubova¹, N.P.Pikula¹, A.A.Bakibaev¹,
M.I.Tartynova¹, Sh.K.Amerkhanova², V.I.Derybina¹

Voltammetric determination of selenium and its forms content in various objects

In this paper some basic data from the published sources concerning determination of selenium by anodic and cathodic stripping voltammetry in various matrices are presented. The key results regarding the choice of analytical conditions for the selenium voltammetric determination are also reported. Besides, the article describes the developed procedures for selenium quantitative determination in food and various biological objects. The voltammetric methods of selenium definition techniques have been developed and their certification by metrological service of Tomsk polytechnical university was carried out. The data of the certified techniques have been included in the Information fund of the measurement techniques applied in the spheres of state regulation of maintenance of unity of measurements in the Russian Federation, and a part of them — to the Register of the techniques accepted to use in the Republic of Kazakhstan.

Б.К.Касенов¹, Б.Т.Ермаганбет², А.Д.Рахишева², Н.Е.Бекенова²¹АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда;²Казахский университет технологии и бизнеса, Астана

Термодинамические и теплофизические характеристики углей разреза «Северный» Экибастузского региона

В статье приведены результаты термодинамических и теплофизических исследований углей различных пластов разреза «Северный» Экибастузского бассейна. Впервые методами динамической калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности углей 16 пластов, рассчитаны их температуропроводности. Экспериментальными и расчетными методами определены их энтальпии сгорания. На основании полученных результатов даны рекомендации по наиболее перспективным углям для их использования в топливной промышленности.

Ключевые слова: динамическая калориметрия, теплоемкость и теплопроводность углей, температуропроводность, энтальпия сгорания, химический и рентгенофазный анализ, метод наименьших квадратов.

Исследование теплофизических и термодинамических характеристик углей является основой для определения их теплотворной способности. Изучение указанных показателей углей требует большого труда, проведения экспериментальных исследований на калориметрах различного назначения. Поэтому проведение точных экспериментальных исследований по определению основных тепловых характеристик углей имеет очень важное значение для оценки теплотворной способности углей. В связи с изложенным выше в данной работе приведены результаты экспериментальных и расчетных работ по определению теплофизических характеристик углей 16 пластов разреза «Северный» Экибастузского бассейна с учетом обобщения наших результатов, приведенных в [1].

Следует отметить, что до проведения калориметрических исследований проведен детальный химический и рентгенофазовый анализ изучаемых углей отмеченных выше 16 пластов [2].

Измерение изобарной теплоемкости проводили в интервале 298,15–423 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Градуировку прибора проводили определением тепловой проводимости тепломера K_T в виде стандартного медного образца. Предел допускаемой погрешности прибора $\pm 10,0\%$. Время запаздывания образца до нужной температуры регистрировали секундомером. При каждой температуре (шаг 25 К) проводили по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Верхний предел температуры (423 К) определен тем, что выше этой температуры начинается изменение веса угля и происходят процессы набухания. Результаты калориметрических измерений приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Теплоемкость углей разреза «Северный»

№ пластов	Теплоемкость, Дж/(г·К), при различных температурах, К					
	298,15	323	348	373	398	423
6.8	0,5453	0,7757	1,0672	1,3941	1,5669	2,2434
5.9	0,4966	0,6904	1,1650	1,5848	1,7321	2,7966
8.6	0,590	0,8577	1,2040	1,5871	1,7901	2,6358
2.3	0,9492	1,0168	1,0898	1,1525	1,2284	1,6719
4.4	0,1393	0,3895	1,1571	1,3455	1,4639	1,8216
9.0	0,7454	1,0765	1,4366	1,7926	2,1162	2,6360
1.0	1,1307	1,1370	1,2340	1,4398	1,3077	1,8931
6.0	0,9478	1,1253	1,3224	1,6740	1,6735	2,1897
7.1	0,8840	1,0999	1,3567	1,6244	1,8142	2,3190
2.8	0,8239	1,0029	1,1782	1,3694	1,5341	1,6836
4.0	1,1060	1,2310	1,4930	1,7976	1,8396	2,3427
1.8	0,537	0,8303	1,1817	1,5078	1,8068	2,5370
1.0	0,7724	1,0731	1,4054	1,7318	2,0270	2,5497
5.2	0,3647	0,8101	1,2280	1,4051	1,5042	1,485
1.9	0,6756	0,8802	1,1520	1,4699	1,5950	2,2477
4.6	0,4212	0,8655	1,2633	1,5764	1,7657	1,1755

Методом наименьших квадратов получены уравнения температурной зависимости теплоемкости углей в указанном температурном интервале (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Уравнения температурной зависимости углей (C_p^0 , Дж/г·К)

№ пластов	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2$, Дж/г·К			ΔT , К
	a	b	c	
6.8	-8,68	0,02312	207417	298,15–423
5.9	-31,87	0,0722	962000	—"
8.6	-10,9	0,030	268833	—"
2.3	-0,424	0,00329	18183	—"
4.4	-0,28	0,00439	-79593	—"
9.0	-5,94	0,01913	87833	—"
1.0	-7,34	0,01835	266632	—"
6.0	-6,13	0,0175	165667	—"
7.1	-5,88	0,01764	134333	—"
2.8	-0,88	0,00624	13367	—"
4.0	-5,76	0,0170	160417	—"
1.8	-9,31	0,02536	203250	—"
1.0	-6,04	0,0189	103417	—"
5.2	-2,78	0,01313	-68917	—"
1.9	-8,30	0,0222	209667	—"
4.6	-1,07	0,0096	-121833	—"

С теплоемкостью связаны также другие важнейшие свойства — теплопроводность и температуропроводность. Под теплопроводностью понимается скорость непосредственной передачи тепла в теле, выраженная в калориях на 1 м/час при разности температуры 1°, и она обозначается индексом λ .

Теплопроводность исследуемых углей определяли на приборе ИТ-Л-400, в котором измерительная ячейка разогревалась с постоянной скоростью до температуры 400 °С (673 К). Градуировка измерителя заключается в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера (K_T) и теплового сопротивления (P_K), учитывающего контактное сопротивление образца. Тепловая проводимость тепломера определяется по стандартному образцу из плавленого кварца марки ГОСТ 15130-69.

В таблице 3 приведены температурные зависимости теплопроводностей (λ) углей.

Т а б л и ц а 3

Теплопроводность (λ) углей при температурах 298,15–423 К

№ пластов	λ , Дж/см·час·К, при различных температурах, К					
	298,15	323	348	373	398	423
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
6.8	1,0730	0,7825	0,5820	0,4815	0,4810	0,4805
5.9	0,7480	0,6127	0,3623	0,4829	0,4887	0,5145
8.6	1,4361	0,9728	0,7096	0,6463	0,5831	0,6198
2.3	0,9133	0,8672	0,7872	0,8049	0,7888	0,7926
4.4	0,4675	0,2114	0,1554	0,0995	0,2435	0,3875
9.0	1,5237	1,0522	0,7807	0,7092	0,6377	0,7662
1.0	1,3433	1,0391	0,8348	0,7306	0,7263	0,7220
6.0	1,1418	0,8313	0,6208	0,6103	0,5998	0,5893
7.1	1,6192	1,2169	0,9146	0,8124	0,8102	0,9079
2.8	1,4092	1,2069	1,1047	1,0024	1,0002	0,9979
4.0	0,9618	0,7523	0,5428	0,5332	0,5238	0,6142
1.8	1,8314	1,0641	0,6934	0,5296	0,5624	0,6951
1.0	1,2466	0,8643	0,6821	0,4998	0,5176	0,6353
5.2	2,3459	1,7464	1,3469	1,1475	1,0480	1,0485

Как указано выше, методом наименьших квадратов выведены уравнения температурной зависимости теплопроводности углей в интервале 298,15–423 К, которые приведены в таблице 4. Далее для вычисления теплопроводности углей определяли их плотности.

Т а б л и ц а 4

Уравнения температурной зависимости теплопроводности углей (λ)

№ пластов	Коэффициенты уравнения $\lambda = a + bT + cT^{-2}$, Дж/см·час·К			Температурный интервал, К	Коэффициент корреляции, R
	a	b	$c \cdot 10^5$		
6.8	-6,587	$1,198 \cdot 10^{-2}$	3,632	298,15–423	0,90
5.9	-3,395	$6,630 \cdot 10^{-3}$	1,886	—	0,88
8.6	-9,569	$1,747 \cdot 10^{-2}$	5,161	—	0,91
2.3	$-7,049 \cdot 10^{-2}$	$1,355 \cdot 10^{-3}$	0,518	—	0,77
4.4	-9,425	$1,776 \cdot 10^{-2}$	4,083	—	0,83
9.0	-11,476	$2,114 \cdot 10^{-2}$	5,958	—	0,83
1.0	-6,282	$1,183 \cdot 10^{-2}$	3,690	—	0,96
6.0	-8,401	$1,558 \cdot 10^{-2}$	4,432	—	0,94
7.1	-8,522	$1,591 \cdot 10^{-2}$	4,479	—	0,83
2.8	-3,748	$7,910 \cdot 10^{-3}$	2,553	—	0,72
4.0	-6,101	$1,162 \cdot 10^{-2}$	3,254	—	0,86
1.8	-16,303	$2,931 \cdot 10^{-2}$	8,342	—	0,91
1.0	-9,133	$1,671 \cdot 10^{-2}$	4,860	—	0,88
5.2	-11,119	$2,002 \cdot 10^{-2}$	6,369	—	0,86

Как видно из представленных в таблице 4 уравнений, значения теплопроводности большинства исследуемых углей резко снижаются от 298,15 до 423 К. Высокие значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о достоверности полученных уравнений.

Плотность углей определяли пикнометрическим методом. Использовали пикнометры емкостью 5 мл. В качестве индифферентной жидкости использовали воду. Ниже, в таблице 5, приведены результаты определения плотности (удельного веса, γ) углей.

Т а б л и ц а 5

Пикнометрические плотности углей

№ пластов	γ , г/см ³	№ пластов	γ , г/см ³
6.8	1,4906	7.1	1,4695
5.9	1,4744	2.8	1,8651
8.6	1,4922	4.0	1,5580
2.3	1,9534	1.8	1,5643
4.4	1,5369	1.0	1,4602
9.0	1,4564	5.2	1,5017
1.0	1,9191	1.9	1,8019
6.0	1,3950	4.6	1,5940

Из данных таблицы 5 видно, что большей плотностью обладает уголь из пласта 2.3, где содержание углерода является наименьшим (16,38 %), а зольность наибольшей (74,05 %). Далее с использованием экспериментальных данных по теплоемкостям и плотностей определили температуропроводность углей.

Известно, что температуропроводность является физической величиной, которая характеризует теплоинерционные свойства. Чем больше эта величина, тем скорее нагревается или охлаждается исследуемый уголь. Величина температуропроводности тел (a) определяется как отношение:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma}, \text{ см}^2/\text{час}, \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, Дж/см·час·К; c — удельная теплоемкость, Дж/г·К; γ — удельный вес, г/см³.

На основании полученных экспериментальных данных по теплоемкостям и плотностям нами по формуле (1) вычислены температуропроводности углей в интервале 298,15–423 К, которые приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

Температурные зависимости температуропроводности углей различных пластов

№ пластов	$\alpha, \text{см}^2/\text{час}$					
	298,15	323	348	373	398	423
6.8	1,3201	0,6767	0,3876	0,2317	0,2059	0,1437
5.9	0,7480	0,6127	0,3623	0,4829	0,4887	0,5145
8.6	1,6314	0,7602	0,3949	0,2729	0,2183	0,1575
2.3	0,4926	0,4365	0,3697	0,3576	0,3284	0,2425
4.4	2,1845	0,3531	0,0874	0,0489	0,1082	0,1384
9.0	1,3742	0,1348	0,0792	0,0381	0,0790	0,1009
1.0	0,6187	0,4759	0,3776	0,2472	0,2894	0,1986
6.0	0,8636	0,5295	0,3365	0,2613	0,2569	0,1929
7.1	1,2465	0,7528	0,4587	0,3403	0,3040	0,2664
2.8	0,9169	0,6470	0,5027	0,3925	0,3511	0,3180
4.0	0,5581	0,3922	0,2333	0,1852	0,1831	0,3495
1.8	2,1802	0,8193	0,3752	0,2245	0,1990	0,1752
1.0	1,1056	0,5515	0,3324	0,1976	0,1748	0,1707
5.2	4,2795	1,4354	0,7303	0,5435	0,4966	0,4700

Данные таблицы 6 показывают, что с повышением температуры температуропроводность углей падает, что связано, в первую очередь, с тем, что величина, находящаяся в числителе в формуле (1), — теплопроводность, также с повышением температуры падает. Относительно большей температуропроводностью при стандартных условиях (т.е. при 298,15 К) обладают угли из пластов 4.4; 1.8 и 5.2.

Для определения теплоты сгорания углей выбраны отдельные образцы углей с различными содержаниями составляющих их компонентов. Для опытов отобраны угли из пластов 8.6 (содержание углерода 57,48 %), 6.0 (C = 44,63 %) и 4.0 (C = 40,56 %). Теплоту сгорания углей определяли по ГОСТу 147-54. Сущность метода заключается в сжигании навески топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода и в количественном измерении выделившегося при этом тепла. На основании калориметрических измерений установлено, что теплоты сгорания отобранных углей имеют следующие значения: –21225 кДж/кг (8.6), –13623 кДж/кг (6.0) и –9443 кДж/кг (4.0). Полученные результаты показывают, что абсолютные значения теплот сгорания уменьшаются симбатно в связи с понижением содержания углерода в составе угля.

Методом наименьших квадратов получено уравнение, которое показывает зависимость теплоты сгорания углей от процентного содержания углерода в угле:

$$\Delta H^0_{\text{сгор}} = 17161 - 671,5 (\%, \text{C}), \text{кДж/кг.} \quad (2)$$

На основании полученного уравнения вычислены теплоты сгорания углей остальных пластов (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Теплоты сгорания углей

№ пластов М.П.	Содержание углерода, %	$-\Delta H^0_{\text{сгор}}, \text{кДж/кг}$		№ пластов М.П.	Содержание углерода, %	$-\Delta H^0_{\text{сгор}}, \text{кДж/кг}$	
		эксперимент	расчет			эксперимент	расчет
6.8	56,94		21074,2	7.1	52,05		17790,6
5.9	52,39		18018,9	4.0	40,56	9443	10075,0
8.6	57,48	21225	21435,5	1.8	37,33		7906,1
4.4	48,16		15715,6	1.0	53,13		18515,8
9.0	54,17		19214,2	5.2	40,56		10075,0
1.0	30,23		3319,8	1.9	27,73		1191,1
6.0	44,63	13623	12807,1	4.6	36,12		7093,6

Из данных таблицы 7 видно, что удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных по теплотам сгорания углей пластов (8.6), (6.0) и (4.0) показывает достоверность полученного нами уравнения (2) и корректность значений теплот сгорания углей других пластов, вычисленных на основе указанного уравнения.

Данные таблицы 7 показывают, что наиболее большими теплотами сгорания обладают угли пластов (6.8), (5.9), (8.6), (9.0), (7.1) и 1.0 (вторая разновидность).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что наиболее благоприятными для сжигания в ТЭЦ являются угли пластов (6.8), (5.9), (8.6), (9.0), (7.1) и (1.0) — вторая разновидность, которые характеризуются большим содержанием углерода, относительно наименьшей зольностью, меньшей теплоемкостью, высокими значениями теплопроводности, температуропроводности и теплотами сгорания. Средними указанными выше показателями обладают угли пластов (4.4), (6.0), (4.0) и (5.2).

References

- 1 Kassenov B.K., Ermaganbet B.T. et al. Chemical and X-ray phase analysis of coals of various layers of Ekibastuzsky region' section «Northern» // Science and its role in the modern world: Materials of the International scientifically-practical conference. — Karaganda: Bolashak-baspa, 2011. — Vol. 7. — P. 152–154.
- 2 Ibid. — P. 148–152.

Б.К.Қасенов, Б.Т.Ермағанбет, А.Д.Рахисева, Н.Е.Бекенова

Екібастұз аймағының «Солтүстік» кен көмірінің термодинамикалық және жылуфизикалық қасиеттері

Мақалада Екібастұз бассейнінің «Северный» разрезінің 16 әр түрлі қабаттарынан алынған көмірлердің термодинамикалық және теплофизикалық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Алғаш рет динамикалық калориметрия әдістерімен 16 қабаттағы көмірлердің жылу сыйымдылықтары мен жылу өткізгіштерінің температураға тәуелділіктері зерттелді, олардың температура өткізгіштіктері есептелді. Тәжірибелік және есептеу әдістерімен олардың жану энтальпиялары анықталды. Алынған нәтижелердің негізінде зерттелген көмірлердің отын өнеркәсібіне пайдалы түрлері ұсынылды.

B.K.Kasenov, B.T.Ermagambet, A.D.Rakhisheva, N.E.Bekenova

Thermodynamic and thermalphysic characteristics of coals of Ekibastuzsky field' section «Northern»

The article presents the results of coals thermodynamic and thermalphysic researches of the various layers opencast colliery «Severnyy» of Ekibastuzsky region. The temperature dependences of the thermal capacity and thermal conductivity of 16 coals layers have been investigated by the dynamic calorimetry methods for the first time, and temperature conductivity has been calculated. Their enthalpies of combustion have been determined by the experimental the received results. and calculated methods. On the basis of the received results, the recommendations on the most efficient coals for use in the fuel industry have been given.

УДК 549.6+73.123.6.

А.С.Оспанова¹, Г.Т.Кокибасова², А.С.Разбекова¹

¹Политехнический колледж Корпорации «Казахмыс», Балхаш;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kokibasova@mail.ru)

Механизм тетраэдризации сложных четырехкомпонентных систем

Тетраэдризация четырехкомпонентных и более систем по методике Курнакова усложняется с увеличением количества соединений в системе, поэтому предложено следующее дополнение к правилу Курнакова: процесс деления первичного тетраэдра на вторичные вести через сингулярную секущую, которая альтернативно пересекает треугольную плоскость. Данный механизм был рассмотрен на примере сложной четырехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, состоящей из 165 соединений. Предложенная методика упрощает проведение тетраэдризации и позволяет рассматривать механизмы образования, дегидратации, гидратации, конверсии любого соединения системы.

Ключевые слова: методика Курнакова, четырехкомпонентные системы, триангуляция, тетраэдризация, энергия Гиббса, термохимический анализ, химическая диаграмма.

Впервые вопрос о разбиении состава диаграмм на симплексы был рассмотрен Н.С.Курнаковым [1]. Симплексы принадлежат к простейшим группам химического пространства, которые не имеют диагоналей и диагональных плоскостей. Процесс деления треугольного симплекса тройной системы на вторичные треугольники, или триангуляция, зависит от числа и расположения секущих линий, подчиняющихся правилам Н.С.Курнакова [2]:

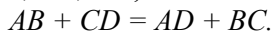
1. Двойные и тройные соединения располагаются в вершинах вторичных треугольников.

2. В точке пересечения сингулярных секущих должно находиться тройное соединение. Если тройное соединение не образуется, значит, одна из секущих является нестабильной.

3. Каждая сингулярная секущая в тройной системе характеризуется двойной эвтектикой, а каждая трехкомпонентная система — тройной эвтектикой. Если соединения секущей и первичной систем в жидком и твердом состояниях неограниченно растворяются друг в друге, тогда двойные и тройные эвтектические точки не образуются.

4. Сингулярные секущие проходят через полюса всех двойных и тройных соединений системы.

В четырехкомпонентных системах процесс деления первичного тетраэдра на вторичные, по Курнакову, происходит через двойные (тройные) соединения системы [1]. Например, в системе $A-B-C-D$ (рис. 1) между двойными соединениями образуется квадрат, в вершинах которого расположены четыре солеобразующие вещества AB , BC , AD , CD , способные к реакциям взаимного обмена:



Направление реакции обмена зависит от положения секущих $AB-CD$ и $AD-BC$, которые разделяют квадрат на два треугольника, образующих плоское древо обменного разложения. При увеличении числа двойных и появлении тройных, четверных соединений, соответственно, возрастает количество сингулярных секущих, следовательно, процесс тетраэдризации сильно усложняется.

В данной статье предлагается механизм проведения тетраэдризации сложных четверных систем не через две сингулярные секущие (рис. 1), а через сингулярную секущую, которая пересекает треугольную плоскость (рис. 2).

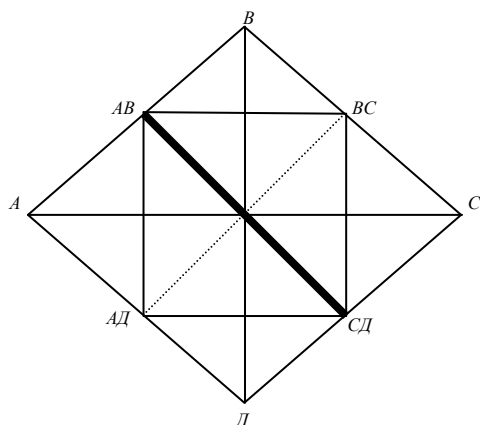


Рисунок 1. Тетраэдризация по Курнакову

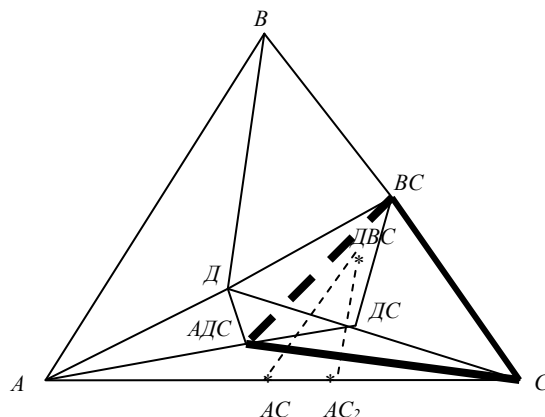
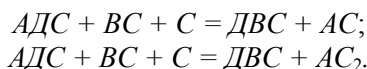


Рисунок 2. Тетраэдризация через стабильную треугольную плоскость

Например, в системе $A-B-C-D$, где, кроме двухкомпонентных соединений, как AB , BC , AD и CD , имеются также трехкомпонентные соединения как ADC , BCD , возможно образование вторичного тетраэдра $ADC-DC-BC-C$. Рассмотрим механизм образования данного тетраэдра (рис. 2). Для этого, по Курнакову, необходимо проверить стабильность секущей $ADC-BC$. Но если в системе более 100 соединений, где, помимо трехкомпонентных соединений, возможно существование также четырехкомпонентных соединений, то определить альтернативные секущие в пространстве очень трудно. Поэтому проще проверить стабильность треугольной плоскости $ADC-BC-C$, которую в данном случае альтернативно пересекают секущие $DBC-AC$ и $DBC-AC_2$.

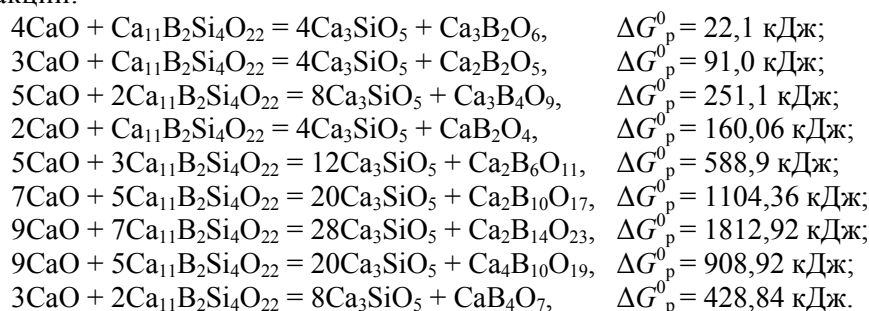
Устойчивость секущей или плоскости зависит от смещения равновесия, установившегося между ними. Для определения смещения равновесия составляется уравнение возможной взаимно-обменной реакции, левая часть которого состоит из трех компонентов плоскости, а правая часть — из двух компонентов секущей:



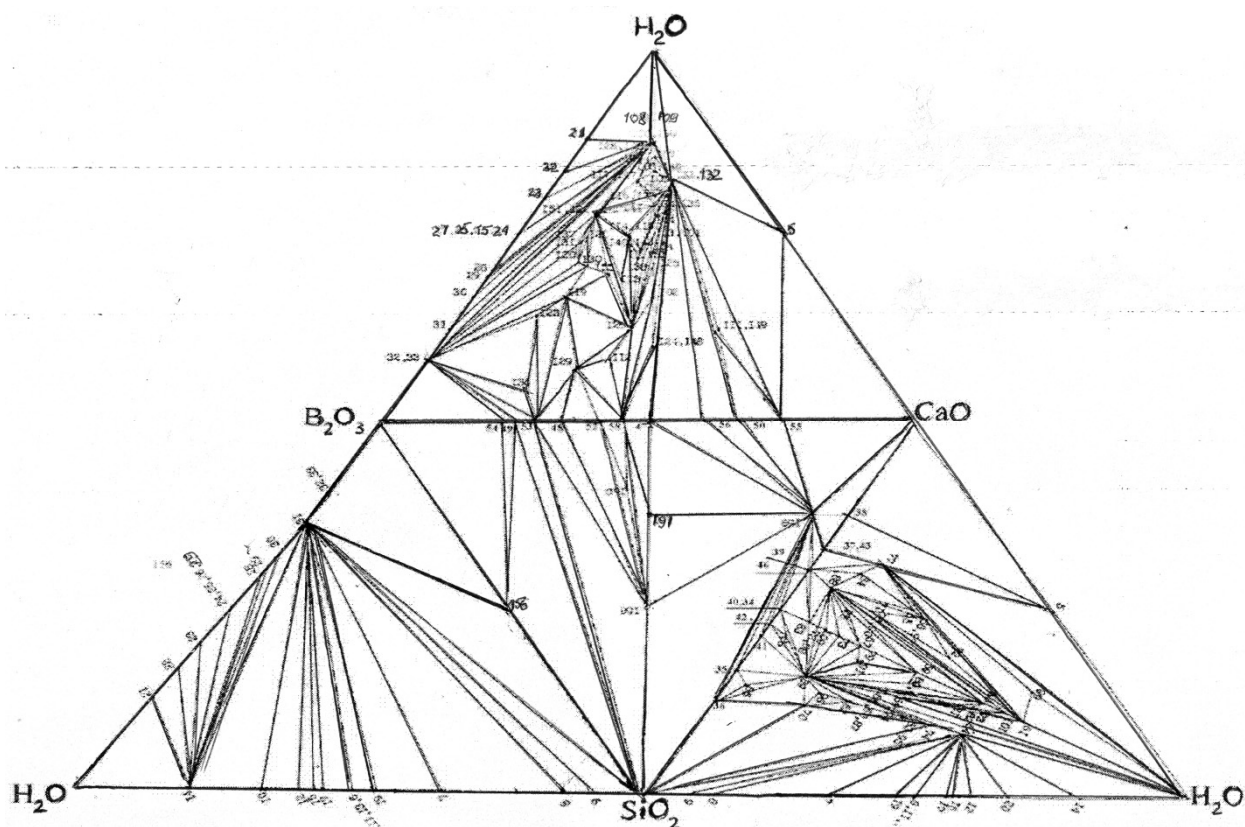
Смещение равновесия в реакции взаимного обмена рассчитывается по закону Гесса и по правилу Каблукова [3].

Таким образом, на основе рассмотренного механизма можно предложить следующее дополнение к правилу Курнакова: процесс деления первичного тетраэдра на вторичные следует вести через сингулярную секущую, которая альтернативно пересекает треугольную плоскость.

Предлагаемая методика была рассмотрена на примере сложной четырехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3), состоящей из 165 соединений, из которых 4 являются четырехкомпонентными. Значения энергии Гиббса для данных соединений рассчитаны методом ионных инкрементов и представлены в таблице. Для проведения тетраэдризации системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ необходимо провести триангуляцию составляющих ее тройных систем. В систему входят 4 трехкомпонентные системы: $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. В качестве примера приведем триангуляцию системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 3, табл.). Проверим стабильность первой секущей 1–159. Для этого проведем альтернативные секущие 38–55, 38–50, 38–56, 38–47, 38–52, 38–53, 38–54, 38–58, 38–48, пересекающие секущую 1–159. Составим уравнения реакций:



Изменения энергии Гиббса реакций, рассчитанных по закону Гесса, показывают, что секущая 1–159 стабильна.

Рисунок 3. Система $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а

Значения энергии Гиббса соединений системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

№ п/п	Соединение	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
1	CaO	603,5
2	B ₂ O ₃	1193,8
3	SiO ₂	892,6
4	H ₂ O	237,2
5	Ca(OH) ₂	897,5
6	H ₂ SiO ₃	1084,6
7	H ₂ Si ₂ O ₅	1945,1
8	H ₂ Si ₈ O ₁₇	7108,1
9	H ₂ Si ₁₄ O ₂₉	12271,2
10	H ₄ SiO ₄	1308,6
11	H ₄ Si ₂ O ₆	2169,1
12	H ₆ Si ₂ O ₇	2393,2
13	H ₆ Si ₃ O ₉	3253,7
14	H ₈ SiO ₆	1756,7
15	H ₈ Si ₃ O ₁₀	3477,7
16	H ₈ Si ₄ O ₁₂	4338,2
17	H ₁₀ Si ₄ O ₁₃	4568,3
18	H ₁₀ Si ₅ O ₁₅	5422,8
19	H ₁₀ Si ₆ O ₁₇	6320,0
20	H ₁₂ Si ₆ O ₁₈	6507,4
21	H ₃ BO ₃	937,6

№ п/п	Соединение	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
22	H ₄ B ₂ O ₅	1667,4
23	H ₆ B ₄ O ₉	3127,0
24	HBO ₂	729,8
25	H ₂ B ₂ O ₄	1459,6
26	H ₃ B ₃ O ₆	2189,4
27	H ₄ B ₄ O ₈	2919,2
28	H ₄ B ₆ O ₁₁	4131,2
29	H ₃ B ₅ O ₉	3401,4
30	H ₂ B ₄ O ₇	26716
31	H ₄ B ₁₂ O ₂₀	7636,4
32	HB ₅ O ₈	3167,6
33	H ₄ B ₂₀ O ₃₂	12670,4
34	CaSiO ₃	1539,0
35	CaSi ₂ O ₅	2431,5
36	CaSi ₃ O ₇	3324,1
37	Ca ₂ SiO ₄	2185,3
38	Ca ₃ SiO ₅	2831,7
39	Ca ₃ Si ₂ O ₇	3724,3
40	Ca ₃ Si ₃ O ₉	4616,9
41	Ca ₃ Si ₄ O ₁₁	5509,4
42	Ca ₅ Si ₆ O ₁₇	8587,3

№ п/п	Соединение	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
43	$\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$	6556,0
44	$\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{14}$	7448,6
45	$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$	9233,7
46	$\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$	9633,9
47	CaB_2O_4	1924,2
48	CaB_4O_7	3136,2
49	$\text{CaB}_6\text{O}_{10}$	4362,0
50	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	2596,7
51	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_8$	3848,5
52	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	5060,5
53	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$	7506,5
54	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23}$	9759,5
55	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	3269,2
56	$\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_9$	4520,9
57	$\text{Ca}_3\text{B}_6\text{O}_{12}$	5772,7
58	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{13}$	8908,9
59	$\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1786,3
60	$\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2033,6
61	$\text{CaSiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2280,9
62	$\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2678,8
63	$\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2926,1
64	$\text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3173,4
65	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2432,7
66	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$	2474,7
67	$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3325,2
68	$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4465,1
69	$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	4588,7
70	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_{12} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	6126,5
71	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3971,8
72	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4411,6
73	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4864,2
74	$\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9025,6
75	$\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5510,6
76	$\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	5634,2
77	$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5264,4
78	$\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$	7942,1
79	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9329,2
80	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	9947,5
81	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10813,0
82	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	11060,3
83	$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9481,0
84	$\text{Ca}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	6803,3
85	$\text{Ca}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$	19053,0
86	$\text{Ca}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{28} \cdot \text{H}_2\text{O}$	14344,0
87	$\text{Ca}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17696,5
88	$\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	11420,2
89	$\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32309,2
90	$\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$	11268,4
91	$2\{\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$	18576,6
92	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	19676,6
93	$\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	21876,6
94	$\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9068,2
95	$3\{\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{13}](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$	8669,1
96	$4\{\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_4\}$	7734,5
97	$\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2(\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$	29732,5
98	$\text{CaSiO}_3 \cdot 0,16\text{H}_2\text{O}$	1574,2

№ п/п	Соединение	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
99	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3065,3
100	$\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	6375,8
101	$\text{CaSiO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2089,0
102	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2163,5
103	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2402,9
104	$\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$	2413,5
105	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2881,5
106	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$	2902,8
107	$\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3136,8
108	$\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3376,1
109	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3360,2
110	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3381,5
111	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$	2836,0
112	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$	2652,6
113	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$	2897,2
114	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]$	3151,9
115	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3136,5
116	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3381,2
117	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3620,6
118	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4099,2
119	$\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_2]_2$	4851,3
120	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5080,0
122	$\text{CaB}_6\text{O}_8(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5569,3
123	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6060,9
124	$\text{CaB}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4087,8
125	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4571,8
126	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_3$	4821,5
127	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6735,8
128	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	8171,8
129	$\text{Ca}_2\text{B}_8\text{O}_{13}(\text{OH})_2$	6530,9
130	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8703,1
131	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	11673,9
132	$\text{Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}$	6722,8
133	$\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6674,9
134	$\text{Ca}_3\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7719,3
135	$\text{Ca}_3\text{B}_6\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7687,3
136	$\text{Ca}_3\text{B}_{18}\text{O}_{30} \cdot \text{H}_2\text{O}$	13058,7
137	$\text{Ca}_3\text{B}_{20}\text{O}_{33} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	16885,0
138	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10584,2
139	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	13695,5
140	$2[\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	12514,3
141	$\text{Ca}_3\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6746,4
142	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	2522,5
143	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6257,1
145	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3120,8
146	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2892,2
147	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	7214,5
148	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$	4093,1
149	CaHBO_3	1420,7
150	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3370,9
151	$\text{CaB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5574,6
152	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2542,2
153	$\text{Ca}_6\text{B}_{14}\text{O}_{27} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15124,8
154	$\text{Ca}_8\text{B}_{20}\text{O}_{38} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	21407,9
155	$\text{Ca}_5\text{B}_{18}\text{O}_{23} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	16645,2
156	B_2SiO_5	2054,31

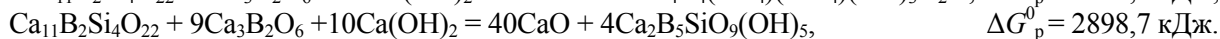
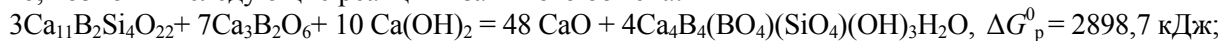
№ п/п	Соединение	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
157	$B_{100}Si_{50}O_{250}$	102715
158	$CaB_2Si_2O_8$	3670,7
159	$Ca_{11}B_2Si_4O_{22}$	12204,1
160	$Ca_4B_{10}Si_2O_{23}$	10564,6
161	$Ca_3B_6Si_2O_{16}$	7478,6

№ п/п	Соединение	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль
162	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)_3(OH)_3 \cdot H_2O$	9002,9
163	$Ca_4BSi_{17}OH$	8681,3
164	$Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$	5890,8
165	$CaBSiO_4(OH)$	2262,7

Аналогичным способом происходит образование древ в четверных и высших системах. Соответствующие симплексы — треугольник, тетраэдр и другие разделяются посредством сингулярных секущих плоскостей, объемов на целое число вторичных симплексов.

Сочетание вторичных симплексов дает плоское древо, или карту, химической диаграммы, которая представляет геометрическое изображение основных реакций соединения, вытеснения (замещения) или обменного разложения.

После триангуляции трехкомпонентных систем проводится тетраэдризация. В системе $CaO-B_2O_3-SiO_2-H_2O$ треугольной плоскости $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}-Ca_3B_2O_6-Ca(OH)_2$ (159–55–5) альтернативной являются секущие $CaO-Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)(OH)_3H_2O$ (1–164) и $CaO-Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$ (1–162). Следовательно, возможны следующие реакции взаимного обмена:



Значения энергии Гиббса показывают, что равновесие смещено в левую сторону в обеих реакциях, т.е. треугольная плоскость $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}-Ca_3B_2O_6-Ca(OH)_2$ является стабильной.

Таким образом, тетраэдр $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}-Ca_3B_2O_6-Ca(OH)_2-CaO$ является первым фазовым единичным блоком системы (рис. 4).

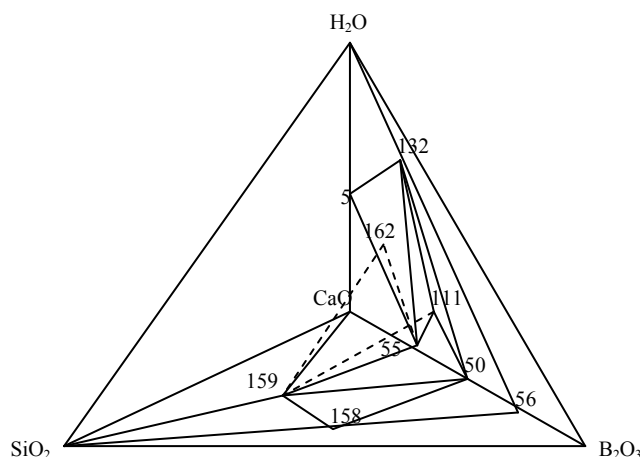
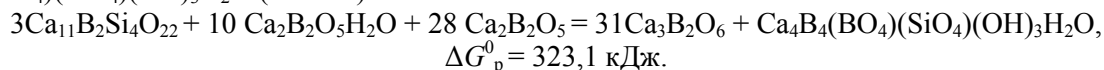


Рисунок 4. Тетраэдризация системы $CaO-B_2O_3-SiO_2-H_2O$

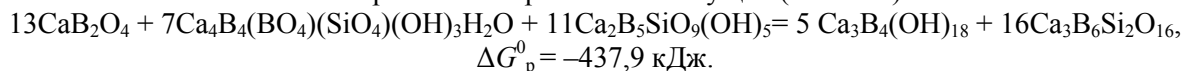
Аналогично можно проверить и другие треугольные плоскости. Для плоскости $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}-Ca_2B_2O_5H_2O-Ca_2B_2O_5$ (159–111–50) альтернативной является секущая $Ca_3B_2O_6-Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)(OH)_3H_2O$ (55–162):



Термохимический анализ показателей реакций указывает на стабильность плоскости 159–111–50.

Следовательно, вторым фазовым единичным блоком системы является тетраэдр $Ca_{11}B_2Si_4O_{22}-Ca_2B_2O_5H_2O-Ca_2B_2O_5-Ca_3B_2O_6$ (159–111–50–55) (рис. 4).

Плоскость 47–162–164 альтернативно пересекается секущей (132–161):



Значение энергии Гиббса показывает, что химическое равновесие реакции смещено вправо, следовательно, плоскость 47–62–164 нестабильна.

Аналогично были определены все стабильные плоскости системы. Стабильные треугольные плоскости, образованные при тетраэдризации, делят четырехкомпонентную систему на простые тетраэдры. В системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при тетраэдризации получены следующие простые тетраэдры:

$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-Ca(OH)}_2\text{-CaO}$	(159-55-5-1);
$\text{CaO-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_3\text{SiO}_5\text{-Ca(OH)}_2$	(5-159-55-132);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	(159-55-132-111);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	(159-50-132-111);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{-Ca}_3\text{B}_4\text{O}_9\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}$	(159-50-56-132);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-Ca}_3\text{B}_4\text{O}_9\text{-CaB}_2\text{O}_4$	(159-132-56-47);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-CaB}_2\text{O}_4$	(159-162-132-47);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-CaB}_2\text{O}_4\text{-Ca}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$	(159-162-47-161);
$\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-CaB}_2\text{O}_4\text{-Ca}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$	(162-132-47-161);
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-Ca}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	(158-132-161-162);
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ca}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	(158-161-159-162);
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}$	(158-159-162-132);
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-CaBSiO}_4\text{OH}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}$	(158-159-165-132);
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-CaBSiO}_4\text{OH}\text{-Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(158-159-165-89);
$\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}\text{-CaBSiO}_4\text{OH}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(159-165-132-89);
$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaBSiO}_4\text{OH}\text{-Ca}_3\text{B}_4(\text{OH})_{18}\text{-Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(158-165-132-89) и т.д.

Предложенная методика упрощает проведение тетраэдризации и позволяет рассматривать механизмы образования, дегидратации, гидратации, конверсии любого соединения системы.

References

- 1 Kurnakov N.S. Selected Works. — M.: AN USSR Izdat., 1960. — Vol. 1. — P. 525.
- 2 Posypaiko V.I. Methods of investigation of multicomponent salt systems. — M.: Nauka, 1978. — P. 255.
- 3 Aldabergenov M.K., Trunin A.S., Balakaeva G.T. Algorithm for describing the chemical transformations in the system $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ // The Inorganic chemistry Journal. — 1993. — Vol. 5. — № 5. — P. 885–886.

А.С.Оспанова, Г.Т.Көкібасова, А.С.Разбекова

Күрделі төрткомпонентті жүйелердің тетраэдризация механизмі

Төрт немесе одан да көп компонентті жүйелерде қосылыстар саны көбейген сайын жүйенің тетраэдризациясын Курнаков әдісі бойынша жүргізу қиын болғандықтан, бұл ережеге келесі қосымшаны ұсынып отырмыз: біріншілік тетраэдрлерді екіншіліктерге бөлу процесін тұрақты үшбұрыш жазықтығын альтернативті қиюшы диагональ бойынша қарастыру. Осы механизмнің негізінде 165 қосылыстан тұратын $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ жүйесінің тетраэдризациясы жүргізілген. Ұсынылған әдіс жүйенің тетраэдризациясын жеңілдетеді және осы жүйеде жүретін гидратация, дегидратация, конверсия, түзілу реакция механизмдерін қарастыруға мүмкіндік береді.

A.S.Ospanova, G.T.Kokibasova, A.C.Razbekova

The tetraedrization mechanism of complex four component system

Tetraedrization of multicomponent systems basing on the Kurnakov methodology is being increased with the increasing number of compounds. So, we suggested the following addition to Kurnakov rule: the division process of the primary tetrahedron into the secondary ones has to be led through the singular secant, which alternately intersects the triangular surface. The given mechanism has been observed on the example of complex tetraedrization system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ consisting of 165 compounds. This method simplifies the process of tetraedrization and allows considering mechanisms of formation, dehydration, hydration and conversion of any system compounds.

К.М.Мамраева¹, А.Б.Молдыбаев², Р.Б.Шащанова¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: mamrayeva@mail.ru);²ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

Исследование и комплексное использование алунитовых пород

В статье отмечено, что в настоящее время из алунитовых пород получены различные сульфаты. Казахстан очень богат рудами, содержащими алюминий. В этой работе исследовано разложение алунитов. Впервые на дифференциальном микрокалориметре определены теплоты разложения и на их основе выведены температурные зависимости. Изучены константа равновесия, энергия Гиббса, зависимость тепловых значений. В этой работе проведено восстановление квасцов водородом. Эксперименты проведены с использованием метода математического планирования. Переработка алунитов проведена с использованием серы и водорода, найдены оптимальные параметры.

Ключевые слова: алунитовые породы, дифференциальный микрокалориметр, теплоты разложения, энергия Гиббса, метод математического планирования, матрица планирования эксперимента.

Залежи алюминийсодержащих руд Казахстана являются источником необходимого в промышленности алюминия. Сырьевым источником алюминия считаются руды цветных металлов и угли. Значительное количество алюминия содержится в золе, образующейся при сгорании угля.

Применение алюминия весьма широко, но то, что он является рассеянным, повышает его значимость. Без алюминия невозможно развитие многих областей современной техники. Высокая устойчивость сплавов алюминия делает его хорошим материалом для химической аппаратуры. Чтобы удовлетворить высокие потребности в алюминии, необходимо выявлять наиболее перспективные источники сырья и совершенствовать технологию извлечения металла. Таким источником сырья и является Босагинское месторождение алюминиевых руд.

Расширение рудной базы для любого промышленного комплекса, вовлечение в сферу производства комплексных сырьевых ресурсов, изучение их теоретических и технологических основ являются весьма актуальными проблемами [1]. С этой точки зрения комплексное использование алунитовых пород Республики Казахстан имеет большое значение.

Казахстан является уникальным полигоном для проведения химических исследований для комплексного и рационального использования минерального сырья и охраны окружающей среды.

Обжиг сложного алюминийсодержащего сырья в присутствии восстановителей является весьма интересным процессом для исследования его физико-химических основ, кинетики, термодинамики.

Знание условий термодинамических и кинетических закономерностей протекания химических реакций позволяет управлять сложными физико-химическими процессами, с их помощью можно анализировать и рассчитывать отдельные стадии процесса и построить оптимальную модель процесса термического разложения алунитов в восстановительных средах [2].

Для получения чистого и более концентрированного сернистого газа нами использована в качестве восстановителя медногорская газовая сера.

Исследования проводили по матрице планирования эксперимента для четырехфакторного эксперимента с пятью уровнями [3]. В опытах использовали калиевый алунит следующего химического состава (%): Al_2O_3 — 36,6; SO_3 — 38,25; K_2O — 11,65; H_2O — 13,5.

Работа проводилась в соответствии с методом математического планирования эксперимента с обработкой на частные функции как линейного, так и нелинейного вида. Объединение этих функций возможно уравнением Протодьяконова, гарантирующим равенство обобщенной функции нулю при нулевом значении любой из частных функций. Значимость частных и обобщенных зависимостей проверялась по коэффициенту нелинейной множественной корреляции R и его значимости tr .

Обследованы факторы: размер гранул (8,5–12,5 мм), температура (500–600 °С). Продолжительность опыта (30–90 мин), давление пара серы (268,5–523,5 мм рт. ст.).

Опыты проводили в трубчатой печи с горизонтальной решеткой. Серу испаряли в специальном, отдельно подогреваемом реакторе.

Основными показателями процесса восстановления алунитов являются степень десульфуризации «сульфатного алюминия» и извлечения Al_2O_3 в щелочной раствор при стандартном выщелачивании.

Степень восстановления определялась по формуле

$$D = \frac{100}{0,75} \left(1 - \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3} - \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3} \right).$$

В соответствии с матрицей планирования для четырех факторов было проведено 25 независимых экспериментов по пяти уровням каждого фактора. Обожженные гранулы измельчали и выщелачивали 10 % NaOH при температуре 70–80 °С в течение 30 мин при отношении Ж:Т = 10:1 и механическом перемешивании. Растворы анализировали на содержание Al_2O_3 и SO_3 по известным методам. После выборки данных для частных зависимостей координаты соответствующих точек обрабатывали методом наименьших квадратов.

Анализ частных зависимостей показал, что практически полное извлечение Al_2O_3 достигнуто во всех опытах. Длительность процесса, как всегда, способствует возрастанию степени восстановления. Это говорит о косвенном влиянии газовой фазы на пассивацию Al_2O_3 .

Оптимальный показатель восстановления приходится на 600 °С. Гранулы алунита крупнее 9,5 мм восстанавливаются серой хуже, что связано с диффузионными затруднениями, вызванными одновременным прохождением дегидратации и восстановления.

Наиболее сильной является возрастающая зависимость десульфуризации от температуры. Увеличение давления пара серы не приводит к изменениям показателей восстановления. Это свидетельствует о том, что процесс восстановления алунита серой лимитируется скоростью собственно химического взаимодействия.

С использованием обобщенных уравнений найдены условия наиболее полного восстановления алунита: средний размер гранул 9,5 мм, температура восстановления 600 °С, продолжительность обжига 60 мин, давление пара серы 400 мм рт. ст. В этих условиях можно ожидать 98 %-ную степень десульфуризации при таком же высоком извлечении Al_2O_3 , что на 5–10 % превышает ранее достигнутые показатели при использовании других восстановителей [4].

Структура алунитов построена из $\text{KO}_6(\text{OH})_6$ -икосаэдров, $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ -октаэдров и SO_4 -тетраэдров.

Т а б л и ц а

Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах алунитов и их дейтероаналогов, см⁻¹

$\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$	$\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OD})_6$	$\text{NaAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$	$\text{NaAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OD})_6$	Природный алунит	Отнесение
430 сл.	430 ср.	443 ср.	445 ср.	440 ср.	$\nu_2(\text{E})\text{SO}_4^{2-}$
495 сл.	463 сл.	495 сл.		495 сл.	
532 ср.	517 ср.	527 ср.	520 ср.	535 ср.	$\nu_4(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$
607 с.	615 с.	607 с.	610 с.	608 с.	
685 с.	658 с.	670 с.	670 с.	695 с.	
632 с.		635 с.		637 с.	
	860 с.		875 с.		$\nu_{\text{L}}\text{H}_2\text{O}$
					δOD^+
1035 оч.с.	1035 оч.с.	1040 оч.с.	1035 оч.с.	1035 оч.с.	$\nu_1(\text{A}_1)\text{SO}_4^{2-}$
1100 оч.с.	1095 оч.с.		1100 оч.с.	1105 оч.с.	$\nu_3(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$
1165 оч.с.	1135 оч.с.	1120 оч.с.	1135 оч.с.		
1230 оч.с.	1235 оч.с.	1225 оч.с.	1225 оч.с.	1230 оч.с.	
1650 сл.		1650 сл.		1645 сл.	
1720 сл.		1715 сл.			$\delta\text{H}_2\text{O}$
2150 оч.сл.					$\delta\text{H}_3\text{O}^+$
219 оч.сл.					
	2240 оч.сл.				
	2415 оч.сл.		2390 оч.сл.		$\nu\text{D}_3\text{O}^+$
	2595 оч.с.		2575 оч.с.		$\nu(\text{OD})$
	2612 оч.с.		2595 оч.с.		
3070 сл.		3210 сл.			$\nu\text{H}_3\text{O}^+$
3505 оч.с.		3480 оч.с.	3485 сл.	3495 оч.с.	$\nu(\text{OH})$
3525 оч.с.	3515 оч.сл.				

В алунитовой сетке, состоящей из Al-октаэдров, имеются тройные кольца разной ориентации: у одних наклоненные оси октаэдров сближаются, а у других — расходятся. В «раскрывшиеся» тре-

угольные впадины вставлены своими днищами икосаэдры с $K(Na)$ -катионами. С противоположной стороны тройных колец на их сближившиеся вершины насажены своими основаниями тетраэдры SO_4 . Четвертая вершина тетраэдра свободна, т.е. не связана непосредственно ни с каким из катионов. В ИК-спектрах алунитов это должно проявиться в понижении симметрии сульфатогруппы по сравнению со свободным сульфат-ионом [5].

Действительно, в ИК-спектрах алунитов наблюдается сложная система полос в области частот валентных ($1230\text{--}1035\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($685\text{--}430\text{ см}^{-1}$) колебаний SO_4^{2-} -групп (см. табл.).

Расщепление полос вырожденных колебаний в ИК-спектре обусловлено, главным образом, координацией сульфатогрупп с катионами Al , а также $K(Na)$. Расщепление полос ν_3 и ν_4 на три компоненты и появление активных в ИК-спектре полос ν_1 и ν_2 свидетельствуют о наличии существенных несимметричных взаимодействий сульфатогруппы с окружающими атомами металлов. Отнесение максимумов полос поглощения координированных сульфатогрупп, представленное в таблице, сделано на основании работ [5–7].

В области частот валентных колебаний OH -группы спектр $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ состоит из интенсивной полосы с максимумами при $3505\text{--}3525\text{ см}^{-1}$. При дейтерировании они смещаются до 2595 и 2612 см^{-1} . Полоса деформационного колебания OH -группы в области 1650 см^{-1} не могла быть зарегистрирована при дейтерировании, так как частоты валентных колебаний SO_4 -группы полностью перекрывают область от 1035 до 1240 см^{-1} .

Как следует из кривых потери веса на дериватограммах алунитов, все шесть молекул воды выделяются одновременно в интервале температур от 480 до 600°C . На ИК-спектре K -алунита, нагретого до 540°C , исчезает линия при 632 см^{-1} , остаются очень слабые полосы поглощения в области 3500 и 1650 см^{-1} . Это связано с трудностью удаления последних порций воды, которую отмечали авторы [8]. При полном обезвоживании указанные линии поглощения исчезают, а вместо остальных полос в ИК-спектрах появляются новые максимумы, соответствующие образованию безводного двойного сульфата.

Слабая полоса при 1720 см^{-1} указывает на присутствие ионов гидроксония. Известно [9], что для ионов гидроксония характерны поглощения в областях $3300\text{--}2400$, $1750\text{--}1670$ и $1200\text{--}950\text{ см}^{-1}$.

Область $950\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ закрыта полосами νSO_4 , но в спектре дейтероаналогов появляется частота при 860 см^{-1} , которую можно отнести к $\delta(OD)$. Наличие H_2O подтверждается и слабым поглощением при 3070 см^{-1} , при дейтерировании эта полоса смещается до 2415 см^{-1} . Все эти частоты отсутствуют в спектре природного алунита.

Наличие оксония доказано и термогравиметрическими исследованиями. Кривые убыли веса на дериватограммах искусственных алунитов свидетельствуют, что в интервале температур от 120 до 460°C постепенно удаляется около 2% воды, помимо той, которая входит в структуру алунита. Это как раз доказывает наличие избытка воды в синтетических алунитах. На ИК-спектре образцов, нагретых до 480°C , исчезают полосы при 3070 и 1720 см^{-1} .

Разложение алунитов — сложный физико-химический процесс, результаты которого зависят от соотношения кинетических и термодинамических факторов. Термодинамический анализ имеет первостепенное значение при определении вероятности данного процесса. Такой анализ стал возможен после установления отсутствующих в литературе значений стандартных энтальпий образования двойных алюмокалиевых и алюмонатриевых сульфатов. Эти соединения являются новыми, малоизученными. Нами впервые экспериментально определены стандартные энтальпии образования соединений $Na_3Al(SO_4)_3$ и $K_3Al(SO_4)_3$ из простых веществ.

References

- 1 Code of the Republic of Kazakhstan «On Subsoil and processing of mineral raw materials» // Council of Kazakhstan. — 1992. — June, 30.
- 2 Poprukaylo N.N., Malyshev V.P., Mamraeva K.M. Study the kinetics of recovery alyumonatrievykh alum elemental sulfur // Prikl. himiya. — 1979. — Vol. 22. — № 11. — P. 2246–2450.
- 3 Malyshev V.P. Mathematical planning of metallurgical and chemical experiments. — Alma-Ata: Nauka, 1977. — 36 p.
- 4 Poprukaylo N.N., Malyshev V.P., Flower E.A. Go to the theoretical foundations of firing recovery alunite // Vestnik Kazakh SSR. — 1969. — № 1. — P. 36–41.
- 5 Mamraeva K.M., Zhakishcheva J.L. Investigation of the recovery process alyumonatrievykh alum hydrogen // Vestn. KarSU. — 2005. — № 2.
- 6 Vibrational Spectra in Inorganic Chemistry / Ed. Yu.Ya.Kharitonov. — M.: Nauka, 2001. — P. 300.

- 7 Drago R.S. Physical Methods in Inorganic Chemistry. — М.: Mir, 1997. — P. 231.
- 8 Vereshchyagin F.P., Labutin G.V., Ponomarev V.D., Ivanov L.E. // Tr. VAMI. — 1962. — № 49. — P. 22.
- 9 Yukhnevich G.V. Infrared spectroscopy of water. — М.: Nauka, 2003.

К.М.Мамраева, А.Б.Молдыбаев, Р.Б.Шащанова

Алунитті кендерін зерттеу және кешенді қолдану

Қазіргі кезеңде әлемде әр түрлі әдістер бойынша алуниттен түрлі сульфаттар алынған. Қазақстан алунит шикізатына өте бай. Мақалада алуниттің ұсақ құрамдарға бөлініп ыдырауы зерттелген. Алғашқы рет дифференциалдық микрокалориметрде негізгі сульфаттардың жылу сыйымдылықтары және оның негізінде жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігі теңдеуі шығарылған. Ашудастардың түзілу жылуының тепе-теңдік тұрақтылығы, Гиббс энергиясының, жылу көрсеткіштерінің температураға тәуелділігі, сондай-ақ алғашқы рет ашудастардың күкірт және сутекпен тотықсыздануы зерттелген. Тәжірибені математикалық жобалау әдісі арқылы күкірт және сутектің қатынасуымен алунитті өңдеу процестерінің ең тиімді жағдайлары табылған және жоғарыда айтылған процестің жылдамдылығы көрсетілген.

K.M.Mamraeva, A.B.Moldabaev, R.B.Shashanova

Research and integrated use of ground alunite

Alunites are known as raw materials for production of alum, sulphuric acid and mineral manure. Currently, alunite rocks obtained various sulfates. Kazakhstan is rich in ores containing aluminum. In this work, we studied the decomposition of alunite. For the first time a differential microcalorimeter determined heats of decomposition and based on them are derived the temperature dependence. Studied the equilibrium constant, Gibbs energy, the dependence of the thermal values. In this work, the recovery of alum hydrogen. Experiments were conducted using the method of mathematical planning. Processing alunite performed using sulfur and hydrogen, found the optimal parameters.

К.Т.Рустембеков¹, А.А.Бакибаев², А.Т.Дюсекеева¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: rustembekov_kt@mail.ru);²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

Синтез и характеристика двойных теллуридов церия

В статье показана возможность получения твердофазным способом из диоксидов церия, теллура и карбоната магния (кальция, стронция) новых двойных теллуридов церия с *s*-элементами. Методом РФА определено, что теллурид магния-церия кристаллизуется в кубической, а теллуриды кальция-церия и стронция-церия — в тетрагональной сингонии соответственно, а также параметры их элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности. В интервале 300–600 К исследована температурная зависимость электросопротивления соединений. На кривых зависимостей наблюдаются резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода.

Ключевые слова: твердофазный метод, двойные теллуриды церия, рентгенографические и электрофизические свойства, синтез, рентгенографические исследования.

Получение новых материалов является важной задачей, составляющей основу научно-технического прогресса в различных отраслях наукоемкого производства. Новые открытия в медицине, электронике, фотонике, спинтронике, нано- и биотехнологиях привели в последнее десятилетие к интенсивному развитию нового научного направления — химического материаловедения. Соединения на основе оксидов редкоземельных металлов в силу особенностей электронного строения лантаноидов обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, тепловых, оптических и других свойств, которые могут найти широкое использование в современной микроэлектронике и многих областях современной техники при создании систем многофункционального назначения [1]. Многообразие указанных свойств зависит от состава, строения и способа получения того или иного оксида.

С этой точки зрения всестороннее и систематическое исследование соединений на основе селена и теллура, обладающих полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, вызывают огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, двойные селенаты и теллуриды *s-d*-, *s-f*-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями. С учетом изложенного выше, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов *s-d*-, *s-f*-элементов представляют как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии. В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [2–8].

Цель данной работы — синтез и исследование рентгенографических и электрофизических свойств новых двойных теллуридов церия состава $\text{Me}^{\text{II}}\text{CeTe}_3\text{O}_9$ (Me^{II} — Mg, Ca, Sr).

Исходными компонентами для синтеза служили диоксиды церия («ос.ч.»), теллура («х.ч.») и карбонат магния (кальция, стронция) в стехиометрическом соотношении. Синтез соединений 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 400 °С, II — 10 ч при 800 °С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 1300 °С в течение 10 ч.

Образование равновесного состава соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\tau = 5$ с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной

шкале. Индицирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии [9].

Достоверность индицирования контролировалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в пикнометрах емкостью 1,00 мл. При этом последовательно выполнялись следующие операции: определение массы пустого пикнометра (M_0); затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой (M_1); пикнометра, заполненного тетрабромэтаном (M_2); затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу с сухим веществом (M_3); наконец порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу (M_4). Плотность исследуемого образца определялась по формуле

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (1)$$

где ρ_1 — плотность воды при 20 °С (0,9971 г/см³); ρ_2 — плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1. \quad (2)$$

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (3)$$

где M_r — молекулярный вес исследуемого вещества; Z — число формульных единиц; V^0 — объем ячейки.

Объемы элементарных ячеек (V^0) исследуемых соединений определяли по следующим формулам:

— для кубической сингонии

$$V^0 = a^3; \quad (4)$$

— для тетрагональной сингонии

$$V^0 = a^2 \cdot c; \quad (5)$$

— для гексагональной сингонии

$$V^0 = 0,86 \cdot a^2 \cdot c; \quad (6)$$

— для ромбической сингонии

$$V^0 = a \cdot b \cdot c. \quad (7)$$

В таблице 1 приведены результаты индицирования рентгенограмм [4–6] порошка исследуемых соединений. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в таблице 1, а также согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотности исследуемых соединений (табл. 2) подтверждают корректность проведенного индицирования рентгенограмм исследованных соединений.

Т а б л и ц а 1

Результаты индицирования рентгенограмм двойных теллуридов церия

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
MgCeTe ₃ O ₉				
39	4,4509	505	111	511
42	4,3992	517	111	511
100	3,1179	1029	112	1023
27	2,7029	1369	022	1364
64	1,9114	2737	004	2728
52	1,6308	3760	233	3750
15	1,5605	4106	224	4091
15	1,3523	5468	044	5455

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
33	1,2424	6478	116	6478
CaCeTe ₃ O ₉				
8	3,2943	921	204	921
23	3,2482	948	006	948
14	3,1262	1023	214	1045
100	2,9783	1127	300	1127
3	2,8876	1199	116	1198
4	2,8116	1265	311	1275
3	2,7029	1369	303	1361

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
1	2,5259	1567	216	1572
1	2,4004	1736	322	1729
7	1,9886	2529	317	2539
2	1,9491	2632	0.0.10	2633
2	1,7886	3126	500	3122
3	1,7504	3264	2.1.10	3257
4	1,6973	3471	513	3484
7	1,6323	3753	3.1.10	3757
4	1,6262	3781	0.0.12	3792
2	1,5629	4094	442	4101
11	1,4915	4495	600	4496
3	1,2420	6483	713	6481
SrCeTe ₃ O ₉				
6	3,4512	840	213	844
31	3,2573	943	006	937
14	3,1510	1007	221	1002

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ расч.
25	3,1229	1025	214	1027
100	3,0212	1096	300	1098
6	2,9090	1182	116	1181
10	2,8254	1253	311	1246
2	2,5153	1581	320	1586
2	2,4292	1695	322	1690
9	1,9980	2505	317	2496
13	1,9142	2729	415	2725
11	1,8128	3043	500	3050
6	1,6845	3524	520	3538
12	1,6329	3750	0.0.12	3750
12	1,5107	4382	600	4392
2	1,4915	4495	602	4496
2	1,4407	4818	527	4814
4	1,3534	5459	616	5452
4	1,2953	5960	700	5978

Как видно из данных таблицы 1, величины экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждают достоверность и корректность результатов индицирования. А также позволяет утверждать, что MgCeTe₃O₉ кристаллизуется в кубической сингонии, а CaCeTe₃O₉ и SrCeTe₃O₉ — в тетрагональной сингонии, соответственно [4–6], и имеют параметры элементарных ячеек, представленные в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Типы сингонии и параметры элементарных ячеек теллуридов

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		$V^0_{\text{эл.яч.}}$, Å ³	V^0 , Å ³	Z	Плотность, г/см ³	
		a	c				рент.	пикн.
MgCeTe ₃ O ₉	Кубич.	7,66	—	112,36	449,46	4	10,10	9,95±0,15
CaCeTe ₃ O ₉	Тетрагон.	8,95	19,49	195,15	1561,20	8	6,01	6,01±0,00
SrCeTe ₃ O ₉	Тетрагон.	9,05	19,60	200,84	1606,71	8	6,24	6,21±0,05

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств [6–8]. С этой целью нами исследована температурная зависимость электросопротивления (R) CaCeTe₃O₉ и SrCeTe₃O₉ в диапазоне 300–600 К. Для этого исследуемый образец помещался в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной емкости определялись только после предварительной выдержки в течение ~0,5 ч при фиксированной температуре. Измерения осуществляли мостовым методом на чистоте 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. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2-34. Скорость измерения температуры составляла ~5 К в мин. При каждом измерении осуществлялась выдержка в течение 10 мин.

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/см². Далее они выдерживались в течение 8 ч при температуре 100 °С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Была применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты [6, 7]. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Температурная зависимость электросопротивления двойных теллуридов церия

T, K	R, Ω	$\lg R$	T, K	R, Ω	$\lg R$
CaCeTe ₃ O ₉					
300	5011000	6,70	460	1260000	6,10
320	4074000	6,61	480	1778000	6,25
340	3311000	6,52	500	2238000	6,35
360	2754000	6,44	520	2818000	6,45
380	1820000	6,26	540	4074000	6,61
400	1412000	6,15	560	5623000	6,75
420	1202000	6,08	580	7079	3,85
430	1023000	6,01	600	1023	3,01
440	912000	5,96			
SrCeTe ₃ O ₉					
300	1000000	6,00	425	831000	5,92
335	204000	5,31	440	501000	5,70
345	104000	5,02	450	346000	5,54
360	64000	4,81	470	186000	5,27
370	36000	4,56	475	123000	5,09
375	28000	4,45	495	251000	5,40
380	40000	4,61	500	371000	5,57
390	128000	5,11	530	1000000	6,00
400	165000	5,22	540	1585000	6,20
405	1288000	6,11			

Анализ данных таблицы 3 показывает, что синтезированные соединения имеют достаточно высокое электросопротивление (R). При увеличении температуры обнаружены существенные изменения указанной характеристики, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне. Так, например, электросопротивление CaCeTe₃O₉ в интервале 300–440 К уменьшается с минимумом при 440 К, а затем скачкообразно увеличивается в области 440–560 К (рис. 1а). Ширина запрещенной зоны составляет 0,72 эВ. В случае SrCeTe₃O₉ в интервале 300–375 К электросопротивление уменьшается, а в диапазоне температур 380–405 К наблюдается монотонное возрастание сопротивления. Затем при температуре 405–475 К наблюдается резкий скачок, при котором электросопротивление уменьшается с минимумом при 475 К (рис. 1б), далее при 475–540 К происходит обратное изменение, т.е. увеличивается сопротивление. Ширина запрещенной зоны 0,81 эВ и 1,32 эВ. Температурные коэффициенты сопротивления для CaCeTe₃O₉ $\alpha_{T_1} = 0,067 K^{-1}$ и для SrCeTe₃O₉ $\alpha_{T_1} = 1,49$, $\alpha_{T_2} = 0,18 K^{-1}$, соответственно.

Следует отметить, что отрицательный температурный коэффициент электросопротивления при 300–440 К для CaCeTe₃O₉, при 300–375 К и 405–475 К для SrCeTe₃O₉ характерен для полупроводников. 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), может существенно изменить электрофизические свойства. Вместе с тем положительный температурный коэффициент сопротивления при 440–560 К для CaCeTe₃O₉, при 380–405 К и 475–540 К для SrCeTe₃O₉ позволяет сделать предположение о наличии фазового перехода, вероятно, II рода в указанных областях. На возможность структурных изменений указывает вероятность сосуществования двух фаз в указанных интервалах температур.

На основании изложенного выше можно констатировать, что впервые синтезированы твердофазным способом двойные теллуриды церия. Рентгенографически определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек. Данные рентгенографических исследований показывают, что все синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита P_{m3m} . Рентгенографические характеристики новых теллуридов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

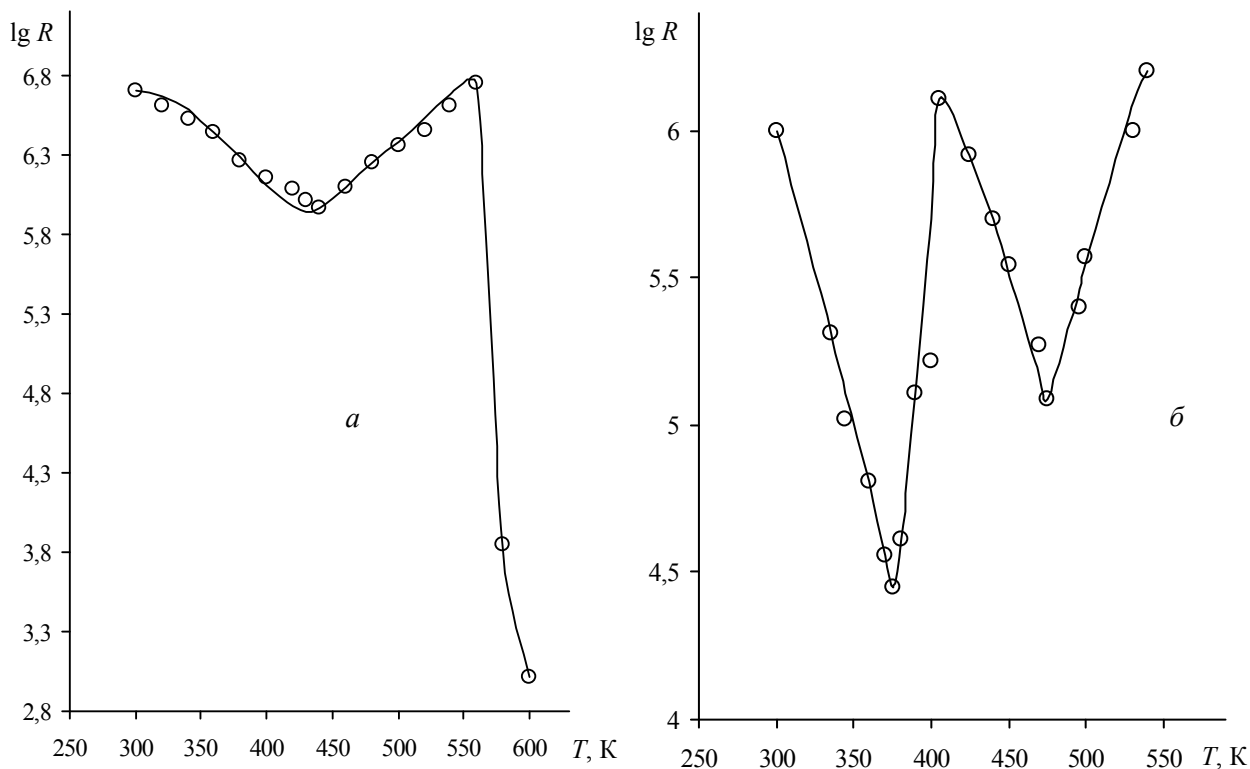


Рисунок 1. Зависимость электросопротивления теллуридов $\text{CaCeTe}_3\text{O}_9$ (а) и $\text{SrCeTe}_3\text{O}_9$ (б) от температуры в интервале 300–600 К

Наблюдаемые аномальные скачки на кривых температурной зависимости электросопротивления синтезированных соединений свидетельствуют о фазовых переходах II рода, обусловленные ценными электрофизическими свойствами новых двойных теллуридов церия. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования, синтеза и изучения новых соединений теллура и редкоземельных элементов, обладающих важными электрофизическими свойствами.

References

- 1 Tretyakov Yu.D., Brylev O.A. New generation of inorganic functional materials // Journal of Russian chemical society named after D.I.Mendeleyev. — 2000. — Vol. 45. — № 4. — P. 10.
- 2 Dyusekeeva A.T. Synthesis and properties of double selenates, tellurites of some *d*-elements: The candidate of chemical sciences applicants' thesis. — Karaganda, 2008. — 19 p.
- 3 Rustembekov K.T. Synthesis, properties of inorganic compounds on the basis of chalcogens and their behaviour in hydrochemical processes: The doctor of chemical sciences applicants' thesis. — Karaganda, 2009. — 32 p.
- 4 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Mustafin E.S. Synthesis and X-ray-graphic investigation of tellurite of zinc-potassium // The Herald of Karaganda State University. Chemistry. — 2007. — № 3(47). — P. 70–71.
- 5 Rustembekov K.T. Synthesis, X-ray-graphic analysis and calorimetry of novel double tellurite $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ // News of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry. — 2008. — № 4 (370). — P. 73–77.
- 6 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. et al. X-ray-graphic, thermodynamic and electrophysical properties of double tellurite of sodium-zinc // Bulletin of the Tomsk polytechnic University. — 2009. — Vol. 315. — № 3. Chemistry. — P. 16 — 19.
- 7 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. Calorimetry and electrophysical properties of selenate $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ // Bulletin of the Tomsk polytechnic University. — 2009. — Vol. 315. — № 3. Chemistry. — P. 20–22.
- 8 Rustembekov K.T. Heat capacity and thermodynamic functions of tellurite of calcium-cadmium at the interval range 298,15–673 K // Bulletin of the Tomsk polytechnic University. — 2010. — Vol. 317. — №2. Mathematics, Mechanics and Physics. — P. 144–146.
- 9 Kovba L.M. X-ray-graphics in inorganic chemistry. — M.: MSU, 1991. — P. 69.

К.Т.Рүстембеков, А.А.Бәкібаев, А.Т.Дүйсекеева

Церийдің қос теллуридтерінің синтезі және сипаттамасы

Мақалада қатты фазалық әдіспен церий мен теллур диоксидтері және магний (кальций, стронций) карбонатының әрекеттесуі нәтижесінде церийдің s-элементтерімен жаңа қос теллуридтерін алудың мүмкіндіктері көрсетілген. РФА әдісімен магний-церий теллуридті кубтық, ал кальций-церий және стронций-церий теллуридтері тетрагоналдық сингонияда кристалданатыны, олардың элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. 300–600 К аралығында қосылыстардың электр кедергісінің температурадан тәуелділігі зерттелді. Тәуелділік қисықтарында оларға мүлдем тән емес секірулер байқалды, олар II текті фазалық түрленулерімен байланысты болуы мүмкін.

K.T.Rustembekov, A.A.Bakibaev, A.T.Dyusekeeva

Synthesis and characterization of double tellurites of cerium

This article demonstrates the possibility of obtaining of new double tellurites of cerium with s-elements from dioxides of cerium, tellurium and carbonates of magnesium (calcium and strontium) by solid-phase method. It was determined by X-ray-phase analysis that tellurite of magnesium-cerium crystallizes in cube, and tellurites of calcium-cerium and strontium-cerium crystallize in tetragonal singony correspondingly. The parameters of their elementary cell, X-ray and picnometric density have been determined as well. The temperature-dependence of electrical-resistance of these compounds has been studied at the temperature range 300–600 K. Sudden changes which are likely connected with the 2nd type phase transitions have been observed on dependence-curves.

УДК 537.531:532.74

Б.Б.Махмутов¹, Б.С.Абдрасилов²

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата (E-mail: Bolat200@rambler.ru);

²Министерство образования и науки Республики Казахстан, Астана

Влияние комплекса кверцетина с Fe^{2+} на фосфолипидные мембраны

Показана возможность самостоятельного проникновения флавоноидов через фосфолипидный бислой. Отмечено, что образование комплексов с железом не препятствует, а, скорее, способствует этому процессу. Вопрос о том, способны ли флавоноиды проникать в клетку самостоятельно или с участием транспортных белков остается открытым. Аналогичная ситуация уже известна на примере исследования свободных жирных кислот, способных проникать в клетку не только с участием белков, но и самостоятельно. Для оценки возможного биологического значения этого явления необходимо определение скорости диффузии флавоноидов и их комплексов с металлами через фосфолипидный бислой и через клеточные мембраны. Получены данные, свидетельствующие о том, что образование комплекса кверцетина с железом не препятствует взаимодействию этого флавоноида с фосфолипидным бислоем. Такие комплексы способны проникать сквозь многочисленные бислойные структуры.

Ключевые слова: флавоноиды, фосфолипидный бислой, скорость диффузии, дифференциальная сканирующая микрокалориметрия (ДСК), спектральные измерения, кверцетин.

Введение

Флавоноиды являются широко распространенными в природе фенольными веществами растительного происхождения. Они присутствуют в различных частях растения, включая плоды, листья, цветы. Высоко их содержание в различных растительных экстрактах, используемых в пище, особенно в чае и красном вине [1, 2]. В последние годы были обнаружены важные фармакологические свойства растительных флавоноидов, такие как антиопухолевая активность, способность подавлять размножение патогенных бактерий, нормализация функционирования сердечно-сосудистой системы, благоприятное действие в лечении психо-эмоциональных расстройств. Физико-химической основой биологического действия флавоноидов на организм является его антиоксидантная активность, способность защищать организм от окислительного стресса [3–8]. Например, кверцетин, присутствующий в различных пищевых продуктах, обладает способностью удалять свободные радикалы из организма и связывать катионы металлов переменной валентности, которые инициируют процессы перекисного окисления. Среди металлов, инициирующих перекисное окисление в организме животных и человека, наибольшее значение имеет железо, способствующее появлению радикалов гидроксила в реакции Фентона [9, 10]. В этом случае флавоноиды связывают ионы железа и депротонируют гидроксильные группы с образованием феноксильных радикалов. Связывание свободных ионов железа предотвращает возможность протекания реакции Фентона и, благодаря этому, препятствует протеканию окислительного стресса. Способность связывать катионы металлов зависит от числа и расположения гидроксильных групп в кольцах полифенолов [11, 12]. Недавние исследования показали [13], что наиболее вероятными сайтами связывания ионов железа в молекуле кверцетина являются 3-я гидроксильная и 4-я карбонильная группы (рис. 1а). За ними следуют 4-я карбонильная и 5-я гидроксильная группы (рис. 1б), а также 3'-я и 4'-я гидроксильные группы (рис. 1в). Возможно также образование комплексов железа с двумя (рис. 1г–е) и тремя (рис. 1ж) молекулами кверцетина. В комплексах железа с двумя молекулами кверцетина возможно образование симметричных форм трех видов. Мо-

лекулы кверцетина могут находиться в одной плоскости и иметь отражательную симметрию P_R (рис. 1з), инверсионную симметрию P_I (рис. 1д) или в ортогонально расположенных плоскостях O (рис. 1е).

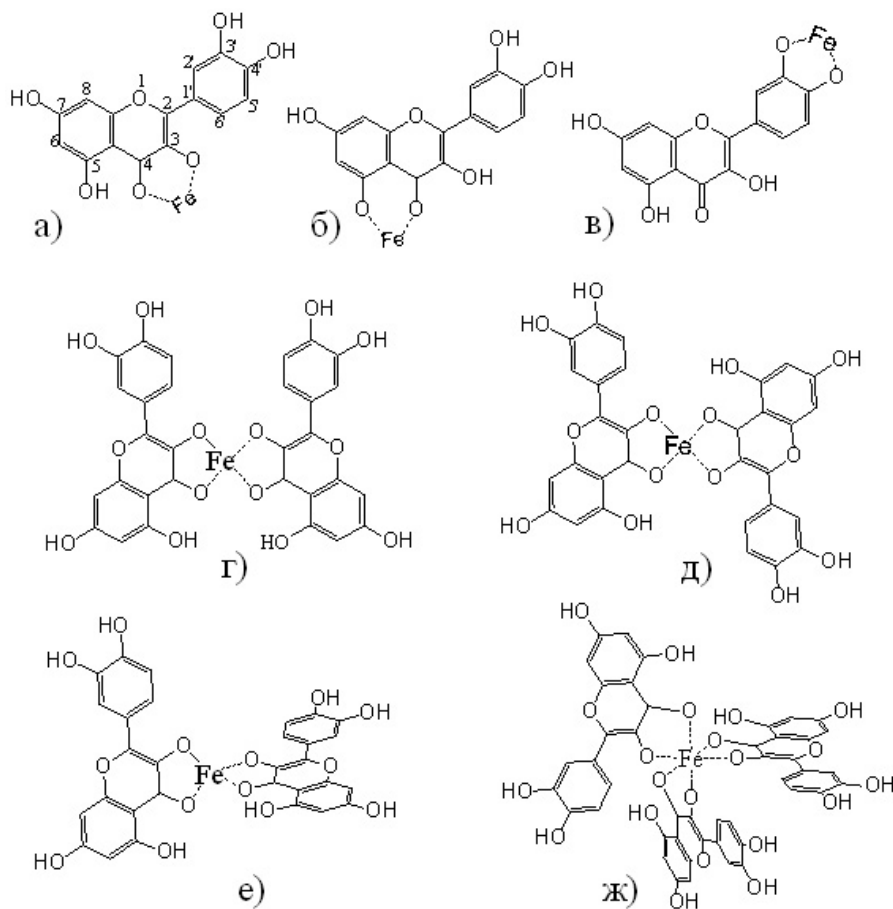


Рисунок 1. Различные формы комплексов кверцетина с железом [13]

При образовании комплексов железа с тремя молекулами кверцетина последние, наиболее вероятно, могут располагаться в 3-х ортогонально расположенных плоскостях (рис. 1ж). Расчеты показывают, что наиболее устойчивыми являются комплексы железа с двумя молекулами кверцетина. При этом стабильность комплексов снижается в ряду: $O > P_R > P_I$. Несмотря на то, что флавоноиды обладают значительным числом гидроксильных групп, их растворимость в воде весьма ограничена. Напротив, имеются многочисленные свидетельства их способности взаимодействовать с биологическими мембранами и проникать в фосфолипидный бислой, о чем свидетельствуют данные ЯМР и флуоресцентной спектроскопии [14, 15]. Флавоноиды могут располагаться как на периферии бислоя в интерфазной области, так и в более глубоких гидрофобных областях бислоя фосфолипидов [16]. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что флавоноиды способны также существенно влиять на процесс плавления фосфолипидного бислоя и, предположительно, на фазовое поведение и структурную организацию биологических мембран [17]. Однако взаимодействие металлокомплексов флавоноидов с биологическими мембранами практически не изучено.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия комплексов кверцетина с железом с липосомами из фосфолипидов.

Материалы и методы

В работе использовали синтетический фосфолипид ДМФХ (Avanti Polar Lipids, США); яичный лецитин отечественного производства; кверцетин (Sigma, США); Трис-HCl (Serva, США).

Приготовление липосом

Для приготовления моноламеллярных липосом спиртовой раствор яичного лецитина высушивали в струе аргона и вакуумировали в течение ночи. Сухую пленку гидратировали в бидистиллиро-

ванной воде на шейкере в течение часа. Полученную суспензию мультиламеллярных липосом экстрадировали через поликарбонатные фильтры (диаметр пор 100 нм) с помощью миниэкструдера производства Avanti Polar Lipids (США) по стандартной методике [18, 19].

Мультиламеллярные липосомы из димиристоил фосфатидилхолина производства Sigma (США) получали высушиванием в струе аргона раствора липида в хлороформе и последующим вакуумированием в течение ночи. Полученную пленку гидратировали путем встряхивания при 37 °С в течение часа.

Дифференциальная сканирующая микрокалориметрия (ДСК)

Температурную зависимость избыточного удельного теплопоглощения препаратов липосом регистрировали с помощью дифференциального адиабатного сканирующего микрокалориметра ДАСМ-4 (ИБП РАН, г. Пущино, Россия). Скорость прогрева составляла 1 К/мин. Для измерений использовали препараты с концентрацией липида 0,10–0,15 мг/мл.

Спектральные измерения

Спектры поглощения растворов кверцетина и его комплекса с ионами железа измеряли на спектрофотометре Specord M 40.

Результаты и обсуждение

Адсорбционная спектрофотометрия водного раствора кверцетина показывает наличие нескольких максимумов поглощения, среди которых основными являются максимумы 255 нм и 374 нм (рис. 2а). При образовании комплекса кверцетина с железом (2:1) происходит bathochromный сдвиг максимумов поглощения к значениям 267 и 383 нм соответственно (рис. 2б), а также некоторое снижение интенсивности поглощения длинноволнового спектра (383 нм). В присутствии липосом наблюдаются существенные искажения спектра (рис. 2в), связанные со светорассеянием, что выражается в увеличении поглощения, особенно в коротковолновой области.

Вычитание спектра рассеяния исходных липосом из спектра поглощения комплексов не позволяет полностью устранить данный дефект, поскольку после добавления к липосомам комплекса кверцетина с железом происходит дополнительный рост светорассеяния (данные не представлены). В присутствии липосом положение максимумов поглощения комплекса изменяется мало. Расположенный в центральной части спектра максимум при 383 нм остается неизменным. Максимум при 267 нм сдвигается к 263 нм, очевидно, вследствие подъема коротковолнового плеча спектра. Полученные данные позволяют считать, что влияние липосом на спектральные характеристики комплекса кверцетина с железом незначительно.

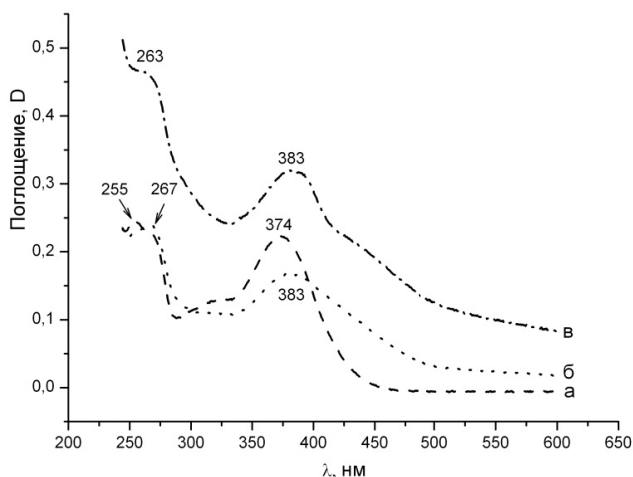
Дифференциальная сканирующая калориметрия (рис. 3) показывает наличие существенного влияния кверцетина и его комплекса с железом на плавление бислоя, образованного димиристоил фосфатидилхолином (ДМФХ). Мультиламеллярные липосомы, образованные ДМФХ, плавятся при температуре 24 °С, что на представленной термограмме (рис. 3а) можно наблюдать в виде узкого пика, полуширина которого менее одного градуса (табл. 1).

Концентрация липида: $1 \cdot 10^{-4}$ М, кверцетина — $5 \cdot 10^{-6}$ М, Fe^{2+} — $2,5 \cdot 10^{-6}$ М. Все препараты находятся в 10 мМ Трис-НСl, рН 7,5.

Из спектра (3) вычтен спектр поглощения липосом, полученный перед добавлением комплекса.

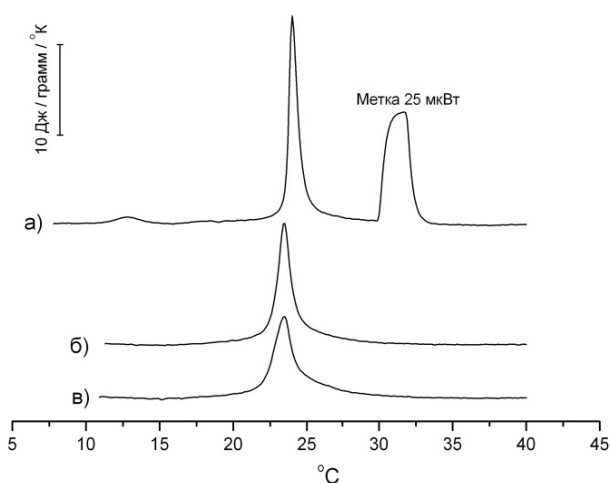
Добавление в суспензию липосом кверцетина (липид : кверцетин $\approx 5:1$ моль/моль) снижает температуру плавления липида на 0,5 град., а также приводит к уменьшению высоты и увеличению полуширины пика (рис. 3б). Этот эффект существенно усиливается при добавлении таких же количеств комплекса кверцетина с железом (рис. 3в).

При этом энтальпия процесса плавления липида, пропорциональная площади пика плавления, изменяется на величину $< 10\%$ от исходной и находится в пределах ошибки измерения, связанной с трудностью точного определения нулевой линии, относительно которой вычисляется площадь пика. Таким образом, можно предполагать, что уменьшение высоты пиков компенсировалось увеличением их ширины, при этом их площадь существенно не изменялась.



а — Спектр кверцетина (10^{-5} М);
б — спектр поглощения комплекса кверцетина с железом (2:1 моль/моль);
в — спектр комплекса кверцетина с железом в присутствии моноамеллярных везикул из яичного лецитина диаметром 100 нм

Рисунок 2. Спектры поглощения кверцетина и его комплексов в УФ- и видимой области



а — Исходные липосомы (концентрация липида 0,16 мг/мл, что составляет $23,6 \cdot 10^{-5}$ М);
б — к липосомам добавлен кверцетин ($5 \cdot 10^{-5}$ М);
в — к липосомам добавлен комплекс кверцетин + железо (2:1 моль/моль)

Рисунок 3. Термограммы мультисамеллярных липосом из димиритоил фосфатидилхолина

Т а б л и ц а 1

Влияние кверцетина и его комплекса с железом (кверцетин:железо = 2:1) на термодинамические характеристики мультисамеллярных липосом из димиритоил фосфатидилхолина

Препарат	Энтальпия, ΔH , кДж/моль	Максимум T_m , °С	Высота, кДж/грамм/К	Полуширина, град.
ДМФХ	26,0	24	22,7	0,68
ДМФХ + кверцетин	28,4	23,5	13,4	1,1
ДМФХ + комплекс	27,1	23,5	9,0	1,4

Следует отметить, что кверцетин и его комплекс с железом были добавлены к уже сформированным мультисамеллярным липосомам. При этом только внешний монослой липида непосредственно мог соприкасаться с водным раствором, в который был добавлен кверцетин. Для изменения термодинамических характеристик плавления всего объема липида, наблюдаемого на представленной термограмме, необходимо проникновение кверцетина или его комплекса с железом через все бислоиные структуры липида внутрь мультисамеллярных липосом. Подобное явление уже было описано нами в экспериментах с флавоноидом таксифолином, который также был добавлен к предварительно сформированным мультисамеллярным липосомам из ДМФХ и был способен проникать через бислой липида без нарушения целостности липосом [20]. В настоящей работе мы впервые показали, что кверцетин, а также его комплекс с железом способны проникать через фосфолипидный бислой.

Известно, что флавоноиды способны погружаться в фосфолипидный бислой и их действие на процесс плавления липидов сходен с действием холестерина [21], которое заключается в описанном выше снижении температуры плавления липида и увеличении полуширины перехода. Предполагается, что молекула кверцетина находится в интерфазной области и частично погружена в гидрофобную область углеводородных цепей. При этом ее длинная ось направлена перпендикулярно плоскости бислоя [17].

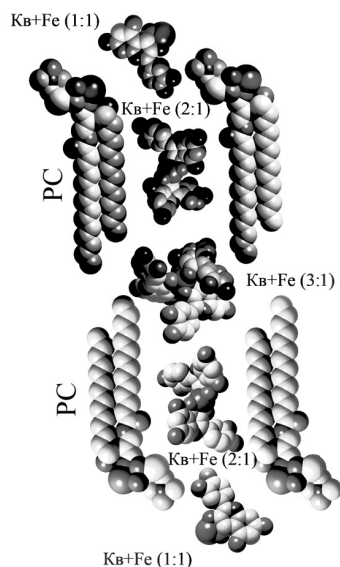


Рисунок 4. Схематическое изображение фосфолипидного бислоя, образованного молекулами фосфатидилхолина (PC). (Комплексы кверцетина с железом способны взаимодействовать и погружаться на разную глубину в бислой, в зависимости от соотношения кверцетина и железа (кверцетин + Fe))

Мы предполагаем, что при суммарном соотношении кверцетина к железу 2:1, используемому в наших экспериментах, возможно образование комплексов с различной стехиометрией:



Эти комплексы могут в различной степени погружаться в бислой, при этом наиболее гидрофильный комплекс (кверцетин + 1Fe) находится на периферии бислоя, более гидрофобный комплекс (кверцетин + 2Fe) может погружаться в область углеводородных цепей, тогда как наиболее гидрофобный комплекс способен проникать в центральную часть бислоя. Переход из одной формы комплекса в другую может способствовать их проникновению через бислой (рис. 4).

Способность проникновения флавоноидов через плазматическую мембрану клеток может не только определять биологическое действие на живые клетки, но также и возможность усвоения этих веществ организмом из растительных пищевых источников. В настоящее время обнаружено большое разнообразие белков, служащих для транспортировки различных веществ через мембраны клеток, что может быть сопряжено с расходом энергии [22]. Обнаружено много различных белков, которые могут участвовать в транспорте флавоноидов [23]. Флавоноиды могут транспортироваться через плазматическую мембрану с участием белков, принадлежащих к семейству транспортеров ABC (ATP binding cassette). Существуют также транспортеры, способствующие трансмембранному переносу веществ по градиенту концентрации и без использования энергии. Некоторые транспортеры глюкозы способны участвовать в транспорте гликозидов кверцетина. Среди транспортеров можно также назвать полипептиды, участвующие в транспорте органических анионов. Даже специфические транспортеры нуклеотидов, органических катионов, церамидов и т.д. также могут быть вовлечены в транспорт флавоноидов. В кишечном эпителии существенное значение в транспорте флавоноидов может играть билирубин транслоказа [23].

References

- 1 Kris-Etherton P.M., Lefevre M. et al. Bioactive compounds in nutrition and health-research methodologies for establishing biological function: the antioxidant and anti-inflammatory effects of flavonoids on atherosclerosis // Annu. Rev. Nutr. — 2004. — Vol. 24. — P. 511–538.
- 2 Kuhnau J. The flavonoids. A class of semi-essential food components: their role in human nutrition // World Rev. Nutr. Diet. — 1976. — Vol. 24. — P. 117–191.

Образование комплексов кверцетина с железом может оказывать существенное влияние на гидрофобность молекулы и ее взаимодействие с фосфолипидным бислоем. Так, расчеты коэффициента распределения молекул в системе октанол–вода ($\log P$) показывают, что комплекс кверцетин–железо (1:1) менее гидрофобен, чем молекула кверцетина, однако гидрофобность существенно возрастает в комплексах кверцетин–железо 2:1 и 3:1 (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Коэффициент распределения кверцетина и его комплексов с железом в системе октанол/вода

Вещество	$\log P$
Кверцетин	1,30757
Кверцетин–железо (1:1)	0,86626
Кверцетин–железо (2:1)	3,47752
Кверцетин–железо (3:1)	6,08878

Примечание. Данные получены с использованием программы Chem3D Ultra 9.0 (программный пакет Chemical Office, производитель Cambridge Soft).

В соответствии с расчетами данное взаимодействие может усиливаться в комплексах с соотношением кверцетин–железо 2:1 или 3:1.

- 3 *Folts J.D.* Potential health benefits from the flavonoids in grape products on vascular disease // *Adv. Exp. Med. Biol.* — 2002. — Vol. 505. — P. 95–111.
- 4 *Halliwell B., Rafter J., Jenner A.* Health promotion by flavonoids, tocopherols, tocotrienols, and other phenols: direct or indirect effects? Antioxidant or not? // *Am. J. Clin. Nutr.* — 2005. — Vol. 81. — P. 268–276.
- 5 *Hertog M.G.* Epidemiological evidence on potential health properties of flavonoids // *Proc. Nutr. Soc.* — 1996. — Vol. 55. — P. 385–397.
- 6 *Lee E.R., Kang G.H., Cho S.G.* Effect of flavonoids on human health: old subjects but new challenges // *Recent Pat Biotechnol.* — 2007. — Vol. 1. — P. 139–150.
- 7 *Stangl V., Lorenz M., Stangl K.* The role of tea and tea flavonoids in cardiovascular health // *Mol. Nutr. Food Res.* — 2006. — Vol. 50. — P. 218–228.
- 8 *Yao L.H., Jiang Y.M. et al.* Flavonoids in food and their health benefits // *Plant Foods Hum. Nutr.* — 2004. — Vol. 59. — P. 113–122.
- 9 *Sutton H.C., Winterbourn C.C.* On the participation of higher oxidation states of iron and copper in Fenton reactions // *Free Radic. Biol. Med.* — 1989. — Vol. 6. — P. 53–60.
- 10 *Winterbourn C.C.* Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction // *Toxicol. Lett.* — 1995. — Vol. 82–83. — P. 969–974.
- 11 *Cornard J.P., Merlin J.C.* Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al (III) // *J. Inorg. Biochem.* — 2002. — Vol. 92. — P. 19–27.
- 12 *Leopoldini M., Russo N. et al.* Iron chelation by the powerful antioxidant flavonoid quercetin // *J. Agric. Food Chem.* — 2006. — Vol. 54. — P. 6343–6351.
- 13 *Ren J., Meng S. et al.* Complexation of flavonoids with iron: structure and optical signatures // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — Vol. 112. — P. 1845–1850.
- 14 *Scheidt H.A., Pampel A. et al.* Investigation of the membrane localization and distribution of flavonoids by high-resolution magic angle spinning NMR spectroscopy // *Biochim. Biophys. Acta.* — 2004. — Vol. 1663. — P. 97–107.
- 15 *van Dijk C., Driessen A.J., Recourt K.* The uncoupling efficiency and affinity of flavonoids for vesicles // *Biochem. Pharmacol.* — 2000. — Vol. 60. — P. 1593–1600.
- 16 *Klymchenko A.S., Duportail G. et al.* Bimodal distribution and fluorescence response of environment-sensitive probes in lipid bilayers // *Biophys. J.* — 2004. — Vol. 86. — P. 2929–2941.
- 17 *Tarahovsky Y.S., Muzafarov E.N., Kim Y.A.* Rafts making and rafts braking: how plant flavonoids may control membrane heterogeneity // *Mol. Cell Biochem.* — 2008. — Vol. 314. — P. 65–71.
- 18 *MacDonald R.C., MacDonald R.I. et al.* Small-volume extrusion apparatus for preparation of large, unilamellar vesicles // *Biochim. Biophys. Acta.* — 1991. — Vol. 1061. — P. 297–303.
- 19 *Subbarao N.K., MacDonald R.I. et al.* Characteristics of spectrin-induced leakage of extruded, phosphatidylserine vesicles // *Biochim. Biophys. Acta.* — 1991. — Vol. 1063. — P. 147–154.
- 20 *Tarahovsky Yu.C., Kuznetsova C.M. et al.* Taxifollin (dihydroquercetin) interaction with multilamellar liposomes from dimiristoilphosphatidylcholin // *Biophys. J.* — 2008. — Vol. 53. — Iss. 1. — P. 78–83.
- 21 *Tsuchiya H., Nagayama M. et al.* Membrane-rigidifying effects of anti-cancer dietary factors // *Biofactors.* — 2002. — Vol. 16. — P. 45–56.
- 22 *Braun V., Endriss F.* Energy-coupled outer membrane transport proteins and regulatory proteins // *Biometals.* — 2007. — Vol. 20. — P. 219–231.
- 23 *Passamonti S., Terdoslavich M. et al.* Bioavailability of flavonoids: a review of their membrane transport and the function of bilitranslocase in animal and plant organisms // *Curr. Drug Metab.* — 2009. — Vol. 10. — P. 369–394.

Б.Б.Махмұтов, Б.Әбдірасилов

Темірлі Fe²⁺ кверцетин кешенінің фосфолипидті мембраналарға әсері

Мақалада флавоноидтардың фосфолипидті қос қабат арқылы өздігінен өту мүмкіндіктері қарастырылған. Темірмен бірге комплекстердің түзілуі процеске кедергі келтірмейді, керісінше, ықпал тудырады. «Флавоноидтар тасымалдаушы белоктардың қатысуымен немесе өздігінен жасушаға өтуге бейім бе?» деген сұрақ осы уақытқа дейін ашық күйде қалып отыр. Осыған ұқсас жағдай жасушаға ақуыздардың қатысуымен ғана емес, өздігінен өтуге бейім еркін түрдегі май қышқылдарын зерттеу мысалынан да белгілі. Осы құбылыстың мүмкін болатын биологиялық мәнін бағалау үшін флавоноидтардың диффузиясының жылдамдығын, олардың фосфолипидті қос қабат және жасушалық мембрана арқылы өтуін анықтау қажет. Алынған нәтижелер темірмен бірге кверцетин кешенінің құрылуы флавоноидтың фосфолипидті қос қабатпен өзара әрекеттесуін көрсетеді. Мұндай кешендер көптеген қос қабатты құрылымдар арқылы өтуге бейім.

B.B.Makhmutov, B.S.Abdrasilov

The impact of quercetin complex with Fe^{2+} on the phospholipid membranes

The given work represents the possibility of independent penetration of flavonoids through the phospholipid bilayer. The formation of complexes containing iron does not prevent but promotes this process. The problem concerning the fact whether the flavonoids can penetrate into the cell independently or with the help of transport proteins remains unsolved. The similar situation is already known on the example of researching free fatty acids that are capable of penetrating into a cell not only by means of proteins but independently. For evaluation of the possible biological significance of this phenomenon, it is necessary to determine the rate of diffusion of flavonoids and their complexes with the metals through the phospholipids bilayer and through the cellular membranes. The data, we have obtained, testify that the formation of quercetin complex with iron does not impede the interaction of this flavonoid with the phospholipid bilayer. Such complexes are able to penetrate through the numerous bilayer structures.

УФ-спектры и константы ионизации некоторых карборанилзамещенных нитроалканов и их производных

Синтезированы карборанилзамещенные нитро- и хлорнитроалканы, вторичные нитроновые кислоты и методами УФ-спектроскопии и потенциометрического титрования исследованы их физико-химические свойства. Проведен анализ УФ-спектров, определены константы ионизации ряда синтезированных нитроалканов и вторичных нитроновых кислот. Показана зависимость полос поглощения в УФ-спектрах и констант ионизации в исследованных соединениях от их строения и влияния природы заместителей в карборановом ядре.

Ключевые слова: карборанилзамещенные нитро- и хлорнитроалканы, вторичные нитроновые кислоты, метод УФ-спектроскопии, потенциометрическое титрование, константа ионизации.

Из литературных данных [1, 2] известно, что в УФ-спектрах некоторых нитросоединений наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая переходу $\pi-\pi^*$ в области, близкой к нижнему пределу измерений ($\lambda_{\max} \approx 200$ нм), и малоинтенсивная полоса запрещенного $n-\pi^*$ перехода при 276–280 нм. С увеличением молярной концентрации растворителя полоса перехода $n-\pi^*$ смещается в коротковолновую область.

Большинство нитроалканов дают высокоинтенсивные полосы, связанные с переносом заряда, в области 220–260 нм.

В связи с изложенными выше данными нами синтезированы карборанилзамещенные нитроалканы и их производные и исследованы их УФ-спектры, представленные на рисунках 1–4.

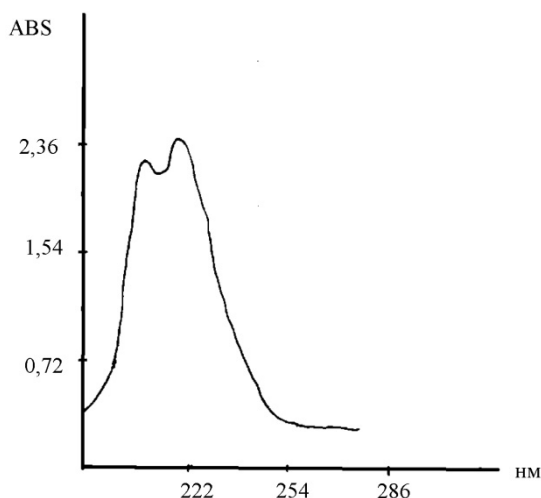


Рисунок 1. УФ-спектр 1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана

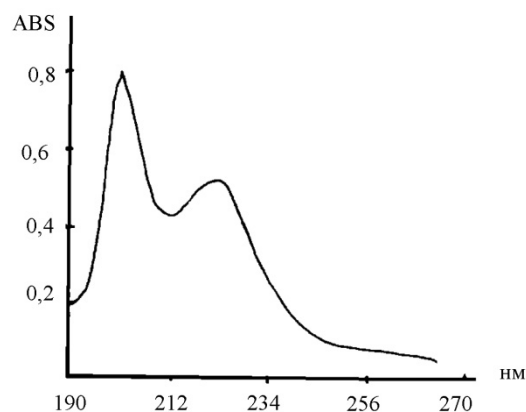


Рисунок 2. УФ-спектр 1-хлор-1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана

Анализ УФ-спектра 1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана, представленного на рисунке 1, показывает, что в спектре наблюдаются две интенсивные полосы поглощения в областях 221,3 и 201,4–206,3 нм, ответственные соответственно за $\pi-\pi^*$ переход нитрогруппы и $n-\pi^*$ переход связи C–N. Кроме того, наблюдаются перегибы малой интенсивности в области 254–260 нм, соответствующие поглощению изолированного бензольного кольца.

В УФ-спектре 1-хлор-1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана (рис. 2) наблюдаются практически те же полосы поглощения, что и в случае незамещенного нитроалкана. Это свидетельствует о том, что введение хлора в молекулу нитроалкана не оказывает существенного влияния на области поглощения нитрогруппы.

При разбавлении растворов в обоих случаях наблюдаются снижение оптической плотности и гипсохромный сдвиг (смещение полосы поглощения), соответствующий $n-\pi^*$ переходу связи $C=N$. Гипсохромный сдвиг полосы поглощения, по-видимому, связан с наложением интенсивных полос друг на друга, последующим их разделением и становлением на свои места.

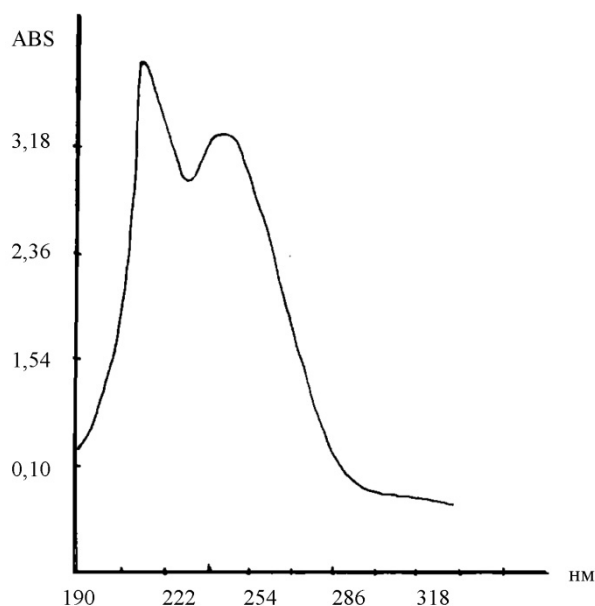


Рисунок 3. УФ-спектр 1-бутил-2-метил-2-(фенил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты

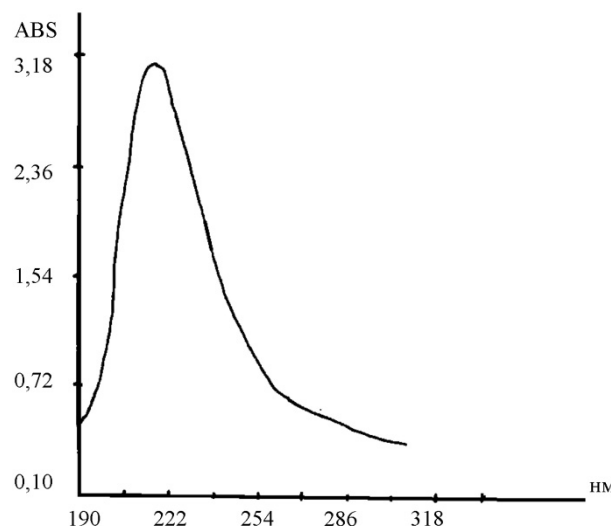


Рисунок 4. УФ-спектр 1-бутил-2-фенил-2-(изопропил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты

В УФ-спектре 1-бутил-2-метил-2-(фенил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты (рис. 3) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 240 и 203 нм, соответствующие соответственно переходу изолированного хромофора $C=N$ и $\pi-\pi^*$ переходу нитрогруппы, образующейся при аци-нитротаутомерии.

УФ-спектр 1-бутил-2-фенил-2-(изопропил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты (рис. 4) характеризуется интенсивной полосой поглощения в области 205–217 нм, соответствующей $n-\pi^*$ переходу связи $C=N$, и перегибом в области 254 нм, соответствующим поглощению изолированного бензольного хромофора. Отсутствие полосы поглощения, соответствующей $\pi-\pi^*$ переходу нитрогруппы, по-видимому, связано с наложением полос поглощения в области 200–220 нм и большой стабильностью нитроновой кислоты, практически не проявляющей склонности к таутомерным превращениям.

Известно, что склонность нитроалканов к таутомерным и другим превращениям существенно зависит от протонной подвижности α -водородных атомов, а последнее — от строения нитросоединения и природы заместителей. В связи с этим нам представлялось интересным определить константы ионизации синтезированных нами карборанилзамещенных нитро- и хлорнитроалканов, вторичных нитроновых кислот и, по возможности, дать качественную и количественную оценку влияния электронодефицитных карборанильных заместителей на процесс ионизации нитросоединений и их производных.

Приступая к исследованию, мы руководствовались данными работы [3], в которой приведены константы ионизации некоторых нитроалканов и нитроновых кислот, определенные методами кондуктометрии, полярографии и потенциометрического титрования, а также отсутствием каких-либо сведений по этому вопросу в ряду азотсодержащих производных карборанов.

В качестве объектов исследования были выбраны карборанилзамещенные нитро-, хлорнитроалканы и нитроновые кислоты, отличающиеся друг от друга строением и природой заместителей. Константы ионизации определяли методом потенциометрического титрования по известным методикам [4, 5]. Полученные данные приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что карборанилзамещенные нитроалканы и нитроновые кислоты проявляют более выраженные кислотные свойства (pK_a 4,56–5,50), чем обычные нитросоединения (pK_a 10,00–7,00), что, несомненно, связано с индуктивным влиянием электроноакцепторного карборанового ядра, $-I$ -эффект которого соответствует $-I$ -эффекту нитрогруппы.

Т а б л и ц а

Константы ионизации карборанилзамещенных нитроалканов и их производных

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$(CH_3)_2CHC \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ B_{10}H_{10} \end{array} CCH(C_6H_5)CH_2NO_2$	5,50	$C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ B_{10}H_{10} \end{array} CCH(C_6H_5)C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C_4H_9 \end{array} =NOOH$	4,73
$C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ B_{10}H_{10} \end{array} CCH(C_6H_5)CH_2NO_2$	4,81	$(CH_3)_2CHC \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ B_{10}H_{10} \end{array} CCH(C_6H_5)CH \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ Cl \end{array} NO_2$	4,76
$C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ B_{10}H_{10} \end{array} CCH(C_6H_5)C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5 \end{array} =NOOH$	4,79	$CH_3C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ B_{10}H_{10} \end{array} CCH(C_6H_5)CH \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ Cl \end{array} NO_2$	4,56

Сравнение кислотных свойств исследованных соединений показывает, что превращение нитроалканов (pK_a 5,50–4,81) в нитроновые кислоты (pK_a 4,79–4,73), и особенно в хлорпроизводные (pK_a 4,76–4,56), приводит к заметному увеличению констант ионизации, которые достигают и даже превышают константу ионизации уксусной кислоты (pK_a 4,76).

Заметное различие в константах ионизации алкил- (pK_a 5,50) и арилзамещенных (pK_a 4,81), а также метильных (pK_a 4,56) и изопропильных (pK_a 4,76) производных карборанов указывает на влияние природы заместителей в карборановом ядре на степень ионизации карборанилзамещенных нитроалканов и их производных.

References

- 1 Silverstane R., Bassler H., Morryl T. Spectrometric identification of organic compounds. — M.: Mir, 1977. — 590 p.
- 2 Kazitsina K.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. — M.: Vyssh. shk., 1971. — 264 p.
- 3 Foyer H. Chemistry of Nitro- and Nitrozogroups. — M.: Mir, 1972. — Vol. 1. — 536 p.
- 4 Scorcelletti V.V. Theoretical Electrochemistry. — L.: Chemistry, 1974. — 568 p.
- 5 Damaskin B.B. Laboratory Manual on Electrochemistry. — M.: Vyssh. shk., 1991. — 288 p.

А.В.Казанцев, М.М.Ақсартов

Кейбір карборанилқұрамды нитроалкандар және олардың туындыларының ионизация константасы мен УК-спектрі

УК-спектроскопия, потенциометрлік титрлеу әдістерімен екіншілік нитронды қышқылдар және карборанилорынбасылған нитроалкандар мен хлорнитроалкандар синтезделген. Олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелген. Синтезделген нитроалкандар мен екіншілік нитронды қышқылдар қатарының ионизация константасы анықталып, УК-спектрлі талдауы келтірілген. УК-спектрларында жұту сызығының тәуелділігі және зерттелген қосылыстардың құрылуының орынбасар карборанды ядроның табиғатына әсерінің ионизация константасы көрсетілген.

A.V.Kazantsev, M.M.Aksartov

UV-spectra and ionization constants of some carbonyl-containing nitroalkanes and their derivatives

The carbonyl-containing nitro and chlorinenitroalkanes, the secondary nitronic acid have been synthesized and their physicochemical properties have been studied by the UV spectroscopy and potential metric titration. The UV-spectra analyses have been done, ionization constants of some synthesized nitroalkanes and the secondary nitronic acids have been identified. Dependence of absorption bands in UV-spectra and ionization constants in the compounds investigated on their structure and affect of the nature of substituents in carborane nucleus have been shown.

А.В.Казанцев¹, Е.Г.Горин², Е.Ю.Остус³, А.Н.Хвастунова¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: aksartov_m@mail.ru);²НАК «КазАтомПром», ТОО «АППАК» (E-mail: student_kargu@mail.ru);³«ORGANICA» Feinchemie GmbH Wolfen, Germany (E-mail: ej@organica.de)

Синтез и химические превращения карборанилсодержащих оснований Шиффа

Действием первичных аминов на 3-(R-о-карборанил)гидриндоны синтезированы карборанилсодержащие основания Шиффа и исследованы их реакции с йодистым метилом, нитрометаном, изопропилитием, калием, амидом натрия и вторичными аминами (морфолином и пиперидином). Установлены специфические особенности и закономерности химического поведения оснований Шиффа в исследованных реакциях, синтезированы калиевые, натриевые и литиевые резонансно-стабилизированные аддукты, аммониевые, иммониевые соли и другие функциональные производные карборанов, потенциально обладающие биологической активностью и другими практически полезными свойствами.

Ключевые слова: карборанилсодержащие основания Шиффа, калиевые, натриевые и литиевые резонансно-стабилизированные аддукты, кристаллические вещества.

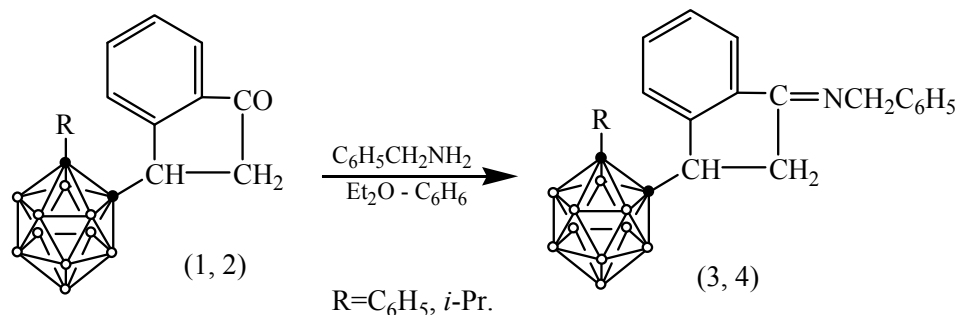
Основания Шиффа известны с середины XIX в., однако объектом многочисленных исследований стали лишь в прошлом веке, когда достаточно четко обозначилась тенденция существенного возрастания интереса исследователей к синтезу, строению, свойствам, химическим превращениям и практическому применению шиффовых оснований в ряде отраслей народного хозяйства и технике.

В последние годы XX в. описаны новые реакции и изомерные превращения ряда шиффовых оснований, значительно возросла информация об использовании их в органическом синтезе, химии полимеров, биохимических исследованиях, медицине и сельском хозяйстве, обнаружен широкий спектр биологической активности многих представителей этого класса органических соединений [1–3]. В медицине основания Шиффа нашли применение в качестве обезболивающих, антибактериальных, противоопухолевых и противотуберкулезных средств, в сельском хозяйстве — в качестве замедлителей созревания культур, в технике — в качестве жидких кристаллов целого ряда электрооптических устройств. Кроме того, многие основания Шиффа используются в качестве базисных соединений в синтезе разнообразных вторичных аминов, амидов и ряда гетероциклических соединений, обладающих ценными полезными свойствами, а также для исследования таких малоизученных теоретических проблем, как имин-енаминная таутомерия, имин-иминная изомеризация, син- и анти-изомерия и др.

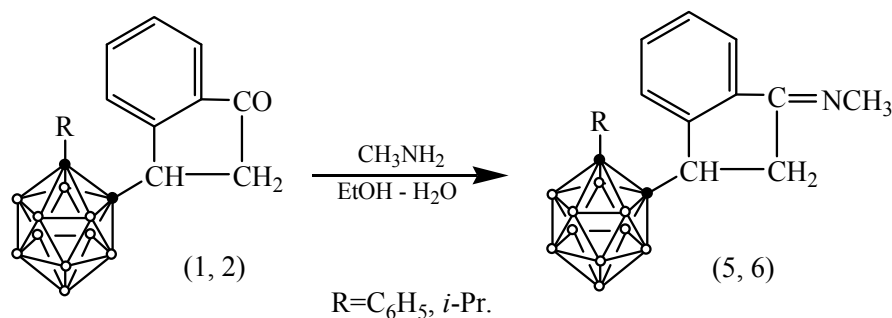
Несмотря на высокую значимость азометиновых соединений, основания Шиффа, содержащие в своем составе карборанильные заместители, обладающие рядом уникальных свойств, к настоящему времени были исследованы лишь в работах [4–6].

В связи с этим нами с целью синтеза карборанилсодержащих оснований Шиффа и исследования их свойств и превращений изучено взаимодействие 3-(R-о-карборанил)гидриндонов (1, 2) с первичными аминами.

При этом установлено, что реакции 3-(R-о-карборанил)гидриндонов (1, 2) с бензиламином гладко протекают в эфирно-бензольной среде и приводят практически к количественным выходам оснований Шиффа (3, 4):



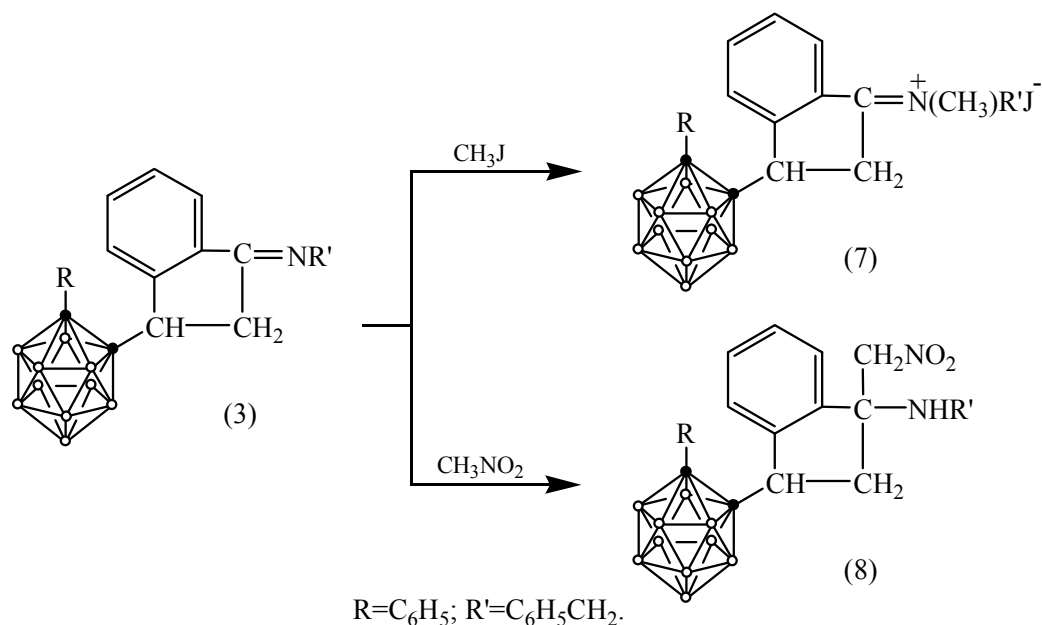
Взаимодействие 3-(*R*-*o*-карборанил)гидриндонов (1, 2) с метиламином легче проходит в водно-спиртовой среде и приводит к основаниям Шиффа (5, 6):



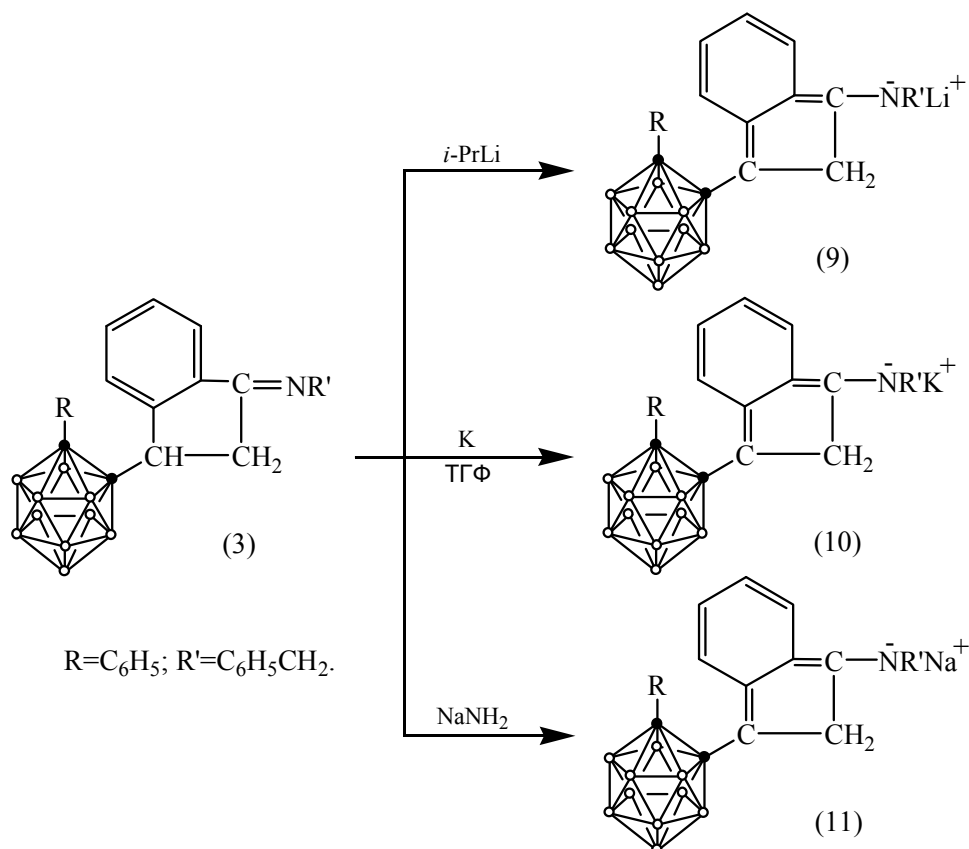
Синтезированные нами основания Шиффа (3–6) представляют собой кристаллические вещества, существенно отличающиеся по свойствам от обычных шиффовых оснований.

Свидетельством тому может служить взаимодействие оснований Шиффа (3, 4) с металлами и их производными (Na, K, NaOH, KOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ и др.), приводящее к резонансно стабилизированным аддуктам, описанным в работах [4–6], а также проведенные нами исследования реакций шиффовых оснований (3–6) с йодистым метилом, нитрометаном, изопропиллитием, калием, амидом натрия и вторичными аминами, однозначно показавшие специфичность свойств карборанилсодержащих азометинов и перспективы их практического использования в поиске новых биологически активных веществ широкого спектра действия.

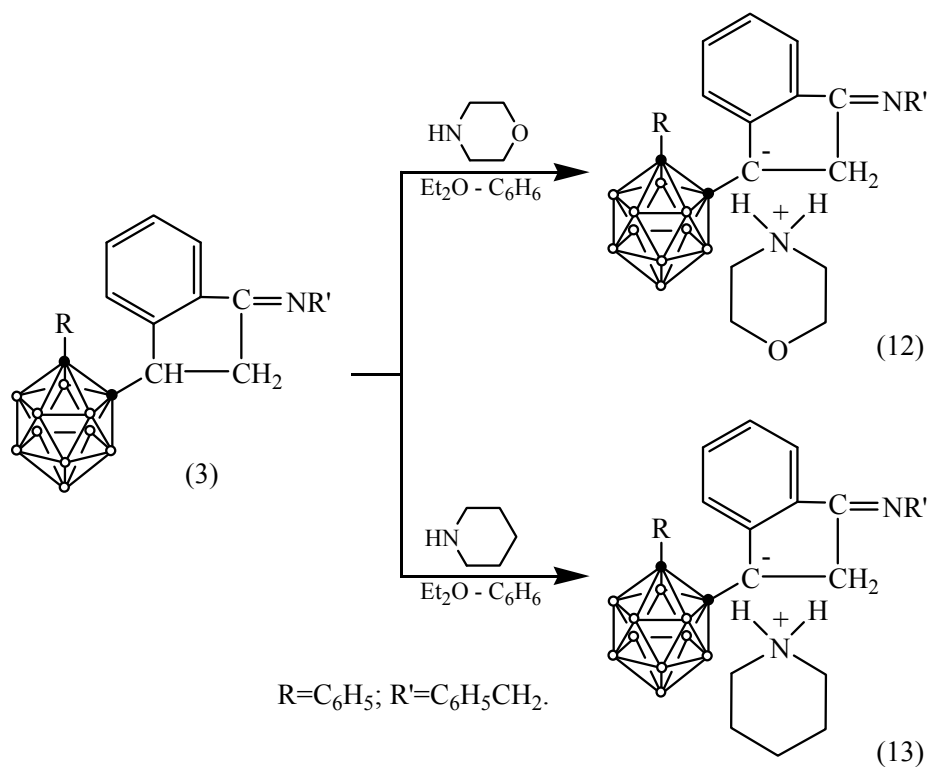
Так, нами найдено, что основание Шиффа (3) реагирует с йодистым метилом и нитрометаном по общепринятым схемам с образованием соответственно четвертичной аммониевой соли (7) и нитроамина (8):

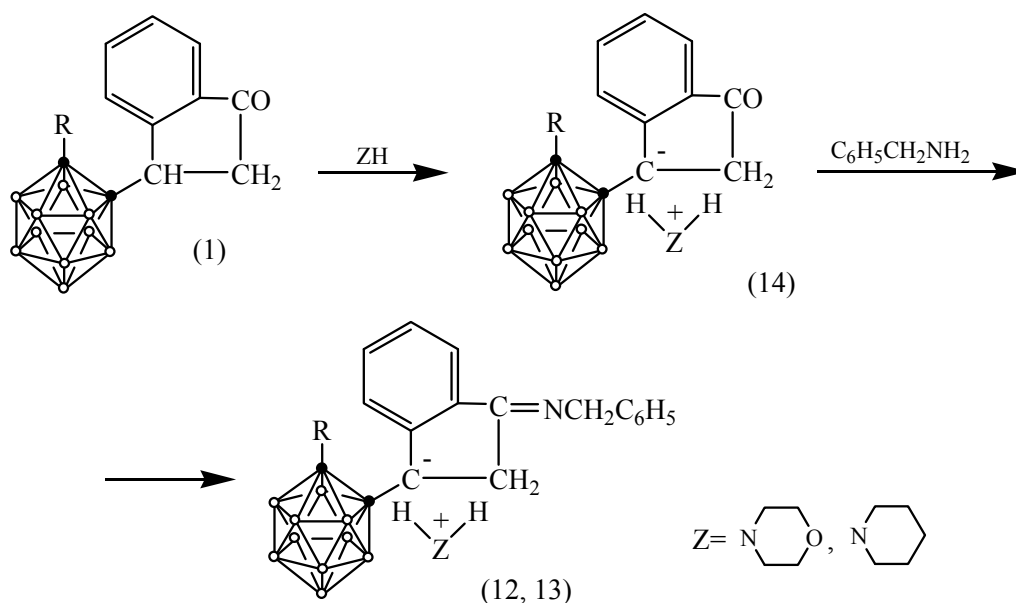


Взаимодействие основания Шиффа (3) с *i*-PrLi, K и NaNH_2 протекает лишь по метиновому фрагменту и приводит к образованию резонансно стабилизированных аддуктов (9–11):



Реакции (3) с морфолином и пиперидином также протекают аномально и вместо продуктов присоединения по азометиновой связи, характерных для обычных шиффовых оснований, дают с высокими выходами аммониевые соли (12, 13), полученные нами встречным синтезом по приведенной ниже схеме:





Полученные в результате проведенного исследования экспериментальные данные представляют научный и практический интерес, открывают широкие перспективы целенаправленного синтеза новых фармакологически активных веществ широкого спектра действия.

Свидетельством тому могут служить первичные испытания оснований Шиффа на биологическую активность, показавшие, что 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3) проявляет умеренно выраженный мутагенный эффект на бактериальных культурах E.Coli tg1, jm103, m.17, B.subtilis 168 и рекомендуется для дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol» и «Sorbfil АФ-А», ИК-спектры снимали на приборе «Сресорд 75 IR» в KBr.

3-(Бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,55 г (0,0051 моль) бензиламина и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции (ТСХ). Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси ТГФ-гексан. Получили 2,1 г (94 %) бензилиминоиндана (3), т. пл. 184–184,5 °С. Литературные данные [6]: т. пл. 184–185 °С.

Аналогично, из 0,32 г (0,001 моль) 3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (2) и 0,11 г (0,0011 моль) бензиламина получили 3-(бензилимино)-1-(изопропил-о-карборанил)индан (4), т. пл. 193–195 °С, выход 83 %.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3010 (C–H); 2595 (B–H); 1610 (C=N); 1535, 1475 (C₆H₅).

Найдено, %: С 62,48; Н 8,01; В 26,38; N 3,32. C₂₁H₃₁B₁₀N.

Вычислено, %: С 62,22; Н 7,65; В 26,66; N 3,46.

3-(Метилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (5). К спиртовому раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 1 мл (0,0051 моль) 25 %-ного раствора метиламина и реакционную массу перемешивали в течение 6 ч. Растворители отогнали, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 1,65 г (91 %) метилиминоиндана (5), т. пл. 186–187 °С (из смеси ТГФ-гексан).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3000 (C–H); 2590 (B–H); 1620 (C=N); 1540, 1480, 690 (C₆H₅).

Найдено, %: С 59,91; Н 7,13; В 29,63; N 4,13. C₁₈H₂₅B₁₀N.

Вычислено, %: С 59,50; Н 6,89; В 29,75; N 3,86.

Аналогично, из 0,32 г (0,001 моль) 3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (2) и 0,2 мл (0,0011 моль) 25 %-ного раствора метиламина получили 1-(изопропил-о-карборанил)-3-(метилимино)индан (6), т. пл. 173–175 °С, выход 83 %.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2995 (C–H); 2600 (B–H); 1625 (C=N); 1540, 1480 (C₆H₅).

Найдено, %: С 54,32; Н 8,44; В 33,05; N 3,89. C₁₅H₂₇B₁₀N.

Вычислено, %: С 54,71; Н 8,21; В 32,82; N 4,25.

Действие CH_3I на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К тетрагидрофуран-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) прибавили при 20 °С 0,15 г CH_3I и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции (ТСХ). Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили. Получили четвертичную иммониевую соль (7), т. пл. 153–154 °С, выход 81 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3000 (C–H); 2590 (B–H); 1680 (C=N); 1565 (C_6H_5).

Найдено, %: J 22,05. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{NI}$.

Вычислено, %: I 21,85.

Действие CH_3NO_2 на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирно-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) прибавили при комнатной температуре 0,07 г нитрометана и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции (ТСХ). Растворители отогнали, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 3-(бензиламино)-3-(нитрометил)-1-(фенил-о-карборанил)индан (8), т. пл. 185–186 °С, выход 71 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3340 (N–H); 2990 (C–H); 2600 (B–H); 1555, 1340 (NO_2).

Найдено, %: N 5,45; B 21,73. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Вычислено, %: N 5,60; B 21,60.

Действие изопропиллития на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирно-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) при 20 °С прибавили 0,0012 моль бензольного раствора *i*-PrLi и реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при умеренном нагревании (40–45 °С). Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,4 г (91 %) резонансно стабилизированного литиевого аддукта (9), т. пл. 310 °С (разл.). Литературные данные [6]: т. пл. 307 °С (разл.).

Действие калия на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К тетрагидрофурановому раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) прибавили при комнатной температуре 0,04 г измельченного калия и реакционную смесь перемешивали в токе аргона в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили. Получили 0,4 г (87 %) калиевого аддукта (10), т. пл. 385 °С (разл.). Литературные данные [6]: т. пл. 380 °С (разл.).

Действие NaNH_2 на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) при –30...–40 °С прибавили 0,0012 моль аммиачного раствора NaNH_2 и реакционную смесь перемешивали в токе аргона в течение 2 ч. Реакционную массу упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,4 г (90 %) натриевого аддукта (11), т. пл. 321 °С (разл.). Литературные данные [6]: т. пл. 320 °С (разл.).

3-(Бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)-1-морфолинийиндан (12):

а) к эфирно-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индана (3) прибавили при комнатной температуре 0,9 г (0,0011 моль) морфолина и реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,43 г (82 %) аммониевой соли (12), т. пл. 185–186 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2580 (B–H); 2500–2480, 1600 ($^+\text{NH}_2$); 1610 (C=N).

Найдено, %: B 20,18; N 4,96. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}$.

Вычислено, %: B 20,53; N 5,32;

б) к эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,5 мл (0,0051 моль) морфолина. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч, затем прикапали к ней 0,55 г (0,0051 моль) эфирного раствора бензиламина и оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 1,6 г (75 %) аммониевой соли (12), т. пл. 185–186 °С.

Аналогично из 0,44 г (0,001 моль) 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индана (3) и 0,9 г (0,0011 моль) пиперидина; 0,001 моль 3-(фенил-о-карборанил)-3-пиперидинийгидриндона (14) и 0,0011 моль бензиламина получили с выходами соответственно 80 и 75 % 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)-1-пиперидинийиндан (13), т. пл. 159–160 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2595 (B–H); 2515–2490, 1600 ($^+\text{NH}_2$); 1620 (C=N).

Найдено, %: B 20,78; N 5,12. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_{10}\text{N}_2$.

Вычислено, %: B 20,61; N 5,34.

References

- 1 Minbaev B.U. Schiff's bases. — Alma-Ata: Science, 1989. — 140 p.
- 2 Minbaev B.U., Yashnova N.I. Physical and chemical properties of Schiff's bases. — Alma-Ata: Science, 1990. — 230 p.
- 3 Cherepenko T.I., Ballon Ya.G., Shulman M.D. Physiologically active substances. — Kiev, 1983. — № 15. — P. 72.
- 4 Kazantsev A.V., Haas I.E. et al. Synthesis and reactions of 3-(phenyl-o-carboranile)hydrindones // Magazine of Organic Chemistry. — 2004. — Vol. 40. — P. 390–393.
- 5 Kazantsev A.V., Tleutay A.T., Aksartov M.M. Synthesis and transformations of carborane substituted hydrindones // Materials of the international scientific and practical conference dedicated to the 80-th birthday of E.A.Buketov. — Karaganda, 2005. — № 3. — P. 140–146.
- 6 Kazantsev A.V., Sluhay O.L., Gorin E.G. Synthesis and reactions of carborane containing hydrindones and Schiff's bases // Vestnik KarSU. Ser. Chem. — 2008. — № 3(51). — P. 106–113.

А.В.Казанцев, Е.Г.Горин, Е.Ю.Остус, А.Н.Хвастунова

Карборанилқұрамды Шифф негіздерінің синтезі және химиялық ауысулары

3-(R-o-карборанил)гидриндондарға біріншілік аминдердің әрекетімен карборанилқұрамды Шифф негіздері синтезделді және олардың йодты метилмен, нитрометанмен, изопропиллитиймен, калиймен, нитрий амидімен және екіншілік аминдермен (морфолинмен және пиперидинмен) реакциялары зерттелді. Зерттелген реакциялардағы Шифф негіздері химиялық сипаттарының заңдылықтары мен арнайы ерекшеліктері анықталды, резонанстық тұрақтыланған калийлық, натрийлық және литийлық аддуктілер, аммоний, иммоний тұздары және басқа да болжамалы биологиялық белсенділікке және басқа практикалық пайдалы қасиеттерге ие карборандардың басқа функционалды туындылары синтезделді.

A.V.Kazantsev, E.G.Gorin, E.Justus, A.N.Hvastunova

Synthesis and chemical transformations of carborane containing Schiff's bases

By action of primary amines on 3-(R-o-carboranyl)hydrindones the carborane containing Schiff's bases are synthesized and researched their reactions with methyl iodide, nitromethane, isopropylitium, potassium, sodium amide and secondary amines (morpholine and piperidine). Specific features and principles of chemical reactions of Schiff's bases in the researched reactions have been established. Potassium, sodium and lithium resonance stable adducts, ammonium, immonium salts have synthesized as well as other functional carborane derivatives possessing biological activity and other practically useful properties.

Т.С.Новикова¹, Т.В.Сахно¹, Н.Н.Барашков², И.В.Короткова¹,
Ю.Э.Сахно¹, И.С.Иргибасева³, А.И.Мантель³

¹Полтавское отделение Академии наук технологической кибернетики Украины;

²«Micro-Tracers» Inc., Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States;

³Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: irgism@mail.ru)

Композиция [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]этенил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрила и кумариновых красителей в эпоксиполимере

Были получены экспериментальные полимерные образцы, имеющие потенциальное значение при создании люминесцентных солнечных концентраторов и представляющие собой систему, состоящую из эпоксиполимерной матрицы с внедренной композицией [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]этенил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрила и кумариновых красителей в различной концентрации. Определена система с эффективным переносом энергии от донора к акцептору. Измерены величины относительного квантового выхода для образцов с различной концентрацией и соотношением кумариновых красителей. Сделан вывод об оптимальном соотношении кумариновых красителей в матрице.

Ключевые слова: кумарины, спектральные характеристики, длинноволновый сдвиг, коэффициент диффузии молекул красителя, эпоксиполимеры, относительный квантовый выход флуоресценции.

В течение ряда лет в качестве матрицы для люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) широко использовали полиметилметакрилат (ПММА), в основном благодаря устойчивости к атмосферным условиям и хорошей прозрачности в видимой области спектра. Лишь в некоторых ЛСК в этом качестве выступали полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид, поликарбонат, сополимеры акрилонитрила со стиролом. В последнее время появились работы, в которых основное внимание уделяется не повышению прозрачности полимерных пластин, а на первый план выдвигаются проблемы фотостойкости красителя в матрице [1]. Подбором оптимальной системы краситель–полимер можно повысить долговечность ЛСК. Число красителей, используемых в качестве активных добавок для твердотельных ЛСК, заметно превышает число светопрозрачных полимеров. Помимо общих для всех люминофоров требований — высокий квантовый выход флуоресценции, фотохимическая устойчивость — к ним предъявляются требования, обусловленные физическими аспектами их применения, среди которых эффективное поглощение солнечного света, малое температурное и концентрационное тушение, устойчивость к УФ-излучению. Большинство из традиционных лазерных красителей не удовлетворяет этому условию. Таким образом, поиск и разработка новых полимерных композиций для ЛСК, отвечающим требованиям, отмеченным выше, составили предмет данного исследования.

Из широкого спектра красителей, используемых в ЛСК, мы выбрали кумарины, которые в настоящее время являются хорошо изученными люминофорами и потому широко используются и в различных областях техники, и в качестве модельных соединений для научных исследований. Производные кумарина исследуются в связи с тем, что они важны как лазерные красители, и их фотофизические свойства зависят от молекулярной структуры и окружающей среды. Известны экспериментальные и теоретические работы по изучению влияния температуры и полярности среды на их флуоресцентные характеристики [2–4]. Установлены механизмы тушения флуоресценции при изменении температуры производных ряда кумарина, имеющих плоское строение молекул. Показано, что основной причиной зависимости квантового выхода флуоресценции таких молекул является относительное положение уровней энергии различной орбитальной природы и спиновых состояний [5].

В таблице 1 представлены спектральные характеристики некоторых кумариновых красителей, которые могут быть использованы в ЛСК, так как имеют большую величину стокового сдвига. Обращают на себя внимание фотофизические параметры лазерного красителя кумарина 540. Положение максимумов спектров флуоресценции кумарина 540А в растворе (1,4-диоксане) и твердой матрице (ПММА) свидетельствует о длинноволновом сдвиге, который авторы работы связывают с увеличением вязкости раствора. При этом квантовый выход флуоресценции и лазерная эффективность уменьшались, что связывают со значительным влиянием жесткости среды на излучательный процесс. Определен коэффициент диффузии молекул красителя как функция увеличения вязкости среды [6].

Спектральные характеристики ряда кумариновых красителей

№	Краситель	λ_{abs} , нм	$\lambda_{\text{п}}$, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Ссылка
1	Кумарин 540А		501,7 (1,4-диоксан)		[6]
			512 (ПММА)		
2	Кумарин	291,5 (DMF)	362 (DMF)	6681	[7]
		292 (ДМСО)	352 (ДМСО)	5837	
3	Кумарин 153	295–442 (метанол)	495–550 (метанол)		[8]
4	Кумарин 152	371 (гексан)	426 (гексан)	3479	[9]
		370 (2-метилпентан)	424 (2-метилпентан)	3442	
		396 (этанол)	509 (этанол)	5606	
		398 (метанол)	513 (метанол)	5632	
5	Кумарин 481	375 (гексан)	431 (гексан)	3465	
		375 (2-метилпентан)	430 (2-метилпентан)	3411	
		405 (этанол)	508 (этанол)	5006	
		403 (метанол)	512 (метанол)	5283	
6	Кумарин 35	400 (метанол)	505 (метанол)	5198	[10]
7	Кумарин 7	432 (метанол)	484 (метанол)	2487	[11]
8	Кумарин 30	390 (метанол)	463 (метанол)	4043	
9	Кумарин 510	425 (этанол)	496 (этанол)	3368	[12]
10	Кумарин 480	390 (этанол)	466 (этанол)	4182	[13]
11	Кумарин 504	437 (метанол)	480 (этанол)	2050	[13]
12	Кумарин 540	437,5 (этанол)	477,5 (этанол)	1915	*
13	DCM	481 (этанол)	644 (этанол)	5262	

*данные, полученные авторами статьи.

Результаты и обсуждение

В настоящей работе в качестве полимерной матрицы использованы эпоксиполимеры, полученные взаимодействием олигомерного диглицидилового эфира бисфенола А и отвердителя типа триметоксибороксина (ТМБО) по методике [14]. Полученные эпоксиполимеры обладают более высокой оптической однородностью, чем такие же полимеры, отвержденные с помощью гексагидрофталевого ангидрида (ГТФА). Выбор эпоксиполимеров обусловлен рядом причин, среди которых высокая оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне, возможность изменения химической структуры и оптических свойств подходящим выбором исходных мономеров и, кроме того, считая трехмерная структура полимера.

В качестве красителей использованы: [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил (DCM) и кумарин 504. Как известно, DCM обладает коротким временем высвечивания в оранжево-красной области спектра и большим стоксовым сдвигом, кроме того, область поглощения этого красителя приходится на спектральную область испускания кумарина 504. Таким образом, кумариновый краситель вводили в эпоксиполимер в сочетании с DCM. Следует отметить, что некоторые флуоресцентные красители, которые могли бы быть использованы для изготовления смесителей спектров, оказываются непригодными для введения в эпоксиполимеры. Причиной этого являются их побочные реакции с отвердителями эпоксиполимеров (ГТФА и ТМБО), которые приводят к образованию нефлуоресцирующих продуктов, например, краситель ЛДС-698, [2-[4-[4-диметиламинофенил]-1,3-бутадиенил]-1-этил]пиридиновый перхлорат, который способен реагировать с обоими отвердителями, давая окрашенные продукты с пониженным квантовым выходом флуоресценции [14].

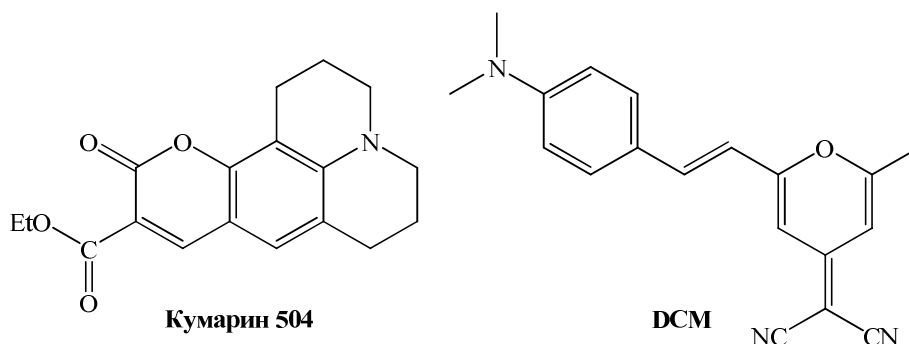


Рисунок 1. Структурные формулы красителей кумарина 504 и DCM

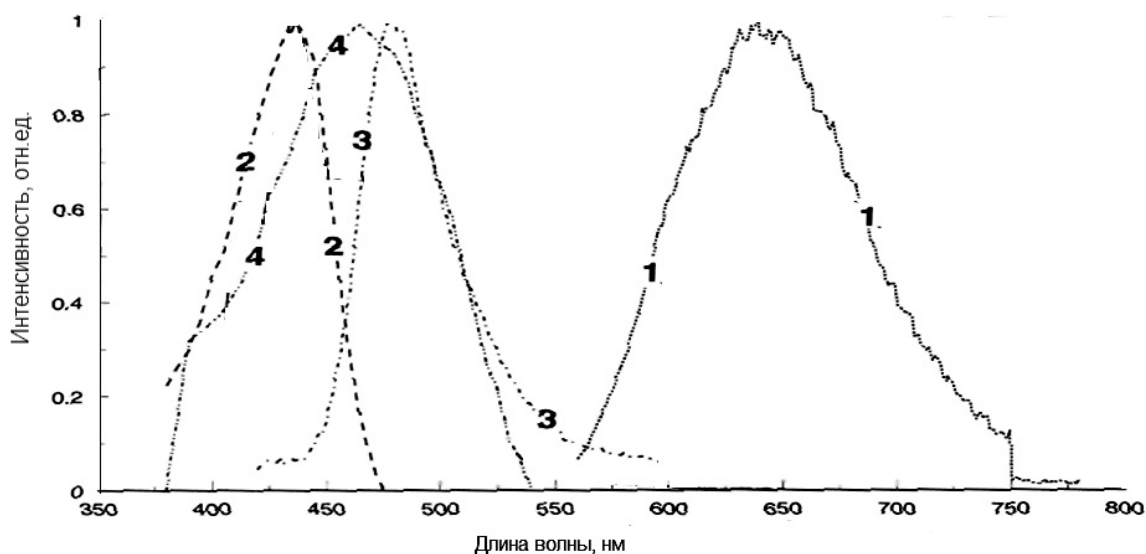
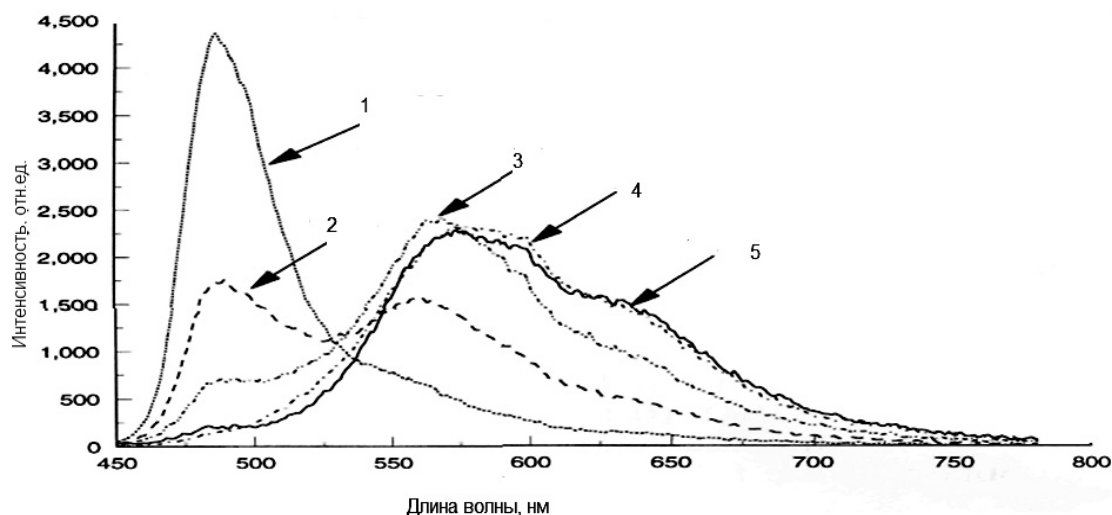


Рисунок 2. Спектры поглощения (2, 4) и флуоресценции (3, 1) этанольных растворов кумарина С-504 (2, 3) и красителя DCM (4, 1)

С целью получения сместителей спектров с максимальным стоксовым сдвигом нами проведено исследование фотофизических процессов в представленных хромофорсодержащих эпоксиполимерах. Как известно, процессы переноса энергии в сместителях спектра включают как излучательные, так и безызлучательные переходы. Излучательные процессы включают испускание фотонов донором и их поглощение акцептором. Необходимым условием для проявления этого механизма является существенное перекрытие спектра испускания донора и спектра поглощения акцептора, а также высокое светопропускание полимерной матрицы в области, соответствующей области испускания донора и поглощения акцептора.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции кумарина 504 и DCM. Как следует из рисунка, у красителя DCM спектр флуоресценции расположен в более длинноволновой области, чем у кумарина 504. Стоксов сдвиг у обоих красителей (DCM и кумарина 504) составляет 5517 и 1915 см^{-1} , соответственно. Положение максимумов поглощения и флуоресценции кумарина 504 и DCM позволяет заключить, что в данной системе наблюдается эффективный перенос энергии от донора (С-504) к акцептору (DCM).

Известно, что концентрация красителя в эпоксиполимере может оказывать существенное влияние на квантовый выход флуоресценции. С этой целью были исследованы спектры флуоресценции индивидуальных красителей в эпоксиполимере в диапазоне концентрации от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Установлено, что положения полос в спектрах флуоресценции индивидуальных красителей не изменяются с концентрацией, но относительная интенсивность полос претерпевает существенные изменения. На рисунке 3 представлены спектры флуоресценции пяти различных концентраций DCM в образцах эпоксиполимеров, содержащих одинаковую концентрацию С-504, равную 10^{-4} моль/л.



1 — 1,2 мкмоль/л; 2 — 16 мкмоль/л; 3 — 130 мкмоль/л; 4 — 1,1 ммоль/л; 5 — 9 ммоль/л

Рисунок 3. Спектры флуоресценции пяти различных концентраций DCM в образцах эпоксиполимеров, содержащих одинаковую концентрацию С-504, равную 10^{-4} моль/л

Из данных рисунка 3 видно, что, с ростом концентрации DCM, тем выше интенсивность полосы испускания при 570 нм. Кроме того, при самой высокой концентрации DCM появляется дополнительная полоса флуоресценции при 625 нм. С другой стороны, при понижении концентрации DCM наблюдается уменьшение интенсивности полосы в красной области спектра с увеличением интенсивности флуоресценции кумарина. При самой низкой концентрации DCM, равной 1,2 мкмоль/л, кривая флуоресценции эпоксиполимера практически совпадает со спектром флуоресценции чистого красителя С-504 ($\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм), из чего следует, что введение кумарина 504 в эпоксиполимерную матрицу практически не оказывает влияния на флуоресцентные характеристики красителя.

Нами измерены величины относительных квантовых выходов флуоресценции исследуемых хромофорсодержащих эпоксиполимеров в диапазоне 520–780 нм (за 1,0 принято значение квантового выхода флуоресценции, измеренное для эпоксиполимера, содержащего 10^{-5} моль/л С-504 и 10^{-2} моль/л DCM). Полученные величины представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Величины относительных квантовых выходов флуоресценции
исследуемых эпоксиполимеров**

Концентрация DCM, моль/л	Концентрация С-504, моль/л	Относительный квантовый выход флуоресценции
$1,2 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	0,30
$16,0 \cdot 10^{-6}$		0,64
$130,0 \cdot 10^{-6}$		0,63
$1,1 \cdot 10^{-3}$		0,72
$9,0 \cdot 10^{-3}$		0,72

Из таблицы видно, что повышение концентрации DCM приводит к увеличению относительного квантового выхода флуоресценции в красной области спектра, по-видимому, вследствие того, что происходит более эффективный перенос энергии от кумарина С-504 к DCM.

Как следует из наших экспериментов, при более высокой концентрации акцептора наблюдается более высокий квантовый выход флуоресценции эпоксиполимера при той же самой концентрации донора. Однако это правило не действует для систем с различной концентрацией донора и той же самой концентрацией акцептора. Следовательно, для каждого нового сочетания красителей в эпоксиполимере необходим специальный подбор концентрации для того, чтобы получать высокие квантовые выходы флуоресценции.

Таким образом, полученные сочетания флуоресцентных красителей (кумарины и DCM), введенные в эпоксиполимеры, могут быть эффективно использованы в качестве быстродействующих флуо-

ресцентных конверторов и использоваться в датчиках частиц высокой энергии, а также сцинтилляторах и люминесцентных солнечных концентраторах.

References

- 1 Grinyov B.V., Sakhno T.V., Senchishin V.G. Optically transparent and fluorescent polymers. — Kharkov: Monocrystals Institute, 2003. — P. 575.
- 2 Sakhno T.V., Korotkova I.V., Khakhel O.A. A possible mechanism of coumarin derivatives fluorescence quenching // Functional Materials. — 1996. — Vol. 3. — № 4. — P. 502–503.
- 3 Solovyev A.N., Yuzhakov V.I., Vassilyev S.S. About the temperature quenching of fluorescence of coumarin ethanol solutions // Opt. i Spectr. — 1992. — Vol. 72. — B. 1 — P. 121–124.
- 4 Korotkova I.V., Sakhno T.V., Solovyev A.N. Theoretical study of solvent effect on spectral-luminescent properties of molecules with nitrogen and oxygen heteroatoms // Ukrainian Chemistry Journal. — 1998. — Vol. 4. — № 2. — P. 9–13.
- 5 Korotkova I.V., Sakhno T.V., Barashkov N.N. Temperature dependence of emissive processes in 3,4-benzocoumarin // Journal of Physical Chemistry. — 1997. — Vol. 71. — № 5. — P. 861–863.
- 6 Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J. et al. Laser performance of coumarin 540A dye molecules in polymeric host media with different viscosities: from liquid solution to solid polymer matrix // J. Appl. Phys. — 1998. — Vol. 83. — № 2. — P. 650–660.
- 7 Bakkialakshmi S., Menaka T. Physics study on the interaction of coumarin with β -cyclodextrin by absorption and fluorescence spectroscopy // Recent Research in Science and Technology. — 2010. — Vol. 2. — № 5. — P. 58–62.
- 8 Boens N., Qin W. et al. Fluorescence lifetime standards for time and frequency domain fluorescence spectroscopy // Anal. Chem. — 2007. — Vol. 79 — P. 2137–2149.
- 9 Nad S., Kumbhakar M., Pal H. Photophysical Properties of Coumarin-152 and Coumarin-481 Dyes: Unusual Behavior in Nonpolar and in Higher Polarity Solvents // J. Phys. Chem. A. — 2003. — Vol. 107. — P. 4808–4816.
- 10 Toprak M., Arik M. An investigation of energy transfer between coumarin 35 and xanthene derivatives in liquid medium // Turk J. Chem. — 2010. — Vol. 34. — P. 285–293.
- 11 Raikar U.S., Tangod V.B. et al. Dynamical behavior of coumarin compounds in alcohol solvents // African Journal of Pure and Applied Chemistry. — 2010. — Vol. 4. — № 4. — P. 51–57.
- 12 Fletcher A.N., Bliss D.E. and Kauffman J.M. Lasing and Fluorescent Characteristics of Nine, New, Flashlamp-Pumpable, Coumarin Dyes in Ethanol: Water // Optics Commun. — 1983. — Vol. 47 — № 1. — P. 57.
- 13 Phase-R Corporation, Box G-2 Old Bay Rd., New Durham, NH 03855 (<http://www.exciton.com/pdfs/c450.pdf>).
- 14 Liu L., Barashkov N.N. et al. Fluorescence Studies on New Epoxypolymer-Dye Compositions for Ultrafast Wavelength Shifters // Appl. Spectr. — 1996. — Vol. 50 — № 12. — P. 1545–1552.

Т.С.Новикова, Т.В.Сахно, Н.Н.Барашков, И.В.Короткова,
Ю.Э.Сахно, И.С.Иргибаева, А.И.Мантель

Эпоксиполимердегі [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этенил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил және кумаринді бояғыштың композициясы

Люминесцентті күндік концентраттар құрғанда потенциалды мағынасы бар және [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этенил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил композициясын және әр түрлі концентрациядағы кумаринді бояғышты енгізу өзімен жүйе құратын эпоксиполимерді матрицадан тұратын эксперименталды полимерлі үлгілер алынған. Донордан акцепторға энергияны тиімді алмастыру жүйесі анықталған. Әр түрлі концентрациялы үлгілер үшін және кумаринді бояғыштар қатынасымен квантты шығымға қатысты өлшем бірліктері өлшенді. Матрицадағы кумаринді бояғыштардың оңтайлы қатынасына қорытынды жасалды.

T.S.Novikova, T.V.Sakhno, N.N.Barashkov, I.V.Korotkova,
Yu.E.Sakhno, I.S.Irgibayeva, A.I.Mantel

Composition [2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-yliden]propanedinitrile and coumarin dyes in epoxy polymer

There were experimental polymer samples obtained which have potential importance for the creation of luminescent solar concentrators and represent a system consisting of epoxy polymer matrix with embedded composition [2-[2-[4-(dimethylamine)phenyl]ethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-yliden] of propanedinitrile and coumarin dyes in different concentrations. A system with an efficient energy transfer from donor to acceptor has been defined. Relative quantum yield has been measured for samples with different concentrations and the ratio of coumarin dyes. In the conclusion optimal ratio of coumarin dyes in the matrix has been determined.

А.И.Мантель¹, И.С.Иргибаява¹, Н.Н.Барашков²¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: wunderbar@pochta.ru);²«Micro-Tracers» Inc., Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States

Практичный способ получения органических изоцианатов

В статье представлены основные, а также специфические методы получения органических изоцианатов, пригодные, как в условиях научно-исследовательской лаборатории, так и в промышленных условиях. Показаны положительные стороны рассмотренных методов. Предложен двухстадийный способ получения алкилизоцианатов методом обменных реакций из простых доступных реагентов, отличающийся простотой и протекающий без использования опасных веществ как фосген или циановая кислота. Описана методика проведения синтеза. Структура полученного продукта подтверждена данными ИК-спектров.

Ключевые слова: изоцианаты, алкилизоцианаты, ИК-спектры, каталитические методы, каталитические системы, конверсия сложных эфиров.

Изоцианаты представляют собой ценные химические реагенты, широко применяемые в органическом синтезе. Впервые они были получены Вюрцем в 1848 г. алкилированием цианата кальция органическим эфиром серной кислоты. В 1884 г. Хентчелом был предложен метод их получения через фосгенирование аминов, который стал основой промышленного получения изоцианатов.

На сегодняшний день известно множество способов получения изоцианатов, например, такие классические способы, как фосгенирование иминов, нитрилов и других азотсодержащих соединений, а также реакциями Курциуса, Гофмана, Лоссена, обменными реакциями, реакциями с циановой кислотой и т.д. [1]. Производство изоцианатов весьма развито. Так, в 2001 г. производство изоцианатов составляло 5 млн. т в год. Для их производства выпускается свыше 6–8 млн. т фосгена в год [2].

К сожалению, метод фосгенирования азотсодержащих соединений, получивший широкое распространение в промышленности, является опасным как для окружающей среды, так и для здоровья самих работников завода. Кроме того, такой способ не очень желателен в условиях лаборатории, так как подвергает опасности присутствующих. Ввиду этого многие современные исследования посвящены разработке новых эффективных методов получения изоцианатов безопасным способом, позволяющих как можно проще получить желаемый продукт с как можно более высоким выходом.

Очень интересным и эффективным является процесс прямого синтеза и выделения производных мочевины, в том числе и изоцианатов, с хорошим выходом из аминов с использованием углекислого газа. Каталитическая система, используемая в таком методе, состоит из ионных жидкостей различной природы и основания. Основными достоинствами метода являются полная восстанавливаемость каталитической системы и отсутствие необходимости применять стехиометрические количества дегидратирующего агента [3].

Из методов с использованием диоксида углерода можно также отметить синтез в присутствии катализатора Мицунобу. Так, первичные алкиламины и замещенные ариламины дают изоцианаты с высоким выходом при реакции с диоксидом углерода и цвиттерооном Мицунобу, генерируемым из диалкилазодикарбоксилатов и трибутилфосфина в дихлорметане при –78 °С. Сделано интересное наблюдение, что использование трифенилфосфина дает высокий выход изоцианатов реакцией с первичными алкиламины и только низкие выходы с реакцией с ароматическими аминами [4].

Весьма перспективным является использование также угарного газа в синтезе изоцианатов. Так, ароматические изоцианаты получают с высоким выходом из ароматических нитросоединений с использованием угарного газа и родиевого катализатора, активированного пиридином [5].

Широко распространены методики с использованием различных катализаторов. Например, интересен синтез метил N-фенилкарбамата из диметилкарбоната и N,N'-дифенилмочевины под давлением с использованием катализаторов: PbO, PbO₂, PbCO₃ и 2PbCO₃·Pb(OH)₂ [6]. В [7] описан процесс синтеза изоцианатов и их производных, которые получают реакцией органического галида с цианатом металла в среде органического растворителя и в присутствии катализатора, состоящего из комплекса никеля с как минимум одним органическим лигандом, в котором никель находится в степени окисления 0.

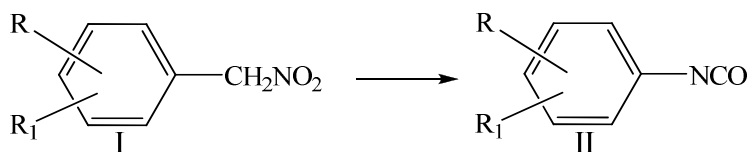
Из более сложных методик можно выделить работу [8], в которой предложен эффективный метод синтеза изоцианатов с очень хорошим выходом реакцией спиртов, тиолов и триметилсилиловых эфиров с трифенилфосфином / 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном / Bu_4NOCN в ацетонитриле. Данный метод является высокоселективным для конверсии первичных спиртов в алкилизотиоцианаты в присутствии вторичных и третичных спиртов, тиолов и триметилсилиловых эфиров. В работе [9] предложен новый метод синтеза изоцианатов через β -элиминирование галоформа N-монозамещенных тригалогенацетамидов, индуцированное основанием. Скорость реакции повышается в строгой зависимости от природы тригалогенметильной группы. Так, реакция с трибромацетамидом протекает при комнатной температуре, с трихлорацетамидом требует нагревания в полярном растворителе, реакция же с трифторацетамидом не идет. Такое β -элиминирование галоформа от стабильного и легкодоступного тригалоацетамида является одностадийным синтезом производных изоцианатов и мочевины без использования фосгена и выделения изоцианатов.

Основная сложность каталитических методов заключается в использовании дорогой каталитической системы, что не всегда доступно. Однако имеются интересные работы, предлагающие более простые реакционные системы.

Так, предложен способ конверсии сложных эфиров мочевиной кислоты до изоцианатов и диизоцианатов с использованием треххлористого бора и триэтиламина. Данная реакция хороша своей легкостью в проведении и дает возможность получить изоцианаты с хорошим выходом в мягких условиях. Кроме того, получение изоцианатов таким способом возможно проводить в промышленных масштабах [2].

В работе [10] получают изоцианаты реакцией аминов с трихлорметилхлорформиатом в среде дихлорметана с выходом до 81 %.

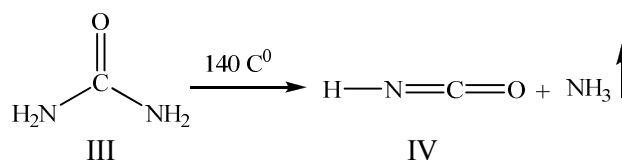
Интересен также безфосгенный процесс создания ароматических изоцианатов из нитроаренов. Различные замещенные арены формулы I, где R и R_1 — водород, галоген, $\text{C}_1\text{--C}_5$ -алкильный радикал, $\text{C}_1\text{--C}_4$ -алкокси-радикал, нитро-, изоцианато-, алкоксикарбониламино- или нитрометильный радикал. R и R_1 могут быть одинаковыми или различными.



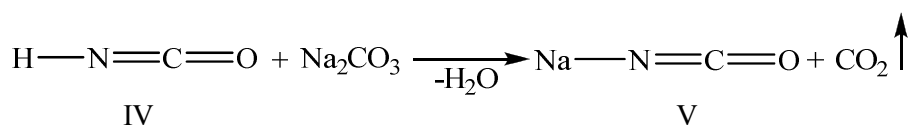
Реагент нагревают в присутствии достаточного количества кислоты Льюиса или Бренстеда до достижения эффекта дегидрогенизации-изомеризации с получением ароматического изоцианата формулы II [11].

Из классических методик можно выделить наиболее простую и безопасную реакцию обменного типа. Однако для такой реакции уже необходимо иметь готовый изоцианат, способный вступить в реакцию обмена, давая нужный продукт. Преимущество же метода заключается в возможности синтеза наиболее простым способом неорганического изоцианата, любым подходящим для лабораторных условий способом.

Описано разложение мочевины (III), в результате которого на первом этапе происходит выделение циановой кислоты (IV) [12–14]:



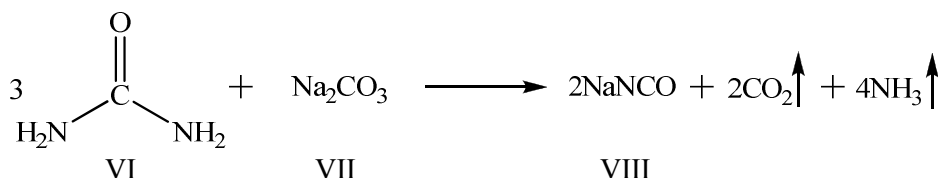
Введением в этот момент карбоната натрия можно легко получить натриевую соль циановой кислоты (V).



Данные реакции легли в основу получения органического изоцианата через цианат натрия.

Экспериментальная часть

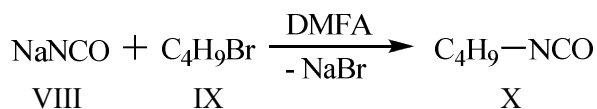
Получение цианата натрия



53 г мочевины нагревают в термостойкой посуде при 140 °С до начала выделения аммиака. В посуде наблюдается появление жидкости — смесь расплава мочевины и выделяющейся синильной кислоты. В момент, когда практически все количество мочевины становится жидким, добавляют мелкими порциями 30 г карбоната натрия. Наблюдается бурная реакция. После полного прибавления карбоната натрия образуется смесь продукта реакции VIII и большого количества непрореагировавших исходных VI и VII, а также биуреата и меламина. Для более полной конверсии мочевины полученную смесь остужают, перетирают в ступке, спрессовывают и нагревают. По мере нагревания продолжают выделяться аммиак и углекислый газ. Реакционную смесь необходимо периодически спрессовывать в процессе нагревания, для чего рекомендуется проводить реакцию в посуде с регулируемым объемом (например, термостойкий шприц). Об окончании реакции судят по окончанию выделения газа и невозможности дальше спрессовывать смесь.

Для идентификации полученного продукта прессованный белый порошок измельчают в ступке. Полученный порошок растворяют в воде и действуют на него соляной кислотой. Выделение углекислого газа свидетельствует о присутствии исходного карбоната натрия. При наличии в смеси карбоната натрия можно повторно провести синтез, добавляя мелкими порциями полученную смесь к небольшому количеству расплава мочевины. Для подтверждения наличия в смеси цианата натрия раствор полученной смеси обрабатывают раствором соли кобальта. Появление фиолетового раствора или осадка свидетельствует о наличии ионов NCO^- .

Получение бутилизотиоцианата



10 г продукта VIII, содержащего примеси исходных VII и VI, без предварительной отчистки, помещают в колбу на 100 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником. Добавляют 80 мл ДМФА и 20 мл бромистого бутила. Смесь нагревают длительное время (около 3-х суток) при бурном перемешивании.

Реакция идет в гетерогенной среде, процесс сопровождается выделением кристаллического бромида натрия. Контроль полноты протекания реакции ведут методом ТСХ. После окончания реакции собирают установку для перегонки и отгоняют фракцию от 112 до 120 °С. Полученную фракцию перегоняют повторно, собирая фракцию при 112 °С. Выход составляет порядка 30 % относительно исходного карбоната натрия, что объясняется как наличием побочных реакций на первой стадии — образованием биуреата, меламина и пр., а также неполнотой протекания реакции обмена на второй стадии ввиду гетерофазности системы и установления динамического равновесия.

Полученный бутилизотиоцианат (X) представляет собой прозрачную жидкость с резким, неприятным запахом. Чистоту полученного продукта определяют методом ТСХ. Строение полученного продукта подтверждается данными ИК-спектров. ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре «Nicolet Avatar-360» в таблетках KBr (погрешность измерений 0,2 см^{-1}). На спектре присутствуют пики, характерные для группы NCO в области 2241 см^{-1} , и слабый пик $-(\text{CH}_2)_n-$ в области 800 см^{-1} .

Выводы

В результате проделанной работы был спланирован наиболее оптимальный способ получения органических изоцианатов; получен бутилизотиоцианат с нормальным выходом и разработан практичный и недорогой способ его получения.

References

- 1 Gorbatenko I.V., Zhuravlev I.Z., Samaray L.I. Isocyanates: Methods of synthesis and physical-chemical properties of alkyl-, aryl- and heterylisocyanates. — Kiev: Nauk. Dumka, 1987. — P. 447.
- 2 Gu Y., Qiao B. *et al.* Alternatives to Phosgene and Carbon Monoxide: Synthesis of Symmetric Urea Derivatives with Carbon Dioxide in Ionic Liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2003. — Vol. 42 — P. 3257–3260.
- 3 Butler D.C.D., Alper H. Synthesis of isocyanates from carbamate esters employing boron trichloride // *Chem. Commun.* — 1998. — P. 2575–2576.
- 4 Saylik D., Horvath M.J. *et al.* Preparation of Isocyanates from Primary Amines and Carbon Dioxide Using Mitsunobu Chemistry // *J. Org. Chem.* — 1999. — Vol. 64 — № 11. — P. 3940–3946.
- 5 Manov-Zuvenskii V.I., Smatanin A.V., Nefedov B.K. Catalytic synthesis of isocyanates by carbonylation of nitro compounds in the presence of $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ promoted by pyridine and pyridine hydrochloride // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Ser. Khimicheskaya.* — 1979. — № 11. — P. 2556–2561.
- 6 Gao J., Li H., Zhang Y., Fei W. Non-phosgene synthesis of isocyanates based on CO_2 : Synthesis of methyl N-phenyl carbamate through coupling route with lead compound catalysts // *Catalysis Today.* — 2009. — Vol. 148 — P. 378–382.
- 7 Tkatchenko I., Jaouhari R. *et al.* Process for the synthesis of isocyanates and of isocyanate derivatives // *Societe Nationale des Poudres et Explosifs: Patent 4709087.* — Paris, 1984.
- 8 Akhlaghinia B. Synthesis of isocyanates // *Synthesis.* — 2005. — P. 1955–1958.
- 9 Braverman S., Cherkinsky M. *et al.* A novel synthesis of isocyanates and ureas via β -elimination of haloform // *Tetrahedron Letters.* — 1999. — Vol. 40. — Iss. 16 — P. 3235–3238.
- 10 Sigurdsson S.Th., Seeger B., Kutzke U., Eckstein F. A Mild and Simple Method for the Preparation of Isocyanates from Aliphatic Amines Using Trichloromethyl Chloroformate. Synthesis of an Isocyanate Containing an Activated Disulfide // *J. Org. Chem.* — 1996. — Vol. 61 — № 11 — P. 183–186.
- 11 Milligan B., Pinschmidt R.K. Synthesis of isocyanates from nitroalkanes // *Air Products and Chemicals, Inc.: U.S. Patent 4341898.* — Allentown, 1982.
- 12 Wynne A.M. The thermal decomposition of urea: An undergraduate thermal analysis experiment // *J. Chem. Educ.* — 1987. — Vol. 64. — Iss. 2 — P. 180.
- 13 Schaber P.M., Colson J. *et al.* Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel // *Thermochimica Acta.* — 2004. — Vol. 424 — Iss. 1–2. — P. 131–142.
- 14 Koebel M., Elsener M. Determination of urea and its thermal decomposition products by high-performance liquid chromatography // *J. of Chromatography A.* — 1995. — Vol. 689. — Iss. 1. — P. 164–169.

А.И.Мантель, И.С.Иргибеева, Н.Н.Барашков

Органикалық изоцианаттарды алудың қолайлы тәсілі

Мақалада органикалық изоцианаттарды алудың, сонымен қатар ғылыми-зерттеу зертханаларында, өндірістік жағдайда жарамды негізгі спецификалық әдістері ұсынылған. Қарастырылған әдістердің оңтайлы жақтары көрсетілген. Алкилизотианаттарды фосген және циан қышқылы сияқты қауіпті заттарды қолданбай-ақ және қарапайымдылығымен ерекшеленіп жүретін жай, қолжетімді реагенттерден алмасу реакция әдісі арқылы алудың екідеңгейлі тәсілі ұсынылған. Синтез жүру әдісі суреттелген. Алынған өнімнің құрылысы ИҚ-спекторлары арқылы нақтыланған.

A.I.Mantel, I.S.Irgibayeva, N.N.Barashkov

Facile method of organic isocyanates preparation

The given article represents main and specific methods of organic isocyanates preparation, applicable not only under research laboratory conditions, but also in industry. Advantages of the studied methods were displayed. A two-stage approach for N-alkyl isocyanate preparation by the method of simple accessible reagents exchange reactions, notable for its simplicity and being carried out without such dangerous materials as phosgene or cyanic acid was suggested. Synthesis methodology was described. The structure of the obtained product was proved by the IR spectra data.

Л.К.Салькеева¹, С.О.Кенжетаева¹, Е.Д.Ярославцева², Жайна¹, Н.Парменбек¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

²Медицинский колледж при Карагандинском государственном медицинском университете

Поиск новых фосфорорганических антипиренов

Взаимодействием натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты был синтезирован этиловый эфир диизопропилфосфонуксусной кислоты, который дальнейшим кислотным гидролизом был превращен в фосфонуксусную кислоту. При исследовании огнезащитных свойств данного соединения было найдено, что фосфонуксусная относится к антипиренам 2 группы, т.е. к средствам, обеспечивающим получение трудновоспламеняемой древесины. Установлено, что с ростом концентрации раствора фосфонуксусной кислоты огнезащитные свойства возрастают. Максимальные антипиреновые свойства наблюдаются при концентрации фосфонуксусной кислоты, равной 30%. При дальнейшем повышении концентрации раствора потеря массы остается постоянной.

Ключевые слова: антипирены, натриевая соль диизопропилфосфористой кислоты, этиловый эфир монохлоруксусной кислоты, древесина, легкая воспламеняемость и горючесть.

В настоящее время наиболее распространенным строительным материалом традиционно остается древесина и изделия из нее. Однако наряду с достоинствами, выгодно отличающими ее от других строительных материалов, древесина обладает и недостатками, главными из которых являются легкая воспламеняемость и горючесть. В связи с этим важное значение приобретает проблема огнезащиты древесины различными способами, наиболее эффективными из которых являются обработка огнезащитными покрытиями и пропитка специальными составами [1].

В настоящее время эффективным способом повышения огнестойкости материалов является использование специальных веществ — антипиренов. Применение антипиренов базируется на плавлении при действии огня на материал легкоплавких веществ, вводимых в состав материала (например, солей борной кислоты — буры, солей фосфорной и кремниевой кислот: диаммонийфосфат, аммофос, сернокислый аммоний), или на разложении при нагревании веществ, выделяющих газы, не поддерживающие горение (например, аммиак, сернистый газ). В первом случае часть тепла расходуется на плавление антипиренов, что повышает температуру воспламенения, во втором — негорючие газы, выделяющиеся при разложении солей, препятствуют распространению пламени [2].

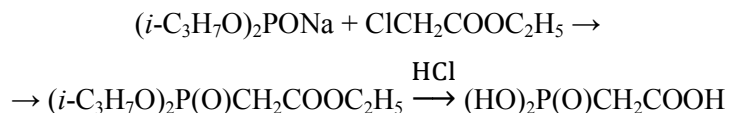
К требованиям, предъявляемым к антипиренам, относятся:

- препятствовать горению и тлению защищаемого материала;
- не вызывать коррозии металлических частей;
- долговременность действия;
- не повышать гигроскопичных свойств древесины;
- не быть ядовитыми для людей и животных;
- не влиять на лакокрасочные покрытия, нанесённые на пропитанную древесину;
- обеспечивать (самостоятельно или совместно с вводимыми в одном растворе антисептиками) биостойкость пропитываемого материала;
- не создавать затруднений при механической обработке материала;
- не влиять на свойства пропитываемого материала;
- не быть дефицитными.

Одним из лучших антипиренов является диаммоний фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (аммоний фосфорнокислый двузамещенный), который при нагревании выделяет окислы фосфора, покрывающие древесину защитной плёнкой, и негорючий газ — аммиак. Диаммонийфосфат обычно применяется в смеси с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Хорошим антипиреном является также смесь фосфорнокислого натрия с сульфатом аммония.

С наилучшей стороны в качестве антипиренов зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева, а также некоторые элементы других групп; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы. Во многих случаях для проявления синергического эффекта эти элементы применяют в сочетании. Среди фосфорорганических соединений

известно немало соединений, обладающих огнезащитными свойствами, однако исследования в этой области охватывают неполный перечень классов этих веществ. В связи с этим, с целью поиска новых фосфорорганических огнезащитных веществ, нами была синтезирована фосфонуксусная кислота и исследована возможность ее использования в качестве антипирена. Кроме того, взаимодействием натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты был синтезирован этиловый эфир диизопропилфосфонуксусной кислоты, который в результате дальнейшего кислотного гидролиза был превращен в фосфонуксусную кислоту.



Чистоту фосфонуксусной кислоты определяли хроматографическим методом, а состав и строение — методом сравнения физико-химических констант с литературными данными и с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы поглощения, характерные для групп: OH (3331 см^{-1}); P—O—C (1070 см^{-1}); P=O (1190 см^{-1}).

Изучение огнезащитных свойств фосфонуксусной кислоты было проведено согласно ГОСТу 16363–76 [3].

Сущность данного метода заключается в определении потери массы образца древесины, обработанного растворами фосфонуксусной кислоты в определенных концентрациях по сравнению с необработанным образцом.

$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100\%,$$

где m — потеря массы образца, %; m_1 — масса образца до испытания, г; m_2 — масса образца после испытания, г.

За результат испытания принимают среднюю арифметическую величину десяти испытаний, а эффективность использования в качестве огнезащитного вещества определяют следующим образом: если образец теряет не более 9 % массы, то он относится к антипиренам 1 группы — это средства, обеспечивающие получение трудносгораемой древесины; если образец теряет от 9 % до 30 %, то он относится к антипиренам 2 группы — это средства, обеспечивающие получение трудновоспламеняемой древесины), и если образец теряет более 30 %, то он относится к 3 группе — соединения данной группы не могут быть использованы для защиты от огня.

Так, на сухие и взвешенные образцы (по три для каждого пропиточного раствора) со всех сторон наносили пропиточные составы, которые представляли собой растворы фосфонуксусной кислоты с концентрациями 5, 10, 20 и 30 %. Выбор значений концентраций обусловлен поиском наиболее оптимального средства огнезащиты, эффективного уже при невысоких концентрациях. Концентрации известных и широко применяемых в практике пропиточных растворов антипиренов в основном не превышают 50 %. Использование растворов антипиренов с более высокими значениями концентраций не является экономически целесообразным, затрудняется сушка объектов, снижаются эксплуатационные характеристики, повышается токсичность.

Образцы древесины изготавливали в виде прямоугольных брусков с поперечным сечением (10×10 мм) и длиной вдоль волокон 50 мм.

Сушку обработанных образцов проводили в течение 21 суток. Высушенные образцы древесины вновь взвешивали с погрешностью не более 0,001 г. По разности массы образца до нанесения покрытия и перед сжиганием определили привес покрытия.

Огневое испытание осуществляли в специальном коробе. По истечении двух минут горелку выключали и оставляли образец в приборе до остывания.

Остывший образец извлекали из короба и выдерживали при температуре 20°C до постоянной массы, после чего проводили взвешивание. После огневой обработки образец древесины, не пропитанный исследуемыми растворами, полностью терял свою форму и потеря массы необработанного образца древесины составила 85 %. Образцы древесины, обработанные пропиточными растворами исследуемой фосфонуксусной кислоты, полностью или частично сохраняли свою форму.

Результаты испытаний образцов, пропитанных растворами фосфонуксусной кислоты различной концентрации, на огнезащитную активность приведены в таблице.

Т а б л и ц а

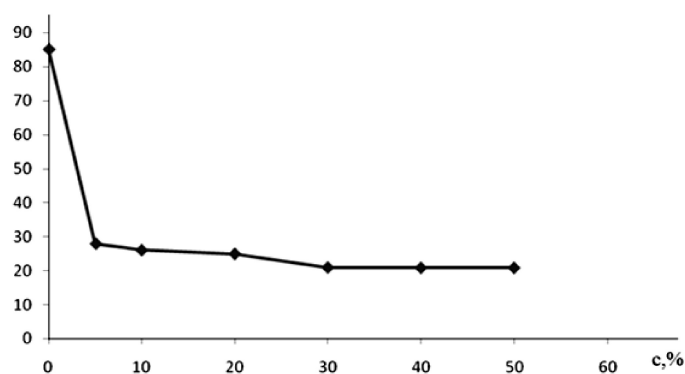
Результаты исследования огнезащитных свойств фосфонуксусной кислоты

Концентрация, %	Масса образцов до пропитки, г	Масса образцов после пропитки, г	Масса образцов после сжигания, г	Потеря массы, %	
5	2,0249	2,0376	1,4759	28,9	29,8
	2,0421	2,0550	1,4432	29	
	2,0834	2,0912	1,4885	29,2	
10	2,0108	2,0237	1,4590	27,6	28
	2,0323	2,0443	1,4759	28,1	
	2,0612	2,0732	1,4885	27,9	
20	2,0504	2,0682	1,5532	24,9	26,4
	2,0816	2,0991	1,5680	25,3	
	2,0406	2,0605	1,5495	26,8	
30	2,0107	2,0253	1,6081	23,6	23
	2,0745	2,0894	1,6485	21,1	
	2,0987	2,1162	1,6654	22,3	

Как показали результаты экспериментов, с ростом концентрации раствора фосфонуксусной кислоты величина потери массы уменьшается, соответственно увеличиваются огнезащитные свойства.

В продолжение исследований было изучено влияние изменения концентрации раствора исследуемого потенциального антипирена на потерю массы образцами древесины при огневой обработке. Установлена концентрация, при которой фосфорорганическое соединение проявляет максимальные антипиреновые свойства. Максимальные антипиреновые свойства наблюдаются при концентрации фосфонуксусной кислоты, равной 30 %. Нами найдено, что при дальнейшем повышении концентрации раствора потеря массы остается постоянной.

Зависимость потери массы образцов, обработанных растворами фосфонуксусной кислоты, от концентрации приведена на рисунке.



По горизонтали — концентрация, %; по вертикали — потеря массы, %

Рисунок. Зависимость потери массы образцов, обработанных растворами фосфонуксусной кислоты, от концентрации

Средняя арифметическая величина потери массы в наших экспериментах составила 25,5 %, что позволяет отнести фосфонуксусную кислоту, согласно общепринятой классификации, к антипиренам 2 группы.

Экспериментальная часть

Синтез натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 11 мл (0,075 моль) диизопропилфосфита и 70 мл бензола. Перемешивая раствор диизопропилфосфита, небольшими кусочками постепенно добавляют 1,15 г (0,05 моль) металлического натрия. Реакци-

онную смесь выдерживают в условиях равномерного кипения. Для полного растворения натрия необходимо 2–2,5 ч времени.

Синтез этилового эфира фосфонуksусной кислоты. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают свежеприготовленный раствор натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты и при энергичном перемешивании добавляют по каплям свежеперегнанный этиловый эфир монохлоруксусной кислоты (5,3 мл, 0,05 моль) со скоростью, поддерживающей слабое кипение. Реакционную смесь перемешивают еще час и оставляют на ночь. Выпавший хлорид натрия отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают абсолютным бензолом. Отгоняют растворитель из фильтрата, затем перегоняют эфир фосфонуksусной кислоты. $T_{\text{кип.}} = 141\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n_d^{20} = 1,4320$.

Синтез фосфонуksусной кислоты. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают этиловый эфир диизопропилфосфонуksусной кислоты (12,6 г, 0,56 моль) и 60 мл 6 н. HCl. Смесь перемешивают при 100–120 °C в течение 7 ч. Затем заменяют обратный холодильник на прямой и, с целью освобождения от соляной кислоты, в большом количестве добавляют воду и перегоняют до достижения pH = 5–6. Затем перегоняют при пониженном давлении. После отгона воды и кислоты остается густая жидкость коричневого цвета, которую кипятят с активированным углем, выделяют выпавшие кристаллы фосфонуksусной кислоты и очищают перекристаллизацией из воды. Температура плавления 139,5 °C. Выход 58 %.

References

- 1 The methods and ways of fire-protection of wood (manual). — M., 1994.
- 2 *Taubkin S.I.* The bases of fire-protection of cellulose materials. — M.: Chemistry, 1960. — P. 283.
- 3 USS 16363–76. The methods of wood protection. The method of determination of fire-protection properties.

Л.К.Сәлкеева, С.О.Кенжетаева, Е.Д.Ярославцева, Жайна, Н.Парменбек

Жаңа фосфорорганикалық антипирендерді іздестіру

Диизопропилфосфорлы қышқылы натрийлық тұзының монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен әрекеттесуі арқылы диизопропилфосфонсірке қышқылының этилді эфирі синтезделді. Ол қышқылдық гидролиз нәтижесінде фосфонсірке қышқылына ауыстырылды. Осы қосылыстың өрттен сақтау қасиетін зерттеу барысында, фосфонсірке қышқылы антипирендердің 2 тобына, яғни қиын тұтанатын ағаштар алуды қамтамасыз ететін құралдарға, жататыны табылды. Фосфонсірке қышқылы ерітіндісінің концентрациясы артқан сайын өрттен сақтау қасиеті де өсетіні анықталды. Ең жоғары антипирендік қасиет фосфонсірке қышқылының концентрациясы 30 % болғанда байқалады. Ерітіндінің концентрациясы одан әрі артқанда массаның жоғалуы тұрақты болады.

L.K.Salkeeva, S.O.Kenzhetayeva, Ye.D.Yaroslavtseva, Zhaina, N.Parmenbek

The search of novel organophosphorous antipyrenes

Ethyl ester of diisopropylphosphonic-acetic acid has been synthesized by interaction of sodium salt of diisopropyl phosphorous acid with ethyl ester of monochloro-acetic acid, and further it was transformed into phosphonic-acetic acid by acidic hydrolysis. When studying the fire-protective properties of this compound we found out that phosphonic-acetic acid belongs to the 2nd group antipyrenes, that is to the compound which provides obtaining hardly-inflammable wood. It was revealed that with the increase of concentration of phosphonic-acetic acid solution the fire-protective properties grow up. Maximal fire-retarding properties are observed at 30 % concentration of phosphonic-acetic acid. When increasing the solution concentration further the weight loss remains constant.

С.О.Кенжетаева¹, С.Ш.Абдыгалимова², К.Х.Токмурзин², С.Е.Дюсембаева²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

²ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», Караганда (E-mail: hmi2009@mail.ru)

Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов

Проведены исследования по изысканию новых отечественных экстрагентов. Синтезированы новые органические соединения, относящиеся к классам аминов и дилакилгидразидов карбоновых кислот на основе доступного сырья. Исследованы экстракционные свойства и возможность их применения для извлечения редких и благородных металлов. Изучено влияние природы и концентрации кислот на процесс извлечения металла предлагаемым экстрагентом, а также показано влияние различных факторов на процесс экстракции. Проведен сравнительный анализ экстракционной способности предлагаемых реагентов. Установлено, что в зависимости от длины углеводородного радикала экстракционная способность полученных соединений различна.

Ключевые слова: экстрагенты, экстракция, ИК-спектроскопия, физико-химические константы, синтезированные амины.

Одним из наиболее важных методов разделения и концентрирования является экстракция. Экстракционный метод отличается универсальностью, он пригоден для выделения почти всех элементов в различных концентрациях. Экстракция позволяет разделять сложные многокомпонентные смеси зачастую эффективнее и быстрее, чем другие методы. Выполнение экстракционного отделения или разделения не требует сложного и дорогостоящего оборудования. Процесс может быть автоматизирован, при необходимости им можно управлять на расстоянии. Следовательно, на сегодняшний день одной из важных научных задач является поиск высокоэффективных экстрагентов для извлечения редких и благородных металлов.

Анализ литературных данных показывает, что перспективным в этом отношении представляется применение различных вариантов экстракции с использованием фосфорорганических реагентов, которые позволяют селективно отделять благородные металлы от сопутствующих элементов и достигать высоких значений коэффициентов концентрирования.

Задачи теории действия экстрагентов сейчас формулируются по-новому. Во главу угла поставлена теория избирательности, поиск решений, позволяющих априори выбирать экстрагент для избирательного выделения нужного элемента. Большое внимание исследователей привлекает экстракция аминами [1]. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот. В научной литературе описаны работы по получению высших алкиламинов взаимодействием высших алкилгалогенидов с аммиаком [2]. Однако реакция приводит к образованию смеси аминов — первичных, вторичных, третичных и четвертичных аммониевых оснований. Процесс получения высших алкиламинов путем аммонолиза жирных кислот и последующего восстановления нитрилов высших кислот в присутствии катализаторов многостадийен и энергоемок, к тому же дефицит высших карбоновых кислот не позволяет использовать этот метод.

Анализируя состояние отечественной гидрометаллургии редких металлов, следует отметить, что экстракционным процессам, которые с успехом могли бы решать ресурсосберегающие, экономические и экологические задачи, не уделено должного внимания, а это связано, в первую очередь, с отсутствием в республике широкого класса селективных органических составляющих. Как известно, доминирующим фактором возможной реализации конкретного процесса до настоящего времени являются достижения в области синтеза коммерчески доступных экстрагентов. В свою очередь, сочетание широкого ассортимента этих составляющих и опыта специалистов позволит решить технологическую задачу по извлечению ценных компонентов.

Исследования в области альтернативного синтеза органических продуктов были направлены на получение последних на основе доступного исходного сырья. В качестве основных источников рассматривались углеводороды нефти, в частности, олефины, или ненасыщенные углеводороды. Эти углеводороды очень доступны и дешевы и поэтому имеют огромное значение в качестве сырья для различных синтезов. Указанные α -олефины при взаимодействии с ацетонитрилом образуют амиды.

Полученные алифатические амиды были использованы для получения высших алкиламинов. Втордециламин получен взаимодействием N-втордецилацетамида с моноэтаноламином. В аналогичных условиях при взаимодействии N-второктадецилацетамида и моноэтаноламина синтезирован второктадециламин. В отличие от указанных выше способов синтез вторгексиламина и втортетрадециламина проведен при взаимодействии амидов с гидроксилсодержащим органическим реагентом. В качестве последнего использован полиэтиленгликоль, который является отходом производства этиленгликоля. Состав полученных аминов доказан данными элементного анализа, а индивидуальность подтверждена данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре аминов имеются полосы поглощения при 3509 и 3344 см⁻¹, которые соответствуют поглощению первичной аминогруппы. Наблюдаются также полосы поглощения в области 1616 см⁻¹, которую можно отнести к деформационным колебаниям аминогруппы. Физико-химические константы синтезированных аминов приведены в таблице.

Т а б л и ц а

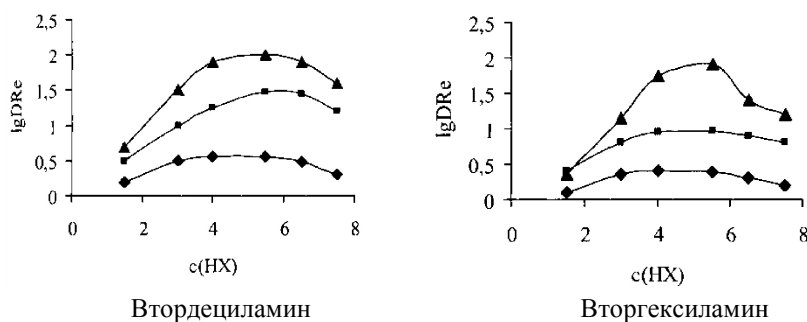
Физико-химические характеристики синтезированных аминов

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}
Me(CH ₂) ₅ NH ₂	-19	133	1,4184	0,7666
Me(CH ₂) ₈ CH ₂ NH ₂	34	220	1,4389	0,7945
Me(CH ₂) ₁₂ CH ₂ NH ₂	37	293	1,4487	0,8093
Me(CH ₂) ₁₆ CH ₂ NH ₂	38	342	1,4422	0,8528

Рений экстрагируют аминами в большинстве случаев из относительно кислых растворов, при этом в таких системах амины присутствуют в виде соответствующих ионов аммония. На основании проведенных исследований нами найдено, что по способности к экстракции рения синтезированные амины различаются. При экстракции перренат-иона алкиламином удлинение углеводородной цепочки уменьшает константу, начиная с C₁₂, что связано, возможно, с «открытой» структурой соединений (удлиненность радикала от аминного азота).

Второктадециламин в широком интервале концентраций минеральной кислоты (50–600 г/л) и при использовании различных растворителей практически не экстрагирует перренат-ионы. Вероятно, это связано со строением амина. Втортетрадециламин относительно хорошо экстрагирует рений. Следует отметить, что извлечение практически возможно при концентрации амина в керосине до 1 %. При большей концентрации наблюдается помутнение водной фазы, что связано с образованием соли амина, которую трудно разрушить. Это согласуется с приведенным выше описанием влияния длины углеводородной цепочки аминов на их экстракционную способность. Понижение степени экстракции связано также с полимеризацией молекул амина. Было обнаружено, что с ростом длины цепи алкильного радикала от 6 до 10 атомов углерода извлечение элемента в органическую фазу повышается. Полученные результаты позволяют убедиться в зависимости экстракционной способности реагентов от их строения.

Экстракцию металлов аминами часто проводят в присутствии минеральных кислот. Поэтому в данной работе исследовано влияние природы и концентрации кислот. Рений (VII) присутствует в водных растворах в виде аниона ReO₄⁻, соответствующего сильной кислоте HReO₄. Эта кислота экстрагируется нейтральными экстрагентами, к которым относятся амины, по анионообменному механизму. Результаты работ подтвердили известное положение о том, что извлечение каждой из кислот снижается при увеличении концентрации другой кислоты, присутствующей в водном растворе. Учет связывания солей аминов кислотами очень важен для объяснения количественных закономерностей экстракции солей металлов солями аминов. Правильное понимание закономерностей экстракции кислот является основой для исследования реакции солей металлов. Неполные сведения об экстракции кислот могут привести к ошибочным выводам о механизме экстракции солей металлов. В связи с этим проведено исследование экстракционной способности синтезированных алифатических аминов по отношению к рению из серноокислых, соляноокислых и азотноокислых растворов. Изучены зависимости коэффициентов распределения рения от природы и концентрации указанных кислот. На рисунке представлены графики зависимости коэффициентов распределения рения (D_{Re}) от кислотности минеральной кислоты при экстракции алифатическими первичными аминами.



1 — экстракция из H_2SO_4 ; 2 — экстракция из HCl ; 3 — экстракция из HNO_3

Рисунок. Влияние концентрации минеральной кислоты на коэффициенты распределения рения при экстракции алкиламинами

Следует отметить, что экстракция алифатическими аминами из солянокислых растворов проходит почти на порядок ниже, чем из сернокислых. Из азотнокислых растворов рений извлекается с еще более низким значением D_{Re} .

С учетом того, что в технологии чаще образуются сернокислые ренийсодержащие растворы, лабораторные испытания проводили с использованием указанных растворов. Из всех испытанных аминов наиболее эффективным для экстракции рения оказался втордециламин. С целью максимального концентрирования рения экстракционное насыщение осуществляли методом насыщения. Результаты показали, что достаточно высокое извлечение рения в органическую фазу наблюдается на первых 10 циклах насыщения, а затем степень извлечения резко снижается.

Анализ литературы показывает, что в качестве эффективных экстрагентов можно также использовать гидразиды карбоновых кислот. Однако гидразиды карбоновых кислот как экстрагенты имеют ряд недостатков, как, например, плохо совместимы с органическими растворителями, недостаточно устойчивы к гидролизу и имеют небольшую емкость органической фазы по металлу [3]. Между тем введение алкильных заместителей может привести к улучшению их экстракционных свойств.

Нами на основе местного легкодоступного сырья — ацетальдегида синтезирован гидразид уксусной кислоты, на основе которого по известной методике [3] последующим взаимодействием с двукратным количеством алкилбромидов (этил, бутил, амил, гексил, гептил) были получены соответствующие диалкилгидразиды уксусной кислоты (ДАГУК). Чистота и индивидуальность полученных веществ подтверждена данными ГЖХ и ИК-спектроскопии.

ДАГУК — амфотерные соединения. Для определения pK_{a1} и pK_{a2} использовали спектрофотометрический метод.

Для оценки синтезированных соединений как экстрагентов были изучены их физико-химические свойства: растворимость в воде, наиболее важных растворителях, растворах минеральных кислот, устойчивость к гидролизу, емкость по массе. Как показали экспериментальные данные, диалкилгидразиды уксусной кислоты в воде практически нерастворимы. Растворимость их в 0,1 моль/л соляной кислоты и 1 моль/л аммиака незначительна. Растворимость в органических растворителях с ростом длины радикала от C_2H_5 до C_5H_{11} увеличивается с 0,1 моль/л до 3,8 моль/л, затем снижается у реагентов с радикалом C_6H_{13} и C_7H_{15} .

Для исследования экстракционной способности синтезированных диалкилгидразидов уксусной кислоты были использованы растворы цианистых комплексов золота и серебра. Раствор подщелачивался до pH, равным 8–9. Органическая фаза представляла 0,03 моляльный раствор ДАГУК в растворителе, состоящем из 90 % керосина и 10 % октанола. Экстракцию проводили при соотношении органической и водной фаз 1:2.

Результаты экспериментов показали прямолинейную зависимость степени извлечения анионов металлокислот от длины радикала. Установлено, что экстракционная способность соединений увеличивается с ростом концентрации последних. Наилучшие результаты извлечения получены с 0,32 моль/л ДАГУК.

Наблюдается тенденция изменения полной емкости по массе экстрагентов по металлу в зависимости от количества углеродных атомов в молекуле. Поскольку емкость по массе экстрагента по извлекаемому металлу является основной характеристикой любого экстрагента, то из этого следует, что

лучшим экстрагентом должен быть тот, у которого выше емкость по массе. Результаты изучения зависимости емкости по массе от длины углеводородных цепей показали, что увеличение числа углеродных атомов в радикале обуславливает снижение емкости по массе.

По сравнению с известными экстрагентами (ТОА, ТАА) исследуемые соединения хорошо извлекают металлы из растворов с высоким содержанием серной кислоты.

Таким образом, проводимые исследования, сосредоточенные на развитие таких приоритетных задач, как разработка технологически приемлемых методов синтеза веществ с практически полезными свойствами, расширит возможности извлечения и концентрирования металлов.

References

- 1 Schmidt B.C. Extraction by amines. — М.: Atomizdat, 1970. — 312 p.
- 2 Barton, Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. — М.: Chemistry, 1982. — Vol. 3. — 736 p.
- 3 Radushev A.V., Batueva T.D., Gusev V.Y. Physico-chemical properties of N,N'-dialkylhydrazides of 2-ethylhexanoic acid // J. Gen. Chem. — 2006. — Vol. 76. — № 8. — P. 1246–1249.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Абдығалимова, К.Х.Токмұрзин, С.Е.Дүйсембаева

Кейбір органикалық реагенттердің синтезі және экстракциялық қасиеттерін зерттеу

Жаңа отандық экстрагенттерді іздестіру бойынша зерттеулер жүргізілді. Қолайлы шикізаттар негізінде аминдер және карбон қышқылдарының диалкилгидразидтеріне жататын жаңа органикалық қосылыстар синтезделді. Олардың экстракциялық қасиеттері мен сирек және асыл металдарды бөліп алуға қолдану мүмкіндіктері зерттелді. Ұсынылған экстрагенттермен металдарды бөліп алу үрдісіне қышқылдар табиғаты мен концентрацияларының, сонымен қатар экстракция үрдісіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелді. Ұсынылған реагенттердің экстракциялық қабілеттіліктерінің салыстырмалы талдауы жүргізілді. Көмірсутектік радикалдардың ұзындығына байланысты алынған қосылыстардың экстракциялық қабілеттіліктері әр түрлі болатыны анықталды.

S.O.Kenzhetayeva, S.Sh.Abdygalimova, K.Kh.Tokmursin, S.E.Dusembayeva

Synthesis and investigation of the extraction properties of some organic reagents

Preliminary investigations of novel native extractive reagents were carried out. Novel organic compounds belonging to the classes of amines and dialkylhydrazides of carboxylic acids based on available raw materials were synthesized. Extraction properties and their application for extracting rare and precious metals were investigated. The influence of the nature and concentration of acids on the process of extracting the metal by the extractive reagent offered as well as the influence of various factors on the extraction process was studied. A comparative analysis of the extraction ability of reagents proposed was carried on. It was revealed that depending on the length of the hydrocarbon radical extraction the ability of compounds obtained is different.

О.А.Нуркенов¹, А.Е.Аринова²¹ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан», Караганда (E-mail: nurkenov_oral@mail.ru);²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

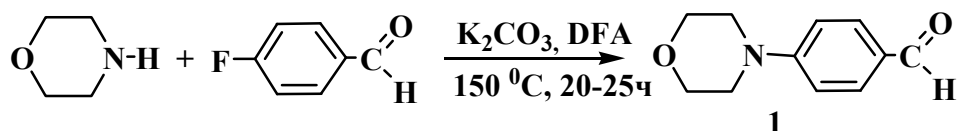
Синтез и химические превращения 4-(N-морфолил)бензальдегида

Осуществлен синтез и проведены некоторые химические превращения 4-(N-морфолил)бензальдегида. Установлено, что в условиях МВ-облучения реакция получения 4-(N-морфолил)бензальдегида может быть успешно проведена в течение 30 минут в среде ДМФА. Изучена трехкомпонентная конденсация тиомочевины, ацетоуксусного эфира и 4-(N-морфолил)бензальдегида по реакции Биджинелли в условиях конвекционного нагрева и микроволнового облучения с образованием этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилата. Отмечено, что дальнейшее взаимодействие последнего с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты приводит к образованию соответствующего 3,5-дигидро-2Н-тиазоло[3,2-а]пиримидина.

Ключевые слова: синтез, 4-(N-морфолил)бензальдегид, трехкомпонентная конденсация тиомочевины, ЯМР-спектроскопия, физико-химические константы, ИК-спектроскопия.

Известно, что альдегиды являются важными синтонами в органическом синтезе разного класса соединений, в том числе и гетероциклических [1]. В [2] описываются методы получения аминозамещенных ароматических бензальдегидов из соответствующих аминов (морфолин, пиперидин) и *o*-фторбензальдегида при их кипячении в растворе ДМФА в присутствии поташа. Синтезированные аминозамещенные ароматические альдегиды используют далее для синтеза важных гетероциклических спиропроизводных хинолинов. В связи с этим, для нас представлял интерес получить аминозамещенный ароматический бензальдегид из морфолина и *n*-фторбензальдегида.

По аналогии с методикой, описанной в [2], мы провели замещение атома фтора в 4-фторбензальдегиде на остаток морфолина.



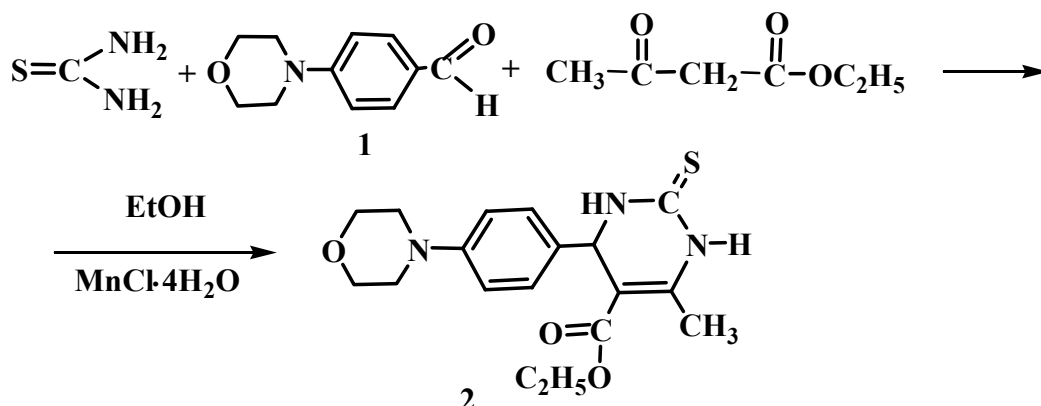
Проведение указанной реакции осложнилось длительностью проведения синтеза (более 20 ч) и незначительным выходом образующегося в реакции соединения (1). С целью интенсификации процесса получения (1) нами был изучен метод его получения в условиях микроволновой активации. Для проведения реакции мы использовали специально подготовленный катализатор на подложке силикагеля марки Silpearl, активированный двукратным количеством поташа. Для равномерного распределения поташа на силикагеле его растворяли в небольшом количестве воды и суспендировали в раствор силикагель. Воду упаривали, образующийся сухой остаток тщательно растирали в ступке и сушили при температуре 120 °С. Установлено, что в условиях МВ-облучения реакция получения 4-(N-морфолил)бензальдегида (1) может быть успешно проведена в течение 30 мин в среде ДМФА с использованием указанной выше подложки. Общая методика синтеза (1) приведена в экспериментальной части.

В спектре ЯМР ¹H (DMSO-d₆, 500 МГц) соединения (1) сигналы метиленовых протонов морфолинового фрагмента прописываются в виде двух триплетов в области с центром 3,36 и 3,72 м.д. Два дублета в области 7,73 и 7,08 м.д. соответствуют орто- и метапротонам 4-(N-морфолил)фенильного фрагмента. Альдегидный протон проявляется узким синглетом при 9,76 м.д.

Синтезированное производное (1) может представлять собой весьма перспективный синтон для включения биологически активной молекулы морфолина в разнообразные производные.

Так, нами изучена трехкомпонентная конденсация тиомочевины, ацетоуксусного эфира и 4-морфолинобензальдегида (1) по реакции Биджинелли в условиях конвекционного нагрева и микроволнового облучения в среде ДМФА. Типичная реакция Биджинелли с участием ацетоуксусного эфира, альдегида и тиомочевины в стандартных условиях осуществляется в присутствии соляной или серной кислот, более предпочтительным является использование неорганических солей — кислот Льюиса [3]. В стандартных условиях при кипячении в среде этилового спирта взаимодействие ацетоуксус-

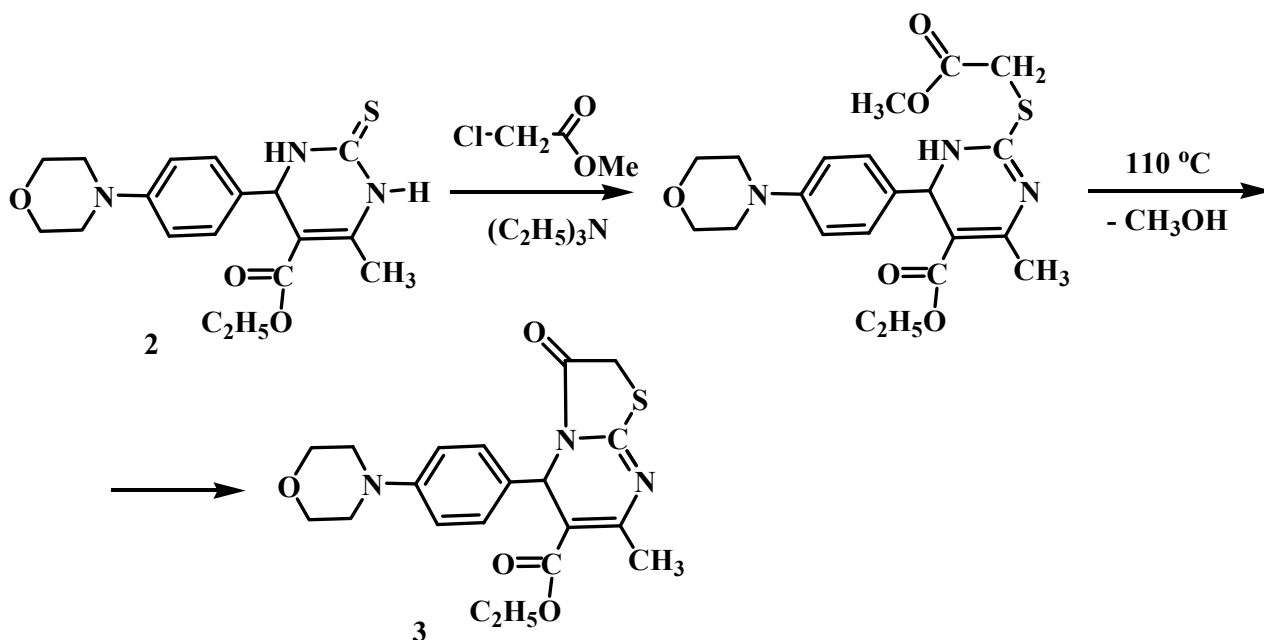
ного эфира, 4-(N-морфолил)бензальдегида (1) и тиомочевины в присутствии $\text{MnCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ привело к образованию этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилата (2) с выходом 80 %.



Реакцию в условиях микроволнового облучения проводили при различных значениях мощности и времени, а также в среде различных растворителей. Установлено, что при применении микроволновой активации реакционных компонентов в среде ДМФА время реакции удается сократить с 8–10 ч до 1 ч при мощности облучения 500 Вт. Выход продукта (2) составил 81 %.

С целью получения на основе соединения 2 производного 3,5-дигидро-2Н-тиазоло[3,2-а]пиримидина был разработан новый, препаративно более доступный метод получения, заключающийся в кипячении толуольного раствора этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина карбоксилата (2) с небольшим избытком метилового эфира хлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина.

При проведении реакции предполагалось, что реакция остановится на стадии образования одного из промежуточных продуктов S- либо N-алкилирования, образование которых зависит от применяемых растворителей и акцепторов, влияющих, вероятно, на процесс тион-тиольного перехода. Однако был выделен целевой продукт циклизации (3) с 56 %-ным выходом.



Соединение 3 представляет собой светло-коричневое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячих бензоле, этилацетате, этаноле, с температурой плавления, меньшей, чем у исходного тиона 2. Образование этилового эфира 5-(4-морфолинофенил)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоновой кислоты (3) доказано отсутствием в ИК-спектре полос поглощения валентных колебаний аминогрупп N–H в области 3290 см^{-1} по сравнению с исходным (2) и появлением колебаний карбонила C=O в циклической тиазольной системе в области 1730 см^{-1} .

Физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа соединений (1–3) представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений (1–3)

№ соед.	Выход, %		Т. пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
	класс.	МВ		С	Н		С	Н
1	54	67	69–70	69,39	7,05	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	69,09	6,85
2	80	81	263–264	60,31	6,91	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	59,81	6,41
3	56	—	146–147	60,33	6,27	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	59,83	5,77

Таким образом, нами на основе 4-(N-морфолил)бензальдегида получены весьма перспективные в биологическом плане гетероциклические соединения с пиримидиновым и тиазольным фрагментами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре с Фурье-преобразователем «AVATAR-320» фирмы NICOLET в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворах CDCl₃, DMSO-d₆ относительно внутреннего стандарта ТМС (погрешность измерений ±0,05 м.д.). Температура плавления определена на приборе «Boetius» (погрешность измерений ±0,1 °С). ТСХ анализ выполнен на пластинках «Silufol UV-254» и «Sorbfil», проявление парами йода.

Синтез 4-(N-морфолил)бензальдегида (1) в классических условиях. К раствору 1,50 г (0,02 моль) 4-фторбензальдегида в 15 мл ДМФА добавляли 2,32 г (0,022 моль) морфолина и 1,73 г поташа. Реакционную смесь кипятили на глицириновой бане с обратным холодильником при температуре 140–150 °С в течение 20 ч. Затем в реакционную массу добавили 100 мл воды и продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 60 мл. Объединенный раствор сушили над безводным Na₂SO₄, упаривали досуха. Полученный остаток перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход целевого продукта (1) составил 2,12 г (54 %) с т. пл. 69–70 °С.

Синтез 4-(N-морфолил)бензальдегида (1) в условиях микроволновой активации. К раствору 1,50 г (0,02 моль) 4-фторбензальдегида в 15 мл ДМФА добавляли 2,32 г (0,022 моль) морфолина и 1,73 г поташа. Реакционную массу подвергли микроволновому облучению в микроволновой установке LG MS2022G при мощности облучения 500 Вт в течение 30 мин, с небольшим перерывами. Затем в реакционную массу добавили 100 мл воды и продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 60 мл. Объединенный раствор сушили над безводным Na₂SO₄, упаривали досуха. Полученный осадок перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход целевого продукта (1) 3,93 г (67 %) с т. пл. 69–70 °С.

Синтез этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилата (2) в классических условиях. В круглодонную термостойкую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, поместили 5,7 г (0,03) моль 4-(N-морфолил)бензальдегида, 3,9 г (0,03 моль) ацетоуксусного эфира, 2,46 г (0,041 моль) тиомочевина, 6,5 г (0,032 моль) катализатора MnCl₂·4H₂O и 50 мл ДМФА. Реакционную смесь кипятили в течение 8–10 ч. Обработка реакционной смеси осуществлялась путем вливания реакционной смеси в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, высушили, перекристаллизовали из этанола. Выход конечного продукта (2) составил 8,6 г (80 %) с т. пл. 263–264 °С.

Синтез этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина карбоксилата (2) в микроволновой активации. В коническую термостойкую колбу, емкостью 250 мл, поместили 5,7 г (0,03) моль 4-морфолинобензальдегида, 3,9 г (0,03 моль) ацетоуксусного эфира, 2,46 г (0,041 моль) тиомочевина, 6,5 г (0,032 моль) катализатора MnCl₂·4H₂O и 50 мл ДМФА. Реакционную смесь подвергли микроволновому облучению в течение 1 ч при мощности 500 Вт. Реакционную смесь кипятили в течение 8–10 ч. Обработка реакционной смеси осуществлялась путем вливания реакционной смеси в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, высушили, перекристаллизовали из этанола. Выход конечного продукта (2) составил 8,7 г (81 %) с т. пл. 263–264 °С.

Этиловый эфир 5-(4-морфолинофенил)-7-метил-3-оксо-3,5-дигидро-2Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоновой кислоты (3). Смесь 0,74 г (0,02 моль) этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилата (2), 0,23 г (0,021 моль) метилового эфира хлорук-

сусной кислоты и 0,4 г (0,04 моль) триэтиламина в 10 мл абс. толуола кипятили 8 ч с обратным холодильником. Выпавшие кристаллы гидрохлорида триэтиламина отфильтровали, промыли небольшим количеством бензола, который затем объединили с фильтратом и смесь упаривали. Остаток кристаллизывали из гексана, получили 0,75 г (56 %) соединения (3), которое после нескольких перекристаллизаций сначала из смеси 2-пропанол–гексан (1:1), затем из чистого 2-пропанола представляет собой кристаллы светло-коричневого цвета с т.пл. 146–147 °С.

References

- 1 *Weigand-Hilgetag*. Methods of experiment in organic chemistry — M.: Chemistry, 1968. — 820 p.
- 2 *Djachenko E.V., Gluhareva T.V. et al.* Tert-amino-effect in heterocyclic chemistry. Synthesis hydrogenated spiroderivatives quinolines // Russ. Chem. Bull. — 2004. — № 6. — P. 1191.
- 3 *Fazylov S.D., Hrustalev D.P. et al.* Reaction of organic synthesis in conditions of a microwave irradiation. — Karaganda-Pavlodar, 2010. — 304 p.

О.А.Нуркенов, А.Е.Аринова

4-(N-морфолил)бензальдегидтің синтезі және химиялық түрлендірілуі

4-(N-морфолил)бензальдегидтің синтезі және кейбір химиялық түрлендірулері жүргізілді. Қысқатолқынды сәулелендіру жағдайында 4-(N-морфолил)бензальдегидтің алыну реакциясы 30 мин ішінде ДМФА-те жүретіндігі анықталды. Үшкомпонентті конденсация тиомочевина, ацетосірке эфирі және 4-(N-морфолил)бензальдегид Биджинелли реакциясы бойынша конвекционды қыздыру және қысқатолқынды сәулелендіру жағдайында этил-6-метил-4-(4-морфолинофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин карбоксилаттың алынуы зерттелді. Әрі қарай оның хлорсірке қышқылының метил эфирімен әрекеттесуі 3,5-дигидро-2H-тиазоло[3,2-a]пиримидинді алынуына әкеледі.

O.A.Nurkenov, A.E.Arinoва

Synthesis and chemical transformations of 4-(N-morpholy)benzaldehyde

Synthesis and some chemical transformations 4-(N-morpholy)benzaldehyde were carried out. It was revealed that in conditions of the MW-irradiation reaction of reception 4-(N-morpholy)benzaldehyde can be successfully carried out within 30 minutes in the DMF environment. The three-componental condensation tioareo, acetoacetic ester and 4-(N-morpholy)benzaldehyde on reaction Biginelli in the conditions of classical heating and microwave irradiation with the formation of ethyl 6-methyl-4-(4-morpholinophenyl)-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate were studied. The further interaction of the latter with the methyl ether chlorine acetic leads to the transformation into corresponding 3,5-dihydro-2H-thiazole[3,2-a] pyrimidine.

М.Ж.Буркеев¹, А.М.Ван-Херк², Е.М.Тажбаев¹, Э.Ж.Жакупбекова¹,
Г.К.Буркеева¹, А.К.Магзумова¹, А.К.Каретина¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: guls_b@mail.ru);

²Эйндховенский технологический университет, Нидерланды

Влияние низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и виниловых мономеров

В статье рассмотрено влияние моновалентной и бивалентной солей на набухание сополимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом. Установлено, что данные сополимеры проявляют высокую чувствительность к присутствию низкомолекулярных солей. Результаты исследований показали, что сополимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой в присутствии низкомолекулярных солей коллапсируют, а с акриламидом — набухают. Показано, что варьируя соотношения звеньев сомономеров можно регулировать интервалы набухания и сжатия полимерных сеток.

Ключевые слова: гидрогели, полиэфирные смолы, виниловые мономеры, сополимеризация, моновалентные соли, бивалентные соли.

В последние годы внимание исследователей, работающих в области химии полимеров, привлекают полимерные гидрогели, представляющие собой полимерную сетку, абсорбировавшую в себя значительное количество растворителя. Они могут быть как природного происхождения, так и синтетического [1].

В настоящее время в повседневной жизни появилось много новых полимерных материалов, которые, благодаря комплексу ценных физико-химических свойств, нашли широкое применение в различных областях медицины, сельского хозяйства, биотехнологии, электроники, а также в быту [2].

К одним из перспективных исходных реагентов, применяющихся для получения гидрогелей, относятся сополимеры ненасыщенных полиэфирных смол с виниловыми мономерами. Полиэфирные ненасыщенные смолы представляют собой термореактивные полимеры, имеющие реакционную группу $-\text{CH}=\text{CH}-$. Наибольшее применение нашли ненасыщенные полиэфирные смолы, получаемые поликонденсацией ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами. В отличие от других термореактивных полимеров, ненасыщенные полиэфирные смолы способны отверждаться с виниловыми мономерами при комнатной температуре или сравнительно невысокой температуре практически без выделения каких-либо побочных продуктов, что позволяет изготавливать из них изделия при низких давлениях. При сополимеризации виниловых мономеров образуются сетчатые, неплавкие и нерастворимые продукты, имеющие хорошие физико-механические и химические свойства [3]. Это послужило стимулом к интенсивному промышленному применению ненасыщенных полиэфиров.

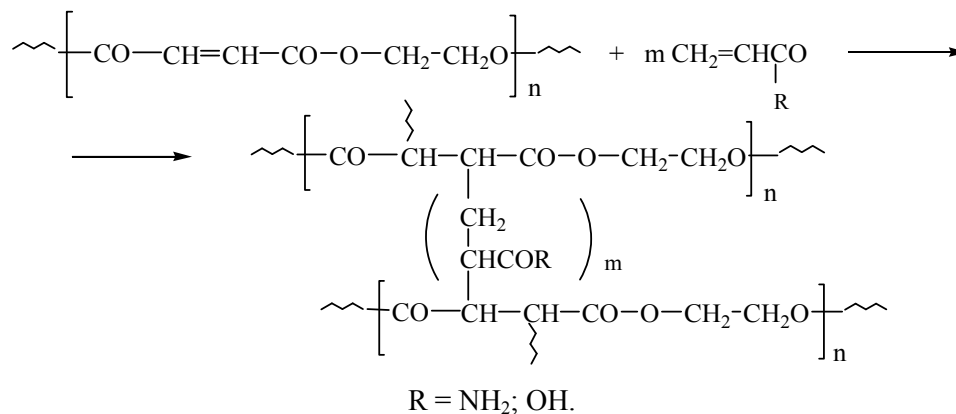
С целью исследования свойств новых влагосорбентов нами изучено влияние моновалентной соли NaCl и бивалентной соли CaCl_2 на набухание сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриловой кислотой (АК) и акриламидом (АА).

Экспериментальная часть

Материалы. Соплимеры на основе НПС с АК при исходных массовых соотношениях (мас. %): 10:90; 15:85; 25:75; 40:60; 50:50 и НПС с АА 15:85; 25:75; 40:60; 50:50.

Синтез ненасыщенной полиэфирной смолы. НПС получена реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 120–130 °С [4].

Синтез сополимеров. НПС–АК проводили в массе, НПС–АА — в растворе диоксана в присутствии инициатора $[\text{ДАК}] = 8 \text{ моль/м}^3$ при температуре 333 К. После окончания реакции сополимеры промывали водой в течение двух недель, переносили в чашку Петри и высушивали в сушильном шкафу при пониженном давлении до постоянной массы при 313 К.



Определение равновесной степени набухания гидрогелей. Определяли гравиметрическим методом при разных значениях концентрации солей. Образцы гидрогелей выдерживали при заданном значении концентрации солей до достижения постоянной массы (равновесного набухания). Количество поглощенного раствора соли определяли по массе набухшего образца. Степень набухания геля α рассчитывали как отношение массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показали, что присутствие низкомолекулярных солей оказывает значительное влияние на набухание всех исследуемых систем.

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по набуханию гелей на основе НПС-АК от концентрации NaCl. Видно, что зависимость степени набухания гидрогеля от концентрации соли носит экстремальный характер. Исследуемые сополимеры НПС-АК проявляют полиэлектролитные свойства. Известно [5], что в случае, если гель имеет полиэлектролитную природу, то с увеличением концентрации солей он коллапсирует.

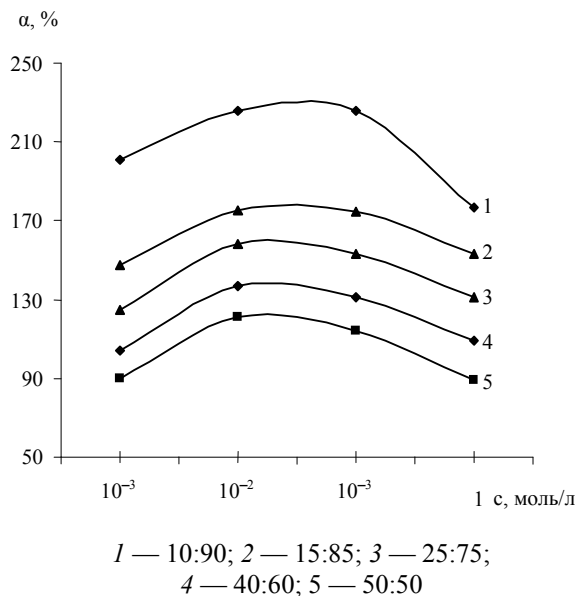


Рисунок 1. Влияние концентрации NaCl на набухание гелей на основе НПС-АК (мас. %)

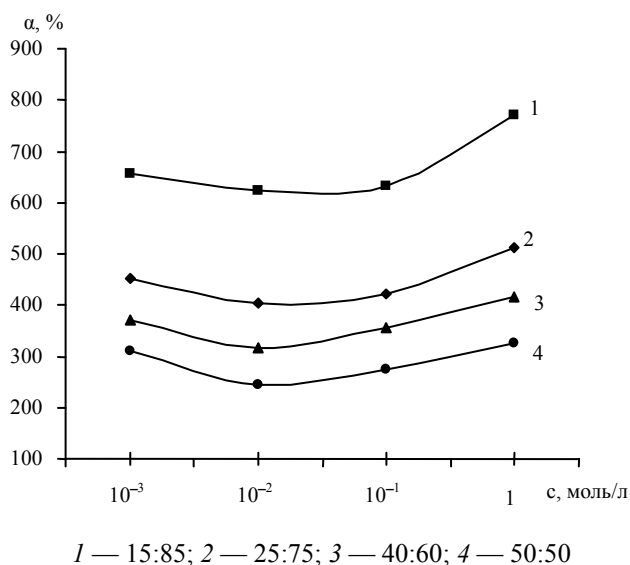


Рисунок 2. Влияние концентрации NaCl на набухание гелей на основе НПС-АА (мас. %)

Поведение сополимера (рис. 1) с исходным массовым соотношением 10:90 мас. % до определенной концентрации соли (10⁻¹) носит полиэлектролитный характер и полимер находится в набухом состоянии. При повышении концентрации набухающая способность геля снижается, что приводит к сжатию образца. На наш взгляд, это связано с подавлением полиэлектролитного эффекта вследствие экранирования заряженных ионов макроцепи низкомолекулярными ионами соли NaCl. Для других

соотношений сополимера наблюдается аналогичное поведение, но область, в которой наблюдается объемно-фазовый переход, смещена в сторону более низких концентраций. Это может быть обусловлено уменьшением доли АК в сополимерах, в связи с этим полиэлектролитный характер менее выражен, и подавление электростатического отталкивания одноименно заряженных групп происходит при меньших концентрациях соли.

Иной характер кривой зависимости степени набухания от концентрации наблюдается при исследовании сополимеров НПС-АА (рис. 2). При добавлении во внешний раствор низкомолекулярной соли NaCl размер образца полимерной сетки уменьшается до некоторого минимального значения. На наш взгляд, такое поведение объясняется тем, что зависимость степени набухания сополимера НПС-АА от концентрации соли подчиняется полиамфолитному режиму. В результате гидролиза акриламидных звеньев образуются разноименно заряженные группы, возникает электростатическое притяжение, вызывающее сжатие гидрогеля. Введение в раствор электролита, в данном случае NaCl, приводит к экранированию электростатического притяжения разноименно заряженных групп. При определенной концентрации соли, когда аминные группы оказываются заэкранированными и при преобладающем содержании карбоксильных групп, под действием распирающего давления противоионов происходит резкое набухание геля. Такое поведение характерно для полиамфолитных гелей [1].

Согласно полученным результатам, на поведение гидрогелей к присутствию низкомолекулярных солей влияет соотношение мономерных звеньев в сополимерах. Так, с увеличением доли АА (рис. 2) в сополимерах увеличивается чувствительность гелей к добавкам солей и объемно-фазовый переход наблюдается при более высоких значениях концентраций соли. Это может быть обусловлено повышением разноименно заряженных групп, образованных в результате гидролиза акриламида, и подавление электростатического притяжения происходит при более высоких концентрациях.

В продолжение исследований нами рассмотрено влияние бивалентной соли CaCl_2 на поведение гидрогелей НПС с АК и АА. Гидрогели сополимеров НПС-АК (рис. 3) с увеличением концентрации соли претерпевают сжатие образцов. Контракция гелей при добавлении бивалентной соли происходит при гораздо меньшей концентрации, нежели в присутствии моновалентной соли.

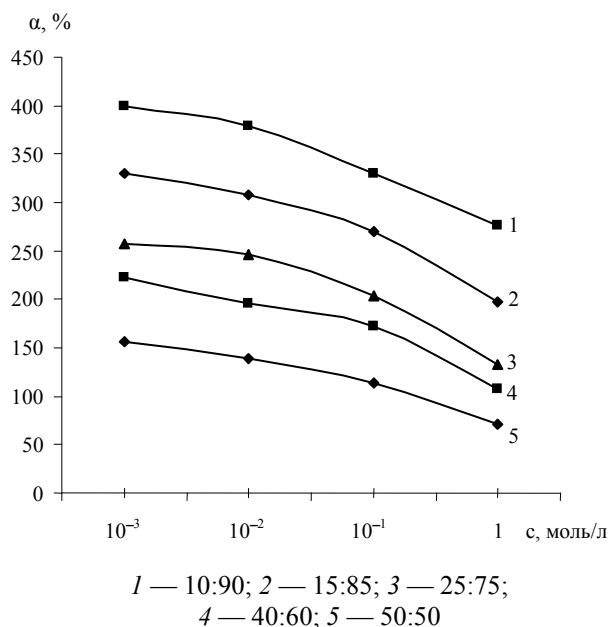


Рисунок 3. Влияние CaCl_2 на набухание гелей на основе сополимера НПС-АК (мас. %)

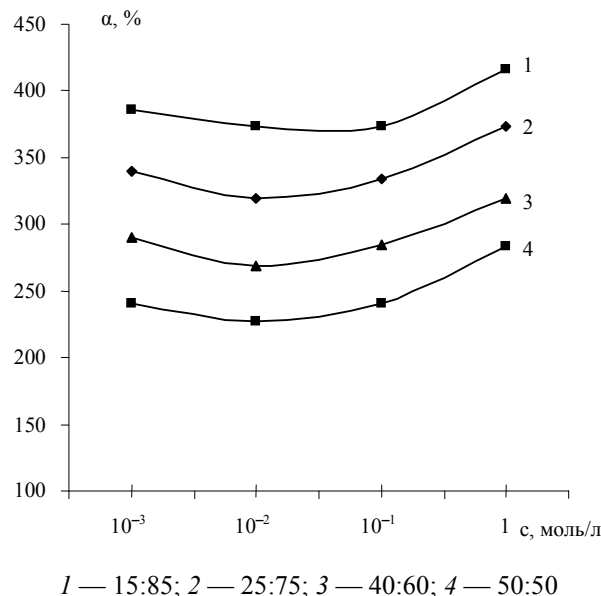


Рисунок 4. Влияние CaCl_2 на набухание гелей на основе сополимера НПС-АА (мас. %)

На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по набуханию сополимера НПС-АА в присутствии бивалентной соли. Характер кривых зависимости набухания исследуемых сополимеров в присутствии CaCl_2 и NaCl однотипный. Необходимо отметить, что увеличение сорбционной емкости гидрогелей наблюдается при гораздо меньших концентрациях бивалентной соли. Это может быть связано с рядом причин [6]. Во-первых, бивалентные ионы сильнее притягиваются к противоположно

заряженным группам сетки, чем моновалентные. Во-вторых, бивалентные ионы способны нейтролизировать заряд большого числа противоионов внутри сетки.

Таким образом, изменяя природу сомономера, можно получать гидрогели, способные набухать или коллапсировать в присутствии низкомолекулярных солей, а, варьируя соотношения звеньев сомономеров, можно регулировать интервалы набухания и сжатия полимерных сеток.

References

- 1 Vassilevskaya V.V., Hakhlov A.R. About influence of low molecular salts on collapse charged polymeric nets // Polym. Sci. — 1986. — Vol. A.28. — № 2. — P. 316–320.
- 2 Filippova O.E. «Receptive» polymeric gels // Polym. Sci. — 2000. — Vol. S.42. — № 12. — P. 2328–2352.
- 3 Brit. Pat. 32. № 2. 29.34. Parkyn B. // 1959.
- 4 Innovational patent 31799/02. / Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M. et al. Method of obtaining of unsaturated polyester resin from maleic acid and ethylene glycol // 26.12.2008.
- 5 Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. — 1982. — Vol. 77. — № 11. — P. 5725.
- 6 Rieck J., Tanaka T. // Macromolecules. — 1984. — Vol. 17. — № 12. — P. 2916.

М.Ж.Бүркеев, А.М.Ван-Херк, Е.М.Тәжбаев,
Э.Ж.Жақыпбекова, Г.К.Бүркеева, А.К.Мағзұмова

Қанықпаған полиэфир шайырларымен винил мономерлерінің гидрогельдерінің ісінуіне төменгі молекулалы тұздардың әсері

Мақалада моновалентті және бивалентті тұздардың қанықпаған полиэфирлі шайырлардың акрил қышқылы мен акриламид негізіндегі сополимерлердің ісінуіне ықпалы қарастырылған. Берілген сополимер төмен молекулалы тұздар қатысында жоғары сезімталдық көрсететіні анықталды. Зерттеу нәтижелері төмен молекулалық тұздардың қатысында қанықпаған полиэфирлі шайырлардың акрил қышқылымен сополимерлерінің коллапсқа ұшырайтынын, ал олардың акриламид пен сополимерлерінің ісінетінін көрсетті. Сомономерлердің буын қатынастарын өзгерте отырып, ісіну аралығын және полимерлі торлардың сығылуын реттеуге болатыны анықталған.

M.Zh.Burkeev, Alex van Herk, E.M.Tazhbayev, E.Zh.Zhakupbekova,
G.K.Burkeeva, A.K.Magzumova, A.K.Karetina

Influence of low molecular salts on swelling of hydrogels on the base of unsaturated polyester resin and vinyl monomers

The article deals with the influence of monovalent and bivalent salts on swelling of copolymers on the base of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide. It was revealed that the given copolymers show high sensitivity to the presence of low molecular salts. The results of the investigation show that in the presence of low molecular salts copolymers on the basis of unsaturated polyesters resin with acrylic acid undergo collapse and with acrilamide they swell. It is shown that it is possible to adjust the intervals of swelling and collapse of the polymer networks by varying the ratio of section of comonomers.

УДК 662.75

М.И.Байкенов, З.С.Халикова, Е.В.Кочегина,
З.Б.Абсат, А.Б.Каримова, С.К.Алдабергенова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: Murzabek_b@mail.ru)

Оптимизация процесса обесфеноливания первичной каменноугольной смолы

Проведена оптимизация процесса экстракционно-кавитационного обесфеноливания первичной каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс». Предложена технологическая схема процесса. Показано, что кавитационная обработка экстракционной смеси положительно влияет на степень извлечения фенолов, а также позволяет снизить концентрацию этанола в экстрагенте, что значительно влияет на экономические показатели процесса. Влияние различных факторов на извлечение фенолов было определено с помощью метода факторного планирования эксперимента, показаны доминирующие факторы, влияющие на процесс экстракции.

Ключевые слова: кавитационное обесфеноливание, первичная каменноугольная смола, экстракция, извлечение фенолов, хромато-масс-спектрометрия, математическое планирование.

Как известно, первичная каменноугольная смола (КС) — это ценнейшее углеводородное сырьё, из которого можно получить широкий ряд химических веществ. Следует отметить, что созданием основ химической переработки первичной КС занимаются во многих странах мира, таких как США, Франция, Япония, Германия, Россия и Казахстан.

Одним из основных направлений переработки КС является извлечение фенолов, азотистых оснований и нафталина.

Наличие общих фенолов, в количестве 18–24 %, является одним из факторов, сдерживающих промышленную переработку КС ТОО «Сарыарка-Спецкокс». Однако данный негативный фактор раскрывает перспективы для извлечения и применения фенолов в химической промышленности. Освобожденная от фенолов смола может быть использована для дальнейшей переработки в моторное или котельное топливо, а также для получения различного органического сырья.

Как известно, фенолы широко используются в промышленности для получения фенолформальдегидных смол, циклогексанола, используемого в производстве синтетических волокон.

На практике обесфеноливание, как правило, подвергают низкокипящие фракции (н.к. — 300 °С) различного происхождения: бензино-лигроиновая и керосиновая, фенольная, нафталиновая фракции каменноугольной смолы, а также фракция 60–240 °С гидрогенизата бурых углей [1–3]. В коксохимической промышленности для извлечения фенолов из фракций применяют экстракцию полярными растворителями (водными растворами метанола), щелочную очистку с переводом фенолов в феноляты натрия. При очистке щелочью наиболее полно и селективно извлекаются фенолы, однако при этом наблюдается большой расход относительно дорогой щелочи.

Экстракция водными растворами спиртов удобна более простой регенерацией растворителя и, в ряде случаев, более предпочтительна, несмотря на более низкую степень извлечения фенолов по сравнению с щелочным методом.

Учитывая сложности, связанные с применением метанола (высокая токсичность), нами проведены исследования с заменой его этанолом в процессе экстракции фенолов из смолы ТОО «Сары-Арка

Спецкокс». Для извлечения фенолов были использованы экстрагенты на основе водных растворов технического этанола концентрацией 40–70 %.

С помощью метода хромато-масс-спектрометрии был установлен состав фенолов исходной КС (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Компонентный состав фенольной фракции первичной КС

№	Время выхода, мин	Название соединения	Содержание, %
1	2,173	Фенол	2,003
2	2,734	2-Метилфенол	2,144
3	2,895	4-Метилфенол	3,479
4	3,274	2,6-Диметилфенол	0,488
5	3,504	2-Этилфенол	0,407
6	3,627	2,4-Диметилфенол	2,400
7	3,820	3-Этилфенол	2,932
6	3,954	2,3-Диметилфенол	0,240
7	4,109	3,4-Диметилфенол	0,735
8	4,291	2,4,6-Триметилфенол	0,339
9	4,499	2-Этил-5-метилфенол	0,764
10	4,553	3,4,5-Триметилфенол	0,297
11	4,628	2-Этил-6-метилфенол	0,570
12	4,868	2-Этил-6-метилфенол	0,875
13	4,991	2,4,5-Триметилфенол	0,243
14	5,045	2,3,5-Триметилфенол	0,497

Из анализа литературных источников известно, что извлечение фенолов производят в основном из лёгких фракций КС [4–6], однако в литературе отсутствует информация об извлечении фенолов из первичной КС с помощью растворов низших спиртов. В связи с чем в данной работе было исследовано влияние различных факторов на степень извлечения фенолов из первичной КС.

Влияние различных факторов на извлечение фенолов было определено с помощью метода факторного планирования эксперимента [7–10].

С этой целью нами были исследовано влияние четырех основных факторов (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Уровни изучаемых факторов

Факторы	Уровень		
	мин.	сред.	максим.
А — концентрация этанола, %	40	55	70
В — продолжительность, мин	5	10	15
С — отношение этанола к первичной КС	1	1,5	2,0
Д — температура*, К	313	323	333

Примечание. * — температура, при которой была проведена кавитационная обработка смолы.

Ортогональный план-матрица эксперимента представлена в таблице 3.

$$\overline{A_1} = 1/4(Y_{\varepsilon_1} + Y_{\varepsilon_2} + Y_{\varepsilon_3} + Y_{\varepsilon_4}) = 76,4; \quad (1)$$

$$\overline{A_2} = 1/4(Y_{\varepsilon_5} + Y_{\varepsilon_6} + Y_{\varepsilon_8} + Y_{\varepsilon_9}) = 74,6; \quad (2)$$

$$\overline{A_1} - \overline{A_2} = 76,4 - 74,6 = 1,8 > 0; \quad (3)$$

$$\overline{B_1} = 1/4(Y_{\varepsilon_1} + Y_{\varepsilon_2} + Y_{\varepsilon_5} + Y_{\varepsilon_6}) = 76,6; \quad (4)$$

$$\overline{B_2} = 1/4(Y_{\varepsilon_3} + Y_{\varepsilon_4} + Y_{\varepsilon_7} + Y_{\varepsilon_8}) = 74,4; \quad (5)$$

$$\overline{B_1} - \overline{B_2} = 2,2 > 0; \quad (6)$$

$$\overline{C_1} = 1/4(Y_{\varepsilon_1} + Y_{\varepsilon_3} + Y_{\varepsilon_5} + Y_{\varepsilon_7}) = 73,4; \quad (7)$$

$$\overline{C_2} = 1/4(Y_{\bar{2}} + Y_{\bar{4}} + Y_{\bar{6}} + Y_{\bar{8}}) = 77,6; \quad (8)$$

$$\overline{C_1} - \overline{C_2} = 2,2; \quad (9)$$

$$\overline{D_1} = 1/4(Y_{\bar{1}} + Y_{\bar{4}} + Y_{\bar{6}} + Y_{\bar{8}}) = 75,1; \quad (10)$$

$$\overline{D_2} = 1/4(Y_{\bar{2}} + Y_{\bar{3}} + Y_{\bar{5}} + Y_{\bar{8}}) = 75,8; \quad (11)$$

$$\overline{B_1} - \overline{B_2} = \overline{I_2} - \overline{II_2} = 2,2; \quad (12)$$

$$\overline{C_1} - \overline{C_2} = \overline{I_4} - \overline{II_4} = -4,2; \quad (13)$$

$$\overline{D_1} - \overline{D_2} = \overline{I_7} - \overline{II_7} = -0,7. \quad (14)$$

Таблица 3

План-матрица эксперимента экстракции фенолов из первичной каменноугольной смолы

№	A	B		C			D	Y ₃ , %
	1	2	3	4	5	6	7	
1	1	1	1	1	1	1	1	71,5
2	1	1	1	2	2	2	2	79,4
3	1	2	2	1	1	2	2	76,2
4	1	2	2	2	2	1	1	78,5
5	2	1	2	1	2	1	2	75,4
6	2	1	2	2	1	2	1	80,1
7	2	2	1	1	2	2	1	70,4
8	2	2	1	2	1	1	2	72,3
I _f	305,6	306,4		293,5			300,5	
II _f	298,2	297,4		310,3			303,3	
$\overline{I} = I_f / 4$	76,4	76,6		73,4			75,1	
$\overline{II} = II_f / 4$	74,6	74,4		77,6			75,8	
$\overline{I} - \overline{II}$	1,8	2,2		-4,2			-0,7	

Примечание. Y₃ — степень извлечения фенолов из первичной КС; A, B, C, D — факторы, влияющие на степень извлечения фенолов из смолы.

Взаимное влияние факторов A×B; A×C и B×C на степень извлечения фенолов из первичной смолы представлено в таблице 4.

$$A \times B = 1/4(Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8) - 1/4(Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6) = 1/4(71,5 + 79,4 + 70,4 + 72,3) - 1/4(76,2 + 78,5 + 75,4 + 80,1) = -4,1; \quad (15)$$

$$A \times C = 1/4(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8) - 1/4(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7) = 1/4(71,5 + 76,2 + 80,1 + 72,3) - 1/4(79,4 + 78,5 + 75,4 + 70,4) = -0,9; \quad (16)$$

$$B \times C = 1/4(Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8) - 1/4(Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_7) = 1/4(71,5 + 78,5 + 76,4 + 72,3) - 1/4(71,5 + 76,2 + 80,1 + 70,4) = -0,2. \quad (17)$$

Таблица 4

Взаимное влияние факторов на степень извлечения фенолов из первичной смолы

Факторы	A	B	A×B	C	A×C	B×C	D
	1	2	3	4	5	6	7
I _f	305,6		293,6		300,2	297,7	300,5
		306,4		293,5	303,7		303,3
II _f	298,2		233,9				
		297,4		310,3			
(I _f - II _f)/4	1,9	2,3	-4,15	-4,2	-0,9	-0,2	-0,7

Анализ приведённых в таблице 4 результатов показывает, что фактор C и два фактора A и B оказывают доминирующее влияние на степень извлечения фенолов из первичной каменноугольной смолы (4,2 и 4,15 соответственно).

Таким образом, из результатов математического планирования следует, что исследуемые факторы по влиянию на степень извлечения фенолов из КС можно расположить в следующей последовательности:

$$C > B > A > D.$$

В результате проведенных исследований нами установлен ряд факторов и найдены оптимальные условия экстракции фенолов из первичной КС с помощью этанола.

Оптимальные условия экстракционного извлечения фенолов из первичной КС следующие:

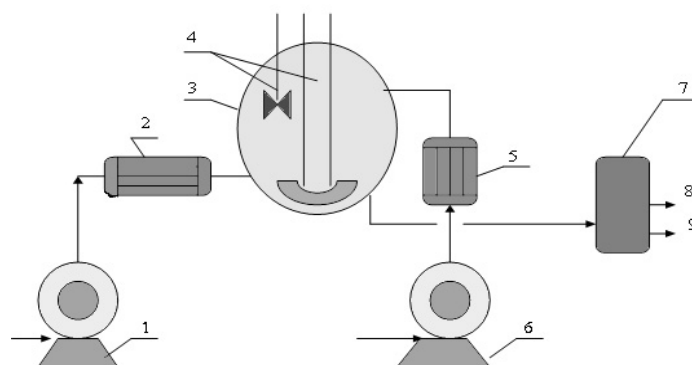
- концентрация этанола — 55–70 %;
- продолжительность — 5–7 мин;
- отношение этанола к смоле — 2,0;
- температура кавитационной обработки первичной КС — 333 К.

По результатам лабораторных испытаний нами было установлено, что лучшие экстракционные свойства проявляет 70 %-ный водный этанол в соотношении со смолой 2:1 или 55 %-ный водный этанол при экстракционно-кавитационной обработке смолы с последующим разделением смеси.

В связи с изложенным выше определены два перспективных метода извлечения фенолов из смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс»:

1. Экстракция 70 %-ным раствором этанола.
2. Экстракционно-кавитационный метод.

Принципиальная технологическая схема экстракционно-кавитационного метода обесфеноливания каменноугольной смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс» представлена на рисунке.



1, 6 — насосы; 2 — теплообменник; 3 — экстрактор; 4 — якорная и лопастная мешалка;
5 — вихревой кавитационный нагреватель; 7 — отстойник; 8 — выход экстракта;
9 — выход обесфеноленной смолы

Рисунок. Принципиальная технологическая схема экстракции фенолов из смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс»

Для экстракционно-кавитационной обработки исходная смола (40 л) насосом 6 подается в теплообменник 5, где нагревается до 60 °С и поступает в верхнюю часть экстракционной колонны 3 объемом 0,1 м³. Далее экстрагент (40 л), представляющий собой 40 %-ный водный раствор технического этанола, насосом 1 через теплообменник 2, нагретый до 60 °С, подается в нижнюю часть экстракционной колонны. Для обеспечения более полного контакта смолы с экстрагентом смесь интенсивно перемешивается якорной и лопастной мешалками 4 в течение 10–15 мин, после чего подается в вихревой кавитационный нагреватель топлива марки ВКНТ-4,0/0,1-Д с насосом НМШ 5–25–4,0/25 производства ООО «КПМ» г. Челябинска РФ. Далее экстракционная смесь сливается в сборник 7, где происходит разделение смеси. Затем экстракт через слив 8 поступает в ректификационный куб, где при температуре 90–100 °С экстрагент отгоняется и возвращается в процесс. Очищенная смола из нижней части отстойника через слив 9 поступает в сборник. В экстракте после удаления растворителя концентрация фенолов увеличивается.

По данным ХМС анализа после экстракционного обесфеноливания содержание фенолов снизилось с 18,825 % до 4,912 % (на 76 % к исходной смоле), тогда как после экстракционно-кавитационного обесфеноливания содержание фенолов снизилось с 18,825 до 4,769 %. Использование кавитационной обработки позволило достичь практически той же степени обесфеноливания, но

при меньших затратах экстрагента (40 %-ный вместо 70 %-ного). Компонентный состав фенольных фракций, выделенных двумя методами, представлен в таблицах 5, 6.

Т а б л и ц а 5

**Компонентный состав фенольной фракции, полученной
экстракционной обработкой 70 %-ным этанолом первичной КС**

№	Время выхода, мин	Название соединения	Содержание, %
1	2,173	Фенол	0,595
2	2,734	2-Метилфенол	0,685
3	2,900	4-Метилфенол	0,884
4	3,633	2,4-Диметилфенол	1,243
5	3,825	2-Этилфенол	0,750
6	4,499	2-Этил-6-метилфенол	0,457
7	4,633	2-Этил-5-метилфенол	0,205
8	4,692	2,3,6-Триметилфенол	0,293

Т а б л и ц а 6

**Компонентный состав фенольной фракции, полученной
экстракционно-кавитационной обработкой 40 %-ным этанолом первичной КС**

№	Время выхода, мин	Название соединения	Содержание, %
1	2,162	Фенол	0,538
2	2,723	2-Метилфенол	0,303
4	3,124	2-Метоксифенол	0,362
3	2,889	4-Метилфенол	0,654
4	3,622	2,4-Диметилфенол	0,621
5	3,814	3-Этилфенол	0,269
6	4,488	2-Этил-5-метилфенол	0,397
7	4,622	2-(1-Метилэтил)-фенол	0,281
8	4,868	2-Этил-6-метилфенол	0,527
9	5,034	2,3,5-Триметилфенол	0,817

Анализируя экспериментальные результаты, следует отметить, что количество фенолов, экстрагируемых водным раствором этанола, существенно зависит от кавитационной обработки, а именно волновой процесс положительно влияет на процесс растворения общих фенолов в водном растворе этанола.

Таким образом, в результате проведённых исследований установлены оптимальные условия экстракционного обесфеноливания первичной КС с помощью водного раствора этанола, а также показаны доминирующие факторы, влияющие на процесс экстракции; предложена технологическая схема процесса экстракционно-кавитационного обесфеноливания первичной КС. Показано, что кавитационная обработка экстракционной смеси положительно влияет на степень извлечения фенолов, а также позволяет снизить концентрацию этанола в экстрагенте, что значительно влияет на экономические показатели процесса.

References

- 1 Imanbaev S.S., Bajkenov M.I. et al. The study of OJC «Sary-Arca Spetskoks» half-coking resin // The herald of KarSU. — 2010. — № 2(58). — P.153–157.
- 2 Maloletnev A.S., Gjulmalieva M.A. Reception of aromatic hydrocarbons from hydrogenates of coals // Solid fuel chemistry. — 2007. — № 4. — P. 57–63.
- 3 Satybalidin A.Zh. The electro-hydro impuls influence on physical and chemical characteristics of high-viscosity oil of a deposit of Karazhanbas: the Dissertation ... Cand. Chem. Sci.: 02.00.04. — Karaganda: KarSU, 2010. — 123 p.
- 4 Maloletnev A.S., Gjulmalieva M.A. Reception of commodity phenols at hydrogenation of coals of Kansk-Achinsk basin // Solid fuel chemistry. — 2007. — № 3. — P. 21–29.

- 5 *Molchanov I.V., Kornileva V.F.* Easy resin of high-speed pyrolysis of brown coals as raw materials for reception of solvents of electro-insulating varnishes // Solid fuel chemistry. — 1988. — № 5. — P. 43–45.
- 6 *Kostyuk V.A., Slavinsky I.I.* The brown coals hydrogenizat' dephenolizing in a continuous countercurrent // Solid fuel chemistry. — 1987. — № 2. — P. 78–82.
- 7 *Malyshev V.P.* Matematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Science, 1977. — 36 p.
- 8 *Malyshev V.P.* Probabaly-deteminative experiment planning. — Alma-Ata: Science, 1981. — 116 p.
- 9 *Dukarsky O.M., Zakurdaev A.G.* The statistical and data processing by means of the computer «Minsk-22». — M: Statistics, 1971. — 18 p.
- 10 *Ashmarin I.P., Vassilev N.N.* The fast methods of statistical processing and planning of experiments. — L.: LGU, 1972. — 80 p.

М.И.Байкенов, З.С.Халикова, Е.В.Кочегина,
З.Б.Абсат, А.Б.Каримова, С.К.Алдабергенова

Біріншілік таскөмір шайырын фенолсыздандыру үрдісін оңтайландыру

Мақалада «Сарыарқа-Спецкокс» ЖШС таскөмір шайырының экстракциялы-кавитациялық үрдісінің тиімді жағдайлары ұсынылған. Үрдістің технологиялық желісі бейнеленген. Экстракциялық қоспаны кавитациялық өңдеу барысында фенолдардың бөліну дәрежесінің жоғарлауы, сонымен қатар этанолдың концентрациясының төмендеуі байқалады, яғни үрдістің экономикалық көрсеткіштеріне тиімді әсерін беретіндігі көрсетілген. Экспериментті көпфакторлы жоспарлау әдісінің көмегімен фенолдардың бөлінуіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелген және экстракция үрдісіне негізгі әсерін тигізетін факторлар қарастырылған.

M.I.Baikenov, Z.S.Halikova, E.V.Kochegina,
Z.B.Absat, A.B.Karimova, S.K.Aldabergenova

Optimization of the process of primary coal tar dephenolizing

The article deals with optimisation of the process of extractive cavitation dephenolizing of primary coal tar of LLP «Sary-Arca Spetskoks». The technological scheme of the process is suggested. It is proved that cavitation processing of an extracted mix has a positive influence on the extraction degree of phenols, and allows the concentration of ethanol in the extragent to be reduced, which has a considerable influence on the economic indexes of the process. The influence of various factors on extraction of phenols has been defined by means of the method of factor planning of an experiment, and the dominating factors influencing on the extraction process have been determined.

Р.С.Каренов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: karenov_r@inbox.ru)

Теоретические основы скважинной геотехнологии добычи полезных ископаемых и практические рекомендации по ее использованию

Раскрыты значение и особенности скважинной геотехнологии добычи полезных ископаемых. Освещены требования к полигону, предназначенному для проведения опытно-экспериментальных работ по данной технологии. Приведена классификация способов разрушения руд и горных пород различной крепости для проведения их в состояние гидросмеси. Изучаются преимущества способов скважинной геотехнологии добычи минерального сырья. Рассмотрены вопросы становления и применения данной технологии в разных сферах народного хозяйства за рубежом. Уделено внимание эффективности освоения отдельных месторождений полезных ископаемых методом скважинной геотехнологии в Казахстане. Подчеркнута перспективность этого способа добычи минерального сырья как горной технологии будущего.

Ключевые слова: скважинная геотехнология, минеральное сырье, месторождение, рудное дело, инженерно-геологический процесс, рекультивация.

Требования к полигону, предназначенному для проведения опытно-экспериментальных работ по СГД

На сегодняшний день в работах ряда исследователей [1–4] уже созданы теоретические основы скважинной геотехнологии добычи (чаще называют «скважинная гидродобыча») полезных ископаемых (технология СГД сокращенно) и предложены практические рекомендации по ее использованию. Однако до сих пор по ряду объективных и субъективных причин применение технологии СГД ограничено (например, в связи с недостаточной изученностью ее воздействия на окружающую природную среду, с нехваткой квалифицированных кадров в области геотехнологических методов добычи полезных ископаемых, с недостаточным исследованием влияния СГД на физические и технологические свойства россыпей и т.д.). В связи с этим можно констатировать то, что технология скважинной гидродобычи в целом делает только пробные шаги на стадиях опытно-методических и опытно-промышленных работ.

Для проведения же опытно-экспериментальных работ объект (полигон) должен отвечать следующим горнотехническим и географо-экономическим условиям применения технологии СГД [5]:

- наличие значительных запасов легко размываемых руд, руд малой крепости, общих запасов богатых руд, наиболее пригодных для СГД;
- наличие толщи плотных пород, перекрывающих рудное тело, позволяющих вести разработку залежи без значительных нарушений земной поверхности;
- наличие пластов плотных глин, создающих водоупор от смешивания поверхностных вод с минерализованными водами рудного массива;
- значительная обводненность месторождения и большая глубина залежи, обеспечивающие проведение разработки с минимальными воздействиями на окружающую среду;
- минимальные расстояния от транспортных коммуникаций, источников энергоснабжения, водоснабжения, жилья;
- минимальная застройка поверхности, возможность расположения карт намыва руды и прудо-осветлителя оборотной воды;
- минимальная обводненность поверхности с несущими свойствами грунтов, обеспечивающими проходимость самоходной буровой и вспомогательной техники;
- минимальное отчуждение земельных участков, пригодных для сельскохозяйственного производства.

*Классификация способов разрушения руд и горных пород различной крепости
для перевода их в состояние гидросмеси*

Способы разрушения естественной структуры связных руд и горных пород для перевода их в состояние гидросмеси могут быть основаны на механическом воздействии (струя, взрыв, вибрация, породоразрушающие механизмы); химическом или микробиологическом процессе (растворение или разложение цементирующего вещества, разупрочнение связности с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ)); для рыхлых горных пород — на механическом воздействии (струя, вибрация, фильтрационный поток), а также с помощью ПАВ [6].

Исследования последних лет показывают, что породы практически любой крепости можно разрушать гидромониторными струями. Однако в настоящее время гидравлическое разрушение применяется в основном для разработки связных и рыхлых пород и руд (пески, супеси, суглинки, глины, алевролиты и т.д.) и несколько реже при разработке слабых скальных пород и руд (мергели, сланцы, известняки, песчаники, угли и т.д.).

При взрывном встряхивании и вибрации водонасыщенные руды могут расплываться и течь с содержащейся в них водой. Это происходит за счет разрушения естественной структуры руды при прохождении ударной волны.

Ослабление структурных связей, облегчение деформации и понижение прочности может быть достигнуто введением в жидкость ПАВ. Слои молекул или ионов жидкости с высокой энергией смачивания проникают в микротрещины и препятствуют смыканию поверхностей, что способствует снижению величины работы, необходимой для разрушения. В ряде случаев эффективное разрушение структуры песчаных руд может быть достигнуто кислотной обработкой, разрушающей цементирующее вещество. Цементирующее вещество может быть разложено при соответствующих условиях микроорганизмами, выделяющими продукты жизнедеятельности, придающие пласту повышенную подвижность. Структура рыхлых водонасыщенных руд может быть разрушена фильтрационным потоком.

Наилучшие предпосылки для добычи создает плавунное состояние полезного ископаемого. Плавунность не является свойством какого-нибудь определенного типа руд. При создании соответствующих условий в плавунное (псевдоплавунное) состояние могут переходить горные породы любого гранулометрического состава.

В зависимости от физико-механических свойств полезного ископаемого, глубины работ, водопритоков (осушенный или затопленный забой) и других факторов, производительность скважин и объем добычи могут резко меняться, что сказывается на экономике проектируемого предприятия. Поэтому на стадии опытных работ необходимо опробовать различные способы принудительного воздействия на рудное тело: пассивные (выщелачивание, пневмоимпульсные, ультразвуковые), когда массив подвергается только воздействию на силы сцепления и не сдвигается, и активные, когда массив может быть разрушен и «подвинут» к добычной скважине. В частности, для этих целей могут быть использованы горное давление, особенно в случае большой мощности рудных залежей или благоприятной складчатой структуры участка СГД (ядро и крылья синклинали, крылья антиклинали и т.п.), и направленные взрывы для нарушения сил сцепления между рудными и породообразующими минералами и приведения их в состояние, пригодное к транспортированию. Источник может находиться в добычной скважине или располагаться рядом во вспомогательных скважинах, пробуренных в рассчитанном порядке на расстоянии наиболее эффективного воздействия на рудный массив. Вспомогательные скважины, в зависимости от применяемых способов воздействия и оборудования, могут иметь меньший диаметр (72–108 мм) и использоваться в дальнейшем как вспомогательные для закачки воды в рудный пласт или как контрольные [6].

Предварительное разупрочнение массива позволяет использовать способ СГД в рудах и породах практически любой прочности.

Несмотря на «кажущуюся» простоту применяемого оборудования и технологических процессов, разработка месторождений способом СГД, особенно на больших глубинах, характеризуется сложностью геомеханической обстановки, выдвигающей весьма трудные задачи по определению и оценке напряженно-деформированного состояния массивов горных пород в процессе разработки и управления горным давлением. Без удовлетворительного решения этих задач невозможна успешная добыча руды новым способом.

К важнейшим инженерно-геологическим процессам, протекающим в недрах при скважинной гидродобыче так же, как и при традиционной подземной добыче руды, относятся деформации рудного массива и покрывающих пород. Деформация рудного массива определяется прежде всего степенью извлечения руды. Если извлекаемая мощность небольшая (до 20 %), рудный массив при сдвиге может сохранить естественное строение или же разрушаться с незначительным разуплотнением. При большем извлечении разрушение скелета сопровождается значительными деформациями [6].

Как показывает опыт первых предприятий по добыче различных руд способом СГД, наилучшие показатели достигнуты при применении технологической схемы с использованием плавучих свойств руд.

Преимущества способов скважинной геотехнологии добычи полезных ископаемых

В работах ряда исследователей [7–12] созданы теоретические основы скважинной геотехнологии добычи и предложены практические рекомендации по ее использованию. Выполненными исследованиями показано, что несомненные преимущества способов СГД как нельзя лучше соответствуют условиям рыночной экономики:

а) капитальные затраты по сравнению с традиционными способами добычи (открытым и подземным) во многих случаях сокращаются в 3–5 и 10–20 раз соответственно (в зависимости от глубины залегания отрабатываемых рудных тел) при прочих равных условиях;

б) рудник СГД обладает гибкой структурой, позволяющей легко регулировать его производительность изменением количества действующих скважин;

в) на создание рудника СГД требуется в 3–15 раз меньше времени, чем на строительство карьера или шахтного комплекса сопоставимой мощности;

г) за счет процесса самоизмельчения и самообогащения полезного ископаемого в системе «подземная камера – скважина – пульповод – слив – карта намыва» добываемый продукт приобретает новые «качества, выгодно отличающие его от продуктов, получаемых на обогатительных фабриках»;

д) функционирование рудника СГД существенно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду и не приводит к нарушению гидродинамического состояния массива, так как вода находится в обороте.

Минимальное воздействие на окружающую среду добычных работ с использованием технологии скважинной гидродобычи можно объяснить следующим:

- в отличие от открытого способа разработки, характеризующегося отчуждением значительных территорий как под непосредственно горные работы (карьер), так и под наземные сооружения, связанные с размещением отвалов пустых пород, хвостов обогащения, а также существенным нарушением гидрогеологического режима местности, при разработке способом скважинной гидродобычи отчуждение земель происходит под контуром рудного тела, транспортные коммуникации в основном носят временный характер;
- территории, занятые под комплекс обогатительных фабрик, значительно уменьшаются из-за сокращения количества операций технологического цикла;
- при этом срок возврата земель, занятых под горные работы, значительно сокращается, поскольку работы по восстановлению поверхности земли производятся по завершении отработки добычных камер.

При эксплуатации месторождений с применением скважинной гидротехнологии производится рекультивация земель, состоящая из двух стадий: горнотехнической и биологической.

Горнотехническая рекультивация заключается в подготовке земель после окончания разработки месторождения для различных видов последующего освоения (биологическая рекультивация, водное хозяйство, строительство).

Биологическая рекультивация включает мероприятия по восстановлению плодородия нарушенных земель после окончания горнотехнической рекультивации, возвращению их в сельскохозяйственное и лесное использование, созданию благоприятных для жизнедеятельности человека ландшафтов.

Целью рекультивации на участке добычных работ является сохранение ландшафта и нормальных экологических условий местности. Цель частично достигается уже в ходе производства добычных работ путем выполнения мероприятий по горнотехнической рекультивации после отработки камер.

Последствия работ проявляются в виде проседаний или провалов поверхности и представляют замкнутое корытообразное углубление глубиной до 5–7 м с подошвой волнообразного характера (вследствие неравномерного проседания). Технологическая схема рекультивации состоит из следующих операций: засыпка провалов; планировка поверхности; нанесение и планировка почвенно-

растительного слоя. Первые две операции выполняются практически одновременно с разработкой, так как крупнозернистые пески и закладочный материал из хвостохранилища засыпаются в провалы после выхода обрушения на поверхность. На территориях временных сооружений, таких как склад закладочного материала, водозабор, илоотстойник и другие, горнотехническая рекультивация осуществляется после окончания их эксплуатации.

Биологическая рекультивация предусматривает восстановление почвенно-растительного слоя и посев многолетних трав. Учитывая относительную малоценность земель на территории опытных работ, биологическую рекультивацию целесообразно осуществить естественным путем. Площади, отчуждаемые под сооружение склада закладочного материала, водозабора и илоотстойников, могут быть использованы после проведения работ по их очистке под пруды для разведения пресноводной рыбы [13].

Независимо от технологии закладки с целью уменьшения нарушенности почвенно-растительного слоя производится предварительное снятие его как на участке добычного блока, так и при сооружении различного вида поверхностных хранилищ. Снимаемый почвенно-растительный слой перемещается бульдозером в спецотвалы по границам сооружений, а с поверхности над добычным блоком — по границе блока. После полной отработки блока и засыпки провалов почвенно-растительный слой распределяют по поверхности.

Становление и применение скважинной гидротехнологии в разных сферах народного хозяйства за рубежом

Как видно из рисунка, скважинная гидротехнология может применяться и уже применяется в разных сферах народного хозяйства в развитых странах мира.

1. Средства разведки (скважинное гидравлическое опробование — СГО) осадочных и россыпных месторождений в сложных горно-геологических условиях, позволяющие повысить достоверность геологоразведочных данных и поднимать технологические пробы массой от сотен килограммов до нескольких тысяч тонн, отказавшись от проходки дорогостоящих разведочных шахт, шурфов, штолен.

2. Самостоятельный способ разработки (скважинная гидродобыча — СГД). СГД твердых полезных ископаемых заключается во вскрытии месторождения скважинами, гидромониторном размыве полезного ископаемого, перемещении его к гидродобычному агрегату и эрлифтной выдаче на поверхность в виде пульпы. Непосредственными рабочими агентами, воздействующими на полезное ископаемое при способе СГД, являются вода и сжатый воздух, подаваемые в скважины с поверхности.

Метод СГД впервые был предложен в 1932 г. в США Э.Клайтором и в 1936 г. П.М.Тупицыным в СССР. В бывшем Советском Союзе в 60-х годах XX столетия Государственный НИИ горно-химического сырья (ГИГХС) впервые провел комплексные опытно-промышленные работы по скважинной гидродобыче полезных ископаемых.

В 70-х годах кафедра геотехнологии Московского геолого-разведочного института (МГРИ) существенно расширила возможные сферы применения метода, нашла новые технические и технологические решения для разработки ураносодержащих осадочных месторождений, провела первые опыты по скважинной гидродобыче золота и других полезных ископаемых.

В конце 70-х годов ГИГХС предложил и передал в комиссию по КМА АН СССР и Минчермет СССР технологию СГД для добычи рыхлых руд КМА. По разработанной ГИГХСом технологии в 1975–1982 гг. на кингисеппском ПО «Фосфорит» проводились опытно-промышленные испытания по добыче руды с глубины 20–25 м при мощности пласта 2,5–3 м.

В 1980–1982 гг. в районе Саяногорска на шести площадках проводились опытные работы по СГД с применением мобильного оборудования. Было добыто 2,3 тыс. м³ песка из одной скважины с глубины 64 м (мощность пласта — 8 м), 3,2 тыс. м³ — с глубины 55 м, 1,2 тыс. м³ — с глубины 270 м. Средняя производительность при этом составила 20 м³/ч.

Сотрудниками МГРИ им. С.Орджоникидзе в 1975–1988 гг. проводились опытные работы по СГД руды из гидротермального месторождения, представленного фосфатосодержащими остатками руды. Пласт мощностью от 1 до 3 м погружается на глубину до 212 м. Добычу осуществляли через скважины диаметром 320 мм, добычное оборудование — односкважинное с секционным вертикальным стволом диаметром 273 мм. Оно состояло из гидромонитора с одной боковой насадкой 15–20 мм и гидроэлеватора. При увеличении глубины разработки предусмотрено применение гидроэрлифта. Разрушение руды осуществляли струей воды под давлением 4,8 МПа при расходе 300 м³/ч.

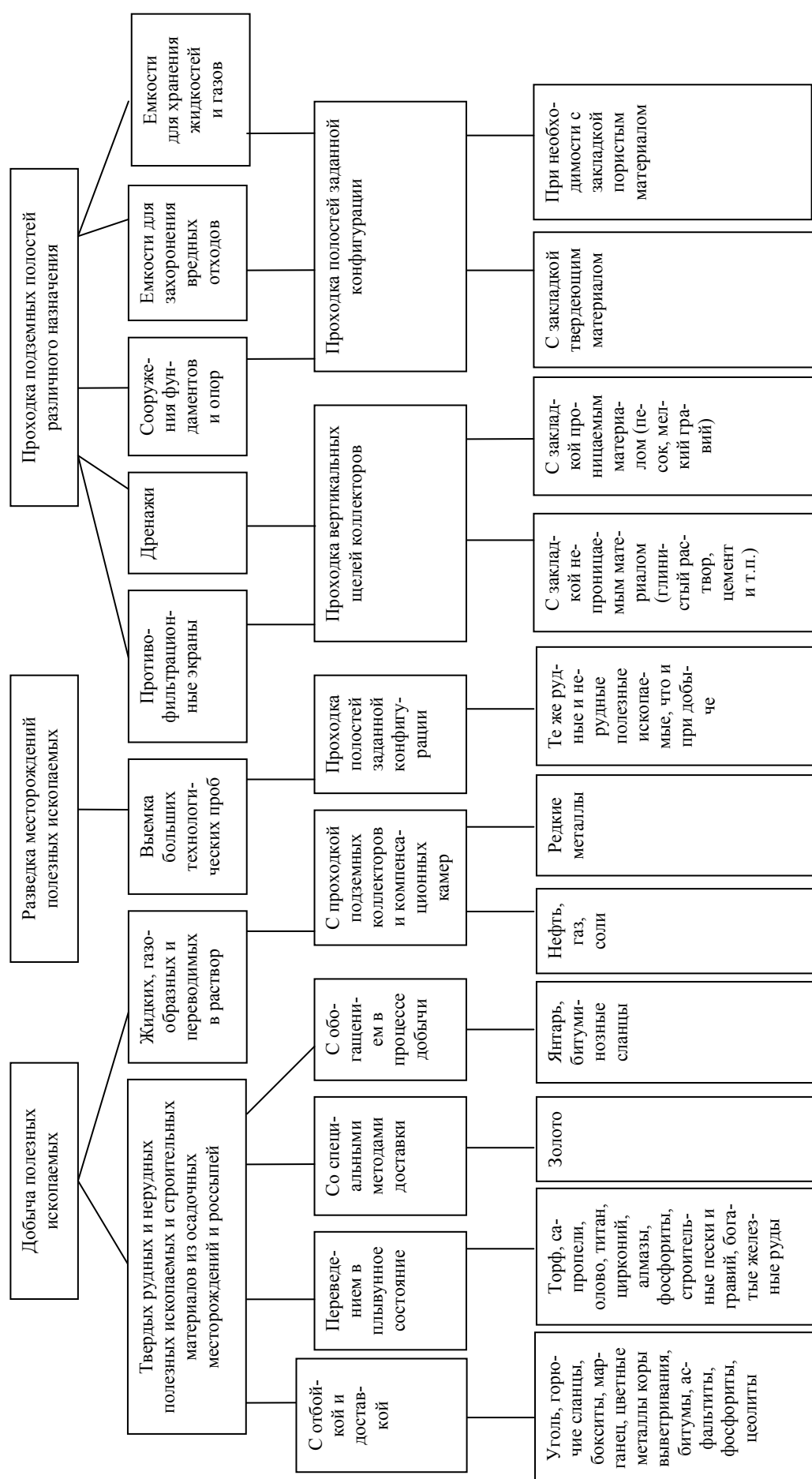


Рис. 1. Области применения скважинной гидротехнологии. (Примечание. Данные работы [14].)

Производительность гидроэлеватора достигла 9–10 м³/ч. В 1989–1991 гг. проведены опытно-методические работы по СГД рудных песков на Малышевском титано-циркониевом месторождении (Верхне-Днепровский ГМК). В 1989–1994 гг. различными организациями Роскомнедра выполнены опытно-методические работы на ряде месторождений титано-циркониевых россыпей, фосфоритов, глауконитов, бурого угля, россыпного золота и строительных песков.

В последние годы опытные работы по СГД полезных ископаемых проводились в США, Канаде, ЮАР, Венгрии, Польше и других странах.

В США СГД испытывали при разработке ураносодержащего песчаника (месторождение Беар Крик), залегающего на глубине 30–32 м. Мощность пласта — 1,8 м. Гидромонитор и гидроэлеватор были совмещены в одном агрегате диаметром 324 мм. Добычное оборудование опускалось в скважину диаметром 406 мм.

В 1981–1982 гг. в штате Флорида проводили промышленные испытания по добыче фосфоритов на глубине 101 м из пласта мощностью 6 м. Диаметр скважины составлял 406 мм, производительность достигала 45–50 т/ч.

В штате Вашингтон были проведены опытные работы по СГД коксующегося угля с глубины 262 м. Использовались скважины диаметром 300 мм, пробуренные на расстоянии 20 м друг от друга, рабочую жидкость подавали под давлением 10–15 МПа, в отдельных случаях 70 и даже 100 МПа.

Опыт Российской Федерации показывает, что технология СГД представляет огромный интерес для добычи богатых железных руд, залегающих на больших глубинах (600–900 м). В ходе опытных работ на месторождениях КМА производительность гидродобычного оборудования составила более 20 т/ч. Технология характеризуется простотой, обеспечивает снижение себестоимости добычи железных руд в 2–3 раза по сравнению с добычей подземным способом и в 1,5 раза по сравнению с открытым способом. Примером предприятия, работающего с использованием новой технологии, является опытный рудник на Шамраевском участке Больше-Троицкого месторождения КМА, где впервые в мировой практике способом СГД извлечено с глубины 620 м около 100 тыс. т руды с содержанием железа до 68 %. Определенный интерес для нашей страны представляет также работа по созданию скважинных технологий добычи угля в России. Выполненный по заданию компании «Росуголь» комплекс исследовательских, конструкторских и проектных работ позволил создать основу для опробования метода СГД на угольных месторождениях Российской Федерации.

Рассматривая перспективу СГД для добычи угля, необходимо на основе проведения опытных работ оценить возможность применения этого метода для условий различных типов месторождений. Значительный интерес представляет проведение опытных работ по гидрогазоимпульсному разрушению угольного пласта, а также приведение его в подвижное состояние с помощью химических, микробиологических и различных физических воздействий, в том числе, используя горное давление, для доставки угля к добычным скважинам [15,16].

Относительная комфортность производства связана с тем, что при СГД люди отстранены от участия в тяжелом и опасном процессе подземной добычи. На некоторых месторождениях железных руд, цветных металлов, угля добычные работы ведутся на глубинах, превышающих 800–1000 м, со всеми вытекающими отсюда последствиями: горные удары, внезапные выбросы воды, газа, породы, угля, руды и т.п., а такие работы ежегодно уносят сотни человеческих жизней.

Этим способом можно отрабатывать месторождения, которые, по сути, практически нереально отрабатывать традиционными способами: например, месторождения, расположенные в поймах рек, под промышленными и другими застроенными территориями или месторождения мелкие по запасам, сложного геологического строения (состоящее из большого числа линз, штоков, крупных гнезд и т.п.).

Эффективность освоения отдельных месторождений полезных ископаемых методом скважинной гидродобычи в Казахстане

В последние годы в республике проявился интерес к освоению ряда месторождений, характеризующихся слабосцементированным минеральным сырьем. Анализ мирового опыта разработки месторождений с подобными геомеханическими свойствами породных массивов свидетельствует о значительной эффективности их освоения методом скважинной гидродобычи. Учитывая это, в течение 10 лет ВНИИЦветметом совместно с кафедрой подземной разработки и геологии месторождений (ПРИГ) Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д.Серикбаева (ВКГТУ) проводились исследования по выяснению возможности отработки этим методом циркон-

ильменитовых россыпей Сатпаевского рудного поля, месторождений силикатного никеля и лигнитов. В лабораторных условиях изучены геомеханические свойства руд, физико-химические свойства слагающих их минералов и гидросмеси из этих руд. Полученная информация, кроме оценки возможностей метода скважинной гидродобычи, позволила составить технологические схемы контроля качества руд и управления им в рудопотоке [17].

По данным лабораторных исследований выявлено, что принципиальная схема комбинированной технологии гидродобычи и обогащения циркон-ильменитовых россыпей может обеспечить до 93–95 % извлечения. При этом суммарный выход нерудного продукта составит 88–93 % от общего количества перерабатываемой горнорудной массы.

Выполненная технико-экономическая оценка скважинной гидродобычи показала, что минимальная мощность отрабатываемых рудных тел на Сатпаевском месторождении может быть снижена до 0,8–1 м (при карьерной добыче — 4 м).

Положительные результаты получены и при оценках скважинной гидродобычи на месторождениях силикатного никеля Восточного Казахстана.

Сочетание скважинной гидродобычи с контролем содержания никеля в гидросмесьях, поступающих из добычных скважин, позволит значительно снизить потери и разубоживание по сравнению с добычей карьером. Минимально допустимая мощность отрабатываемых рудных тел может быть снижена до 1 м [17].

В ходе исследования также доказано, что при освоении лигнитовых месторождений, расположенных на территории Семипалатинского Прииртышья, с помощью скважинной гидродобычи можно параллельно с пульпой, пригодной для использования в качестве топлива на ближайшем цементном заводе, извлекать и янтарь [17].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о больших перспективах использования скважинной гидродобычи при освоении разнообразного слабосцементированного минерального сырья в пределах Большого Алтая.

В Институте горного дела (ИГД) им. Д.А. Кунаева НАН РК проведены исследования по использованию скважинной гидравлической технологии (СГТ) для добычи битуминозных пород, представляющих собой пески, глины, алевролиты, пропитанные природным битумом. В процессе исследования [18] установлено, что при СГД битуминозных пород могут быть использованы как камерные варианты, так и варианты сплошной разработки. Эффективность скважинной гидравлической добычи битуминозных пород определяется кинетической энергией гидромониторной струи, температурой рабочего агента. Чем больше энергия струи, т.е. чем больше расход рабочего агента через насадку гидромонитора и напор на насадке, тем выше эффективность размыва и дальность действия струи, т.е. радиус размываемой камеры. Эффективность размыва увеличивается также с повышением температуры рабочего агента. Расход рабочей жидкости и напор на насадке гидромонитора определяются конструкцией скважинного гидромониторного оборудования. Оптимальная температура рабочей жидкости 80–90 °С.

При скважинной гидравлической технологии добычи битуминозных пород битум из породы в значительной части отмывается в момент разрушения породы гидромониторной струей и доставки ее к скважине. Оставшаяся часть битума отмывается из породы на поверхности. Битум может быть извлечен из пульпы отстаиванием или флотацией.

Проведенным исследованием определено [18], что камерный вариант разработки битуминозных пород приводит к потере значительной доли запасов в междукammerных целиках. Поэтому осуществлялось насыщение массива битуминозной породы горячим моющим раствором в сочетании с воздействием на нее гидромониторной струи. Это приводит породу в подвижное состояние (состояние плывуна) и делает возможным сплошную отработку залежи битуминозных пород с плавным опусканием покрывающих пород без их нарушения.

Как показало исследование, предложенные технологические варианты обеспечивают комплексное использование битуминозных пород. Товарной продукцией при скважинной гидравлической добыче битуминозных пород является битум в чистом виде или в виде эмульсии с содержанием битума до 50–60 %, а также мытый строительный песок. Моющий раствор находится в постоянном обороте.

Таким образом, в данном случае обеспечивается безотходное экологически чистое производство.

Безусловно, весьма актуальным является вопрос о замене опасного подземного способа горного производства на более безопасную скважинную гидродобычу, например, на месторождениях со сложными гидро- и горнотехническими условиями их отработки. К тому же широко обсуждаемая

проблема убыточности отдельных шахт Карагандинского бассейна вполне может быть решена путем доработки запасов способом СГД.

Нужно отметить, что работа по созданию скважинных технологий добычи угля была начата в МГГУ (Московский государственный горный университет) в начале 90-х годов прошлого столетия. Ее научной основой явилось положение об энергетической недостаточности процесса добычи угля — энергетические затраты на добычу, транспортировку и переработку угля с учетом затрат на получение средств этой добычи и материалы составляют до 80–95 % от потенциальной энергии, заключенной в добываемом угле. Поэтому, как считают специалисты, наиболее реальным и рациональным решением по повышению энергетической эффективности добычи угля могут явиться лишь скважинные технологии его добычи как энергетически более экономные, наименее капиталоемкие, так и более социально привлекательные (безопасные, экологически чистые и т.д.).

Опираясь на результаты этих исследований, можно констатировать, что раскрытие научной проблемы разработки комплексов СГД угля невозможно без интеграции научных знаний, накопленных горной наукой. Решение сложных задач каждого процесса СГД угля и их согласование между собой требует взаимодействия смежных фундаментальных наук, а также продолжения аналитических исследований для создания фундамента СГД угля нового технико-экономического уровня, т.е. технологии будущего.

Сказанное выше позволяет нам сформулировать вывод о том, что проблему разработки комплексов СГД угля целесообразно решать с использованием системных методов исследований [19]:

1. При обосновании правомерности использования системного анализа для разработки комплекса СГД угля последний необходимо рассматривать как большую искусственную систему (БС).

2. Скважинная гидравлическая добыча угля в силу вероятностного характера поведения, вызванного, в свою очередь, случайным воздействием на нее горно-геологических и горно-технических факторов, характеризуется определенной траекторией движения в пространстве, точное повторение которой на определенном отрезке времени невозможно. Вероятностный характер поведения СГД угля обуславливает также ее многовариантность и возможность большого количества альтернативных траекторий поведения.

3. Технология СГД угля должна основываться на строгом иерархическом принципе организации. Низшим иерархическим уровнем СГД угля является совокупность процессов и операций, отдельные устройства и оборудование, организация добычных и вспомогательных работ. Высший иерархический уровень — порядок отработки выемочного блока, определяющий направление проведения групп добычных и транспортных скважин, направление выемки угля в выемочном блоке, протяженность поддерживаемых выработок, схемы проветривания, схемы перемонтажа добычного и транспортного оборудования.

4. Поскольку для СГД угля характерно многоцелевое поведение, система должна проявлять стремление к достижению минимума блоков, составляющих технологию. Но в то же время технологии СГД просто необходим блок обезвоживания угля, осветления воды и илоудаления.

5. Рассматривая СГД как сложную систему, в ней нужно выделить комплекс взаимосвязанных технологических процессов и операций (подсистем) — подготовку выемочного блока (бурение и оборудование добычных и транспортных скважин; монтаж и демонтаж оборудования различного назначения; очистную выемку (разрушение угольного массива); пульпоприготовление, безнапорный и напорный гидротранспорт; управление горным давлением; обезвоживание угля, осветление технологической воды и илоудаление.

6. Для каждой из перечисленных подсистем характерно множество определяющих параметров. Подготовка выемочного блока определяется горно-геологическими условиями, составом средств бурения и оборудования скважин различного назначения. Очистные работы, кроме характеристики горно-геологических условий, применяемого оборудования и выемки, включают горнотехнические параметры, к которым в данном случае относятся: направление выемки, параметры выемочной полости, размеры выемочного блока, способ управления горным давлением и т.д.

7. Технология скважинной гидродобычи угля, помимо процесса собственно разработки, включает и процесс гидравлической доставки разрушенного материала на поверхность. Для этой цели предусматривается выдачная скважина. В данном случае она пробуривается от поверхности земли по вертикали до подошвы пласта. В качестве конкретного выдачного устройства в процессе опытных работ предусматривается использование эрлифта, а также напорной выдачной трубы. В качестве резервного средства, как вариант, может быть использован гидроэлеватор.

Обычно для обеспечения бесперебойной работы эрлифта в его конструкцию включают гидромониторную насадку, направленную в сторону приемного отверстия, или используют автономно работающий монитор, периодически направляемый в сторону приемного отверстия.

8. Для высокопроизводительного и надежного функционирования комплексов СГД угля необходимо разработать структуру и элементную базу комплекса в целом, а также модулей обезвоживания угля и осветления воды, водоснабжения и илоудаления, которые включают, например, использование специальных выработок или емкостей в комплексе с багерэлеваторами и тонкослойными осветлителями для более интенсивного сгущения пульпы и осветления воды, выработанного пространства и комплексов профилактической заилки для утилизации накопившегося ила.

Видимо, в работах будущих периодов следует добиться полной автоматизации всех добычных работ и создать по-настоящему безлюдную технологию добычи угля, где человек будет только следить за работой автоматизированных систем разработки, а технология СГД откроет для этого широкие перспективы.

Перспективность способа СГД как горной технологии будущего

Как показывает зарубежный опыт, на основе богатых руд и СГД можно организовать производство высококачественного железорудного сырья — металлургических брикетов и других ценных продуктов. Способ СГД позволяет не только в короткие сроки отработать марганцевые руды, но и получить концентраты высокого качества без строительства обогатительной фабрики, так как окисленные руды будут не только разрушены и извлечены струей воды, но и обогащены в этом процессе. В дальнейшем не только окисленные, но и другие типы марганцевых руд можно обрабатывать способом СГД. По данным [20], только с помощью способа СГД можно рентабельно отработать окисленные руды в Казахстане на глубоких горизонтах месторождений Камыс и Ушкатын-III.

Значит, СГД — это горная технология будущего, но не далекого, а близкого. Освоение технологии СГД, в том числе и в Казахстане, в недалеком будущем позволит:

- эффективно восполнять выбывающие мощности горнодобывающих предприятий;
- улучшить структуру железорудного сырья за счет увеличения доли богатых чистых руд;
- создать уникальную базу для получения высококачественных продуктов (металлов, проката и др.) с особыми свойствами;
- повысить экономическую эффективность горнодобывающей и металлургической отраслей;
- приступить к коренным изменениям в металлургическом производстве, осуществляя переход от коксохимической схемы получения металла к бескоксовой;
- снизить вредное воздействие на окружающую среду в процессе добычи руд и углей;
- выйти на внешний рынок с высококачественным углем, металлом и металлоизделиями.

Для широкого промышленного внедрения способа СГД в Казахстане необходимо дальнейшее проведение комплекса научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ с целью научного обеспечения новой технологии добычи твердых полезных ископаемых и решение следующих задач:

а) комплексное изучение месторождений, пригодных для отработки способом СГД (геологическое строение, структура, стратиграфия, морфология месторождений, вещественный состав руд и вмещающих пород, гидрогеология и гидродинамика);

б) уточнение влияния способа СГД и геолого-структурных факторов на экологическую обстановку (гидрохимическое поле пресных вод, распространение вредных в экологическом отношении компонентов и пр.);

в) разработка научных основ новой технологии добычи трещиновато-пористых руд, основанной на разрушении рудного массива совместным действием горного давления и закачиваемой в массив водо-воздушной смеси;

г) разработка способов разуплотнения рудного, рудно-породного массива с целью создания искусственного коллектора для захоронения минерализованных и загрязненных вод;

д) изучение возможности расширения минерально-сырьевой базы Республики Казахстан за счет вовлечения в отработку способом СГД месторождений со сложными горно-геологическими условиями, а также глубоких горизонтов обрабатываемых месторождений;

е) подготовка предложений по промышленной оценке месторождений с учетом требований технологии СГД;

ж) оценка возможностей комплексной переработки богатых руд СГД с использованием безотходных и экологически чистых технологий;

з) выполнение экономической оценки эффективности разведки, добычи и переработки глубоко-залегающих богатых железных руд в условиях рыночной экономики и подготовка предложений на разработку проектов промышленных предприятий;

и) обоснование потребности в новых технических средствах для проведения геофизических, геолого-разведочных, добычных работ способом СГД и комплексной переработки богатых железных руд с целью получения чистых материалов.

Государственное значение проблемы создания и внедрения скважинной геотехнологии добычи полезных ископаемых диктует необходимость формирования Республиканского научно-исследовательского и экономического центра по разработке всех вопросов по проблеме скважинной технологии добычи твердых полезных ископаемых. В ведении такого Центра должны находиться научные разработки, опытно-конструкторские работы, экологические, геологические, инженерно-геологические, геофизические, экономические и другие исследования. Государство должно держать под контролем эту проблему.

References

- 1 Arens V.J., Ismagilov B.V., Shpak D.N. Chink hydro extraction of fossil. — M.: Bowels, 1980. — 355 p.
- 2 Babichev N.I. Chink hydro extraction of fossil techonology. — M.: MGRI, 1981. — 249 p.
- 3 Levchenko E.N., Beschastnii A.M., Nitsevich O.A. Rare metal sands recycle complex technology during extraction by CHE // Mining magazine. — 1996. — № 4. — P. 17–19.
- 4 Krenov R.S. Kazakhstan's mining industry innovational-industrial development strategy priorities — Astana: KazUEFMT Publishing house, 2010. — 539 p.
- 5 Kolibaba V.L. Ore and applying rock collapsing chink hydro extraction technology // Mining magazine. — 1995. — № 1. — P. 19–22.
- 6 Babichev N.I., Nikolaev A.N. Chink hydraulical technology — basis of highly economical ore fossil mining small companies // Mining magazine. — 1996. — № 4. — P. 5–9.
- 7 Tigunov L.P., Pankov A.V., Babichev N.I. Chink extraction technology in market economy // Mining magazine. — 1996. — № 4. — P. 10–12.
- 8 Semenova M.P., Golubev A.A. System of geophysical providing to hydrochink fossil extraction techonology // Mining magazine. — 1995. — № 1. — P. 32–35.
- 9 Zhurin S.N., Siromyasskii I.L. Control of massif dislocation in the ore stoutness during chink hydro extraction // Mining magazine. — 1995. — № 1. — P. 35–38.
- 10 Arens V.J., Pankov A.V. et al. Chink hydro extraction of ore experience at the Shamraev district of KMA // Mining magazine. — 1995. — № 1. — P. 23–26.
- 11 Zhurin S.N., Strelcov V.I., Kolesnikov V.I. Surrounding components monitoring during chink hydro extraction // Mining Magazine. — 2000. — № 11–12. — P. 86–89.
- 12 Karenov R.S. Coal and ore mining chink technology perspectives // Modern problems of bowels complex mastering and ways of solving these problems: International scientific-practical conference materials / Almaty DGP «IGD named after D.A.Kunaev», 26th January 2007. — Almaty: Work of institute of mining named after D.A.Kunaev «Ensuring scientific-technical providing of mining industry». — 2007. — Vol. 73. — P. 157–166.
- 13 Liber U.V., Kroitor R.V. Working exploitation of cyrcon-titan sands of Thorium deposit // Mining Magazine. — 1996. — № 4. — P. 12–17.
- 14 Babichev N.I. Chink hydro technology — new way of mastering bowels // Mining magazine. — 1995. — № 1. — P. 14–18.
- 15 Arens V.J., Chchean G.H. Chink hydro extraction of coal // Coal. — 1996. — № 3. — P. 16–18.
- 16 Arens V.J., Chchean G.H. Chink hydro extraction of coal // Coal. — 1996. — № 5. — P. 18–22.
- 17 Ananin A.I., Bortsov A.I. et al. Perspectives of using the methods of chink hydro extracting at East Kazakhstan // Kazakhstan mining magazine. — 2004. — № 1. — P. 6–8.
- 18 Altaev S.A., Tumakov V.A. et al. Chink hydraulical technology of mining bithuminostic rocks in Kazakhstan // Complex using of mineral raw material. — 1992. — № 11. — P. 75–77.
- 19 Miceev O.V., Melnik V.V. Working out complexes of chink hydraulical coal seam work // Coal. — 1999. — № 10. — P. 54–56.
- 20 Tigunov L.P., Babichev N.I. Expanding using field of chink hydro extracting // Mining magazine. — 1995. — № 1. — P. 27–29.

Р.С.Каренов

**Пайдалы қазбаларды игеруді ұңғылық геотехнологиясының
ілімдік негіздері және оны пайдалану бойынша практикалық ұсыныстар**

Пайдалы қазбаларды игерудің ұңғылық геотехнологиясының маңызы және ерекшеліктері ашылып көрсетілген. Аталған технология бойынша тәжірибелік-зерттеушілік жұмыстарды жүргізуге арналған полигонға қойылатын талаптары айқындалған. Беріктілігі әр алуан кен түрлерінің гидрокоспа күйіне келтіру тәсілдерінің жіктелуі көрсетілген. Минералды шикізат игерудің ұңғылық геотехнологиялық тәсілдерінің артықшылықтары зерттелген. Аталған технологияның шет елдерде халық шаруашылығының әр түрлі салаларында қолдану мәселелері қарастырылған. Қазақстанда пайдалы қазбалардың кейбір кен орындарын ұңғылық технология тәсілімен игерудің тиімділігіне көңіл бөлінген. Келешектегі негізгі кен технологиясы ретіндегі минералды шикізат игерудің болашағы жөнінде айтылған.

R.S.Karenov

**Theoretical bases geotechnologies of mining operations
and practical recommendations about its use**

The value and features of geotechnologies of mining operations are revealed. Requirements to the range intended for carrying out of skilled-experimental works on given technology are covered. Classification of ways of destruction of ores and rocks of a various fortress for their carrying out in a hydromix condition is suggested. The advantages of slitted geotechnological ways of extraction of mineral raw materials are studied. Questions of formation and application of the given technology in different spheres of a national economy abroad are considered. Attention is paid to efficiency of development of separate mineral deposits by the method of slitted geotechnologies in Kazakhstan. Perspectivity of such way of extraction of mineral raw materials as mining technology of the future is underlined.

Состояние и развитие научно-исследовательских работ по проблеме переработки угля в синтетическое жидкое топливо

В статье раскрыто зарождение и претворение в жизнь идеи получения синтетического жидкого топлива из угля. Освещено современное состояние техники и технологии производства жидкого топлива из бурых и каменных углей. Рассмотрены характерные особенности новых технологий и процессов получения синтетических жидких топлив из угля. Проанализирована эффективность развития производства синтетического жидкого топлива на базе добывающих углей за рубежом. Приведена принципиальная схема производства аммиака, метанола и жидкого топлива из газа подземной газификации угля. Уделено внимание состоянию развития глубокой химической переработки углей отдельных месторождений Казахстана. Дана оценка эффективности переработки природного газа и угля в ценные виды высокоэффективных и экологически чистых синтетических моторных топлив.

Ключевые слова: синтетическое жидкое топливо, гидрогенизация, каменный уголь, сланец, газификация угля.

Современное состояние техники и технологии производства синтетического жидкого топлива

Производство синтетического жидкого топлива из твердых горючих ископаемых, в частности из бурых и каменных углей, имеет относительно длинную историю. Первые опыты по решению этой проблемы на основе метода гидрогенизации были проведены в Германии Ф.Бергиусом.

Поскольку нефть и уголь близки по химическому составу, Ф.Бергиус полагал, что не должно быть принципиальной разницы в поведении полимерных веществ, из которых состоит уголь, и тяжелых углеводородов, составляющих нефть, при гидрогенизации под высоким давлением и повышенных температурах.

Поэтому исследователь и воспользовался тем же методом гидрогенизации без катализаторов в опытах по ожигению угля, сначала полученного им искусственно, а затем природного каменного и бурого.

При сравнительном изучении поведения разных углей в процессе гидрогенизации под высоким давлением ученый сделал одно очень важное наблюдение. Оказалось, что золообразующие компоненты (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и др.) не оказывают заметного отрицательного влияния на превращение угля и низкосортные, малочисленные угли для обычного применения вполне пригодны для ожигения.

Разработанный Ф.Бергиусом на основе глубоких и обстоятельных исследований, новый способ ожигения угля открывал возможность получения искусственного жидкого топлива из самых дешевых его сортов, и прежде всего из бурого угля.

В августе 1913 г. Ф.Бергиусу был выдан в Германии (а годом позже и во Франции) патент на его открытие.

Автор утверждал, что при нагревании угля в течение 12–15 ч при температуре около 400 °С и давлении водорода 20 МПа можно получить 85 % летучих веществ и растворимых продуктов. При этом расход водорода составляет примерно 10 % [1].

В 1922 г. городе Рейнау вблизи Мангейма была пущена первая полупромышленная установка, на которой жидкое топливо из угля получали непрерывным методом. Прошло еще пять лет и неподалеку от крупных залежей бурого угля в городе Мерзебурге известной немецкой фирмой «Фарбенинду-стри» (с которой Бергиус заключил контракт на десять лет) был построен крупный завод для получения искусственного жидкого топлива из угля производительностью 100 тыс. т в год. В 1935 г. английская компания «Стандарт Ойл» построила большой завод по переработке угля и угольной смолы, который вырабатывал 100 тыс. т бензина в год.

В дальнейшем на заводах непрерывно шло совершенствование гидрогенизации углей и смолы. Были разработаны эффективные способы защиты аппаратуры от коррозии и повышения ее надежности в условиях работы при высоких температурах и давлениях. И, что особенно важно, для получения

дешевого моторного топлива были найдены и освоены методы использования всех побочных продуктов и отходов, а также выделяющегося тепла.

В 1940 г. в разных странах (Великобритания, Япония и др.) уже работали двадцать заводов, на которых жидкое топливо получали из угля путем его гидрогенизации.

Наибольшего подъема промышленность искусственного жидкого топлива достигла в 1940–1943 гг., когда годовой объем его производства во всем мире оценивался 7–8 млн. т, что составляло около 2 % нефтедобычи тех лет. В тот период в мире было около 48 крупных заводов искусственного жидкого топлива.

Больше всего заводов (примерно половина), на которых вырабатывалось тогда около двух третей общего объема мирового производства жидкого топлива, находилось в Германии. Продукция германских заводов покрывала почти 75 % потребности страны в жидком топливе и 100 % — в авиационном бензине [1].

Широкие исследования по получению синтетического жидкого топлива из угля проводились в довоенные годы и в бывшем Советском Союзе. Были построены опытные установки в Харькове, Кемерове и Челябинске. Во время Великой Отечественной войны и в послевоенный период были введены в эксплуатацию три завода полукоксования угля в Черемхове, Ленинск-Кузнецком и Ангарске, на которых вырабатывалось жидкое топливо путем гидрогенизации смолы, получаемой, в свою очередь, на основе полукоксования черемховских и кузнецких каменных углей.

В начале 50-х годов в Новочеркасске был построен цех по производству жидкого топлива на основе газификации твердых горючих ископаемых с последующим превращением газа в жидкие продукты по методу Фишера–Тропша. Суточная производительность цеха по газу составляла 80 тыс. м³, а по суммарным углеводородам — 200 т [2].

Строительство и эксплуатация заводов указанного выше профиля во всех странах сохранялись до 50-х годов прошлого столетия, т.е. до открытия и освоения крупных высокоэкономичных месторождений нефти в СССР, на Ближнем Востоке, в Северной Африке и других регионах мира. В последующие годы по этой причине и причинам экономического характера многие заводы по производству синтетического жидкого топлива из углей были переориентированы на выработку другой продукции.

Дешевизна нефти, умело поддерживаемая политическими и экономическими маневрами транснациональных монополий, определила в 50–60-х годах односторонность топливно-энергетических балансов европейских капиталистических стран: они ограничивались неглубокой переработкой импортируемой нефти, мазут постепенно вытеснял уголь, добыча которого неуклонно падала. Доля угля в производстве энергии во многих развитых странах мира снизилась до 20–25 %. Поэтому проблема производства жидкого топлива из угля была отодвинута на задний план. Однако уже в начале 60-х годов стало ясно, что беспрецедентный рост потребления нефти как основного источника энергоресурсов не может продолжаться бесконечно. Кроме того, в 70-х годах стоимость нефти на мировом рынке резко возросла. Большинство стран-потребителей нефти вступили в полосу энергетического кризиса, и вновь внимание привлек уголь как источник энергии, сырьё для получения жидкого топлива, газа и химикатов.

В 70–80-е годы XX века проблема производства жидкого топлива и газа из угля и горючих сланцев стала интенсивно разрабатываться в ряде стран мира, главным образом в США, где ресурсы нефти ограничены, а запасы дешевых углей и сланцев значительны. Исследования стали проводиться в Великобритании, ФРГ, Японии, Индии и КНР.

Например, в Великобритании работы по ожижению угля в эти годы были сосредоточены в Научно-исследовательском институте угля Национального управления угольной промышленности и направлены на создание технологических процессов и оборудования для производства жидкого топлива и химического сырья. Были разработаны двухстадийные процессы, предусматривающие первоначальную мягкую термодеструкцию компонентов угля в присутствии растворителя с последующим удалением нерастворившегося остатка и минеральных веществ и каталитический гидрокрекинг извлеченного вещества. Применение двух стадий обеспечило гибкость при выборе исходного сырья и получение разнообразных продуктов, а также позволило более эффективно использовать водород. В середине 1981 г. была подготовлена техническая документация на сооружение опытной установки производительностью около 25 т угля в сутки. Кроме того, была изучена возможность объединения процессов извлечения жидких продуктов и гидрокрекинга. Было проведено несколько экспериментальных прогонов установки, охватывающих до 20 последовательных циклов. Каждый цикл включал

увеличение жидкого продукта и гидрокрекинг с регенерацией растворителя, используемого для повторной циркуляции до этапа извлечения жидкого продукта. Работа установки в течение 1000 ч была достаточно стабильной, а качество катализатора оставалось удовлетворительным и после 2 000 ч работы [3].

Начиная с 70–80-х годов прошлого столетия проблемы переработки твердых горючих ископаемых в жидкое топливо стали активно обсуждаться на мировых нефтяных и энергетических конгрессах. Были созданы проекты национальных программ, где углю в энергетическом балансе стала отводиться ведущая роль (в США проект «Независимость»; в ФРГ проект «Угольная нефть» и др.) [4].

Как следствие, в последние 15–20 лет в связи с постепенным сокращением запасов нефти и увеличением ее стоимости во многих странах мира стали интенсивно проводиться научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытные работы, направленные на создание инновационной технологии производства синтетических топлив из угля, имея в виду организацию в перспективе производства из него бензина, дизельного и реактивного топлива, чистого газа для электростанций, синтез-газа и водорода для химической промышленности (получение метанола, аммиака и др. продуктов). Поскольку запасов угля намного больше, чем нефти, а в ряде стран они могут разрабатываться открытым способом при сравнительно невысоких затратах, уголь в перспективе станет дополнительным источником получения сырья и материалов, вырабатываемых в настоящее время преимущественно из нефти и природного газа.

Характерные особенности новых технологий и процессов получения синтетических жидких топлив из угля

Для создания высокопроизводительной экономически эффективной технологии производства синтетического топлива из угля необходимо разработать новые процессы, так как существующие не могут быть использованы в перспективе для широкомасштабного производства.

За рубежом для повышения степени превращения органической массы угля (ОМУ), увеличения выхода жидких продуктов при умеренном расходе водорода, снижения энергозатрат, повышения производительности оборудования, а также для решения экологических задач создаются процессы третьего поколения. Характерными особенностями новых процессов являются: повышение производительности путем увеличения концентрации угля; уменьшение времени пребывания в реакционной зоне; смягчение условий процесса на стадии ожижения (снижение давления, температуры); снижение расхода водорода, добываемого путем подбора активных катализаторов; использование отходящих гидрированных парогазовых потоков на стадии пастоприготовления; создание термодинамических условий в аппаратах, исключающих прорыв водорода; применение смеси H_2+CO в случае гидрирования влажных углей. При этом основной проблемой является утилизация тепла, что достигается за счет прямого нагрева пасты, рециркуляции горячих тяжелых остатков.

В конце XX века и начале XXI столетия в США, ФРГ, Канаде и других странах подготовлены к внедрению несколько проектов гидрогенизации угля. Это процессы SRS-I, SRC-II, EDS, H-Coal, New-JG-Farbeu. Одновременно в Японии, Австралии, Канаде, ЮАР разрабатываются новые технологические решения по ожижению угля (процессы NEDOL, BCL). Кроме того, в ФРГ на установке в г. Боттропе (производительностью по углю 200 т/сут) опробованы новые варианты, в том числе совместное ожижение угля и нефтяных остатков. Научные исследования продолжаются в США, Франции, Великобритании [5].

В настоящее время в США разрабатывается ряд процессов ожижения и газификации угля, в том числе на укрупненных установках, производительностью до 50 т угля в сутки. Наиболее разработанными считаются процессы «SRC» и «COED», «H-Coal», «Consol», «Exxon». Часть их основана на ожижении (растворении) угля в жидком продукте — растворителе, полученном в самом процессе ожижения и прошедшем гидрирование под высоким давлением (200 атм) водорода, а часть — путем непосредственной гидрогенизации под давлением водорода 120–200 атм. Конечным продуктом производства является малосернистое котельное и моторное топливо.

В 80-е годы прошлого столетия в ЮАР было налажено сотрудничество с компанией «Хайдрокарбон Рисерч» (США) по переработке намибийского и части капского (ЮАР) угля в СНТ на основе процесса «Эйч-Коал» («H-Coal»). Подобно методу Бергиуса процесс начинается с измельчения и очистки угля и смешивания его с тяжелой нефтью для приготовления суспензии, после чего она перекачивается в реактор, смешивается с водородом и нагревается в присутствии катализатора. Продукты реакции — сырая нефть и дистилляты. Сырая нефть впоследствии охлаждается и подвергается

очистке, а затем с помощью термических процессов и риформинга перерабатывается в бензин и керосин. Часть дистиллятов также идет на переработку и превращается в мазут, дизельное топливо или сырую нефть, направляющуюся на выработку бензина. Другие дистилляты после отделения водорода используются для выделения сернистого аммония, высококалорийного газа, смол, серы, при производстве парафинов и смазочных масел. Себестоимость получения СНТ с использованием процесса «Эйч-Коал» примерно на 25 % ниже по сравнению с применяющимися в ЮАР другими методами [6].

Значительный интерес вызывает выявление особенностей новых технологий гидрогенизации угля — ITSL, Pyrosol, NEDOL.

Так, процесс ITSL — это двухстадийный интегральный процесс с небольшим временем пребывания, который разработан фирмами Lummus и Kegg-mc Gee Corp. На первой стадии ожижения время пребывания в реакционной смеси уменьшено с 30–60 до 7–14 мин за счет применения реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора. Расход водорода при этом не увеличился и составил 4,6–5,3 % на органическую массу угля, в том числе на первой стадии 2–3 %, т.е. такой же, как в процессе SRC-II (4,5–5 %). Выход нефти и масла также не уменьшился, а выход тяжелого остатка снизился на 10–20 %. Применение стадии скоростного ожижения потребовало более глубокой переработки шлама гидрогенизации методом экстракции «ASDA» и вторичной каталитической гидрогенизации обеззоленного экстракта методом «LS-Fiuiug». Процесс прошел испытания на опытных установках производительностью 2,5 и 6 т/сут. Разрабатывается вариант с применением Мо в качестве катализатора на первой стадии [7].

В процессе Pyrosol после стадии неглубокого гидрирования углемасляной пасты в мягких условиях (катализатор 40 % Fe_2O_3 , температура 465 °С, давление 20 МПа) шлам подвергается гидропириролизу. Выход масел метана при температуре 400 °С на первой стадии составляет 25 %, в последующем ходе процесса увеличивается до 50 %.

Водород получают путем газификации как кокса со стадии гидропириролиза, так и сухого угля или путем конверсии углеводородных газов. По сравнению с новой немецкой технологией «IG-Farbeu» (давление 30 МПа, температура 480 °С) снижен расход водорода до 3–4 %, на 10 % уменьшено газообразование [5].

В Японии исследования и разработка технологии процессов ожижения угля проводятся в рамках проекта «Sunshine» [8]. Разработано три варианта ожижения битуминозного угля: прямая гидрогенизация; экстракция растворителем; сольволиз. Процессы апробированы на проточных установках производительностью по углю 0,1–2,4 т/сут. Экономическая ситуация привела к разработке новой комбинированной технологии NEDOL, объединяющей три указанных выше процесса.

Технология включает следующие стадии: каталитическую гидрогенизацию при температуре 430–460 °С под давлением 15–20 МПа; вакуумную дистилляцию шлама; гидрирование растворителя в присутствии никель-молибденового катализатора при температуре 350 °С и давлении 10–15 МПа. В процессе NEDOL получают 40 % нефти и среднего масла или 50 % транспортного топлива. Совместно с Австралией сооружена и действует установка производительностью 50 т/сут в г. Морвелл (штат Виктория). В настоящее время разработан проект установки производительностью 250 т/сут [5].

Во всех процессах ITSL, Pyrosol, NEDOL характерны мягкие условия гидрирования (температура 430–460 °С, давление 10–20 МПа), многостадийность (по сравнению с процессами второго поколения SRC, H-Coal, EDS), которая оправдана глубоким превращением органической массы угля и возможностью приспособить технологический процесс к различному виду угля, в том числе к углю с высокой влажностью.

Уголь влажностью более 15 % ожижается в процессах Co-steam, новой немецкой технологии EDS, NEDOL, Pyrosol. Чтобы снизить энергозатраты на сушку угля, используют прямой нагрев пасты, позволяющий смягчить условия нагрева в печи или совсем исключить ее путем использования тепла отходящих парогазовых потоков. Сущность процесса сушки пасты заключается в том, что отходящий горячий парогазовый поток, содержащий непрореагировавший водород, гидрированные легкие углеводороды, направляется на смешивание с углем, в результате чего происходит выделение летучих с полным удалением из нее остаточной влаги. Этот процесс может осуществляться одноступенчато или многоступенчато. Данный способ нагрева позволяет улучшить теплообмен, снизить вязкость пасты. Это приводит к существенному снижению потребности в энергии при эксплуатации системы подачи исходной реакционной смеси, особенно пастовых насосов и газовых компрессоров.

70 МПа, ранее применявшимися в промышленности. Схема гидрогенизации угля по методу ИГИ показана на рисунке 1.

В основу данной технологии были положены новые принципы гидрогенизации угля (применение активного катализатора, иницирующих добавок, донора водорода). Хорошие результаты были получены при ожижении бурых углей Канско-Ачинского бассейна на укрупненной лабораторной установке ИГИ (табл. 1).

Разработанные в ИГИ технологические решения были воплощены в проектах первых в СССР опытно-промышленных установок СТ-5 и СТ-75. Они были выполнены проектно-конструкторскими организациями бывших Минуглепрома СССР, Миннефтехимпрома СССР и Минхиммаша СССР.

Проведенный комплекс технико-экономических исследований, позволивших определить возможные и целесообразные масштабы развития глубокой химической переработки углей, показал, что наблюдается совпадение результатов опытной проверки с данными, полученными ранее в лабораторных условиях, в том числе по составу жидких продуктов гидрогенизации (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Результаты опытной переработки канско-ачинского угля в условиях Опытного завода СТ-5

Показатели	Характеристика жидких продуктов, полученных гидрогенизацией бурого угля Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна		
	лабораторная установка	Опытный завод СТ-5	
		нефтяной пастообразователь	угольный пастообразователь
Плотность при температуре +20 °С, г/см ³	0,8904	0,8810	0,8763
Содержание, об %:			
– фенолы	6,5	6,7	8,1
– азотистые основания	3,2	2,1	4,1
Фракционный состав при различной температуре кипения, %:			
– начало кипения	82,0	78,0	42,0
– до 180 °С	6,8	10,1	10,9
– 180–260 °С	25,2	23,4	25,1
– 260–300 °С	19,4	17,7	19,8
– 300–400 °С	12,8	12,0	19,8
– выше 400 °С	35,3	36,6	23,2
– потери	0,5	0,2	1,2
Групповой углеводородный состав, %			
– непредельные	11,5	16,2	7,9
– ароматические	48,0	45,8	48,3
– парафиновые и нафтеновые	40,5	33,0	43,8
Содержание, % масс.:			
– сера	0,74	0,83	1,07
– азот	0,46	0,24	0,57

Примечание. Данные работы [11].

В составе фракции с температурой кипения до 180 °С после гидроочистки содержится (% мас.) углеводородов: алкановых — 57,9; нафтеновых — 28,4; ароматических — 13,7; после проведения каталитического риформинга содержание (% мас.) углеводородов составило: алкановых — 26,9; нафтеновых — 0,6; ароматических — 72,5 (в том числе бензола — 8,9 %; толуола — 43,5; этилбензола — 7,1; ксилолов — 25,8). Таким образом, риформат может быть использован в качестве сырья для получения ароматических углеводородов по аналогии с переработкой нефтяного сырья.

Гидроочищенная фракция с температурой кипения 180–360 °С продуктов ожижения угля содержит 29,7 парафиновых, 29,1 ароматических и 41,2 % нафтеновых углеводородов.

Во фракции с температурой кипения 180–240 °С продуктов ожижения угля содержится до 10 % мас. фенолов, в том числе до 35 % мас. крезолов, которые целесообразно выделять до гидроочистки и использовать в качестве сырья для органического синтеза [11].

В результате гидрогенизационного облагораживания продуктов ожижения угля могут быть получены компоненты бензина, дизельного топлива, авиационного керосина и другие топлива, которые по своим свойствам аналогичны топливам, получаемым из нефти. При полной переработке бурого

угля выход моторных топлив составляет 40–45 %. Наряду с топливными продуктами из угля можно получить ценные химические соединения — фенол, крезолы, ксиленолы, пиридин, лутидины, пикколины, бензол, ксилолы и др.

*Эффективность развития производства синтетического жидкого топлива
на базе добываемых углей за рубежом*

В настоящее время США занимают ведущее положение среди промышленно развитых капиталистических стран по числу разрабатываемых процессов получения синтетического топлива из угля, по размерам ассигнований на мероприятия по подготовке к их крупномасштабному производству.

Из разрабатываемых в США методов получения синтетического жидкого топлива можно выделить процессы каталитической гидрогенизации, отличающиеся прогрессивными решениями и в значительной мере проверенные на крупных опытно-промышленных установках. При этом методе угольная паста подвергается гидрогенизации при давлении 13,5–18,5 МПа и температуре 450–465 °С. Часть жидкого продукта используется для приготовления пасты, а часть направляется на вакуумную дистилляцию, тяжелый остаток подвергается газификации для получения водорода [12].

Наличие в Российской Федерации значительного количества угольных месторождений со значительными запасами, рассредоточенных практически на всей территории страны, также актуализирует развитие технологий глубокой переработки угля с получением заменителя природного газа, электроэнергии, а также жидкого топлива и химических продуктов. В этой связи авторами статьи [13] выполнены расчеты, обосновывающие возможность получения синтетического жидкого топлива из газа ПГУ на Ланковском (Магаданская область), Ургальском (Хабаровский край), Шкотовском (Приморский край) угольных месторождениях. При этом предприятия в комплексе со станцией ПГУ, энергоустановкой и блоком синтеза можно характеризовать как горный энергохимический комплекс.

В качестве источника сырья рассматривался газ, получаемый при использовании дутья, обогащенного кислородом до уровня 45 %. При этом технологический процесс описывается следующим образом (рис. 2).

На входе в поверхностный комплекс исходный газ сжимается газодувкой до давления около 0,2 МПа и затем поступает в установку 2 для выделения смол, затем в узел абсорбции 3 для удаления сероводорода. В качестве абсорбента используется метилдиэтаноламин (МДЭА). Этот процесс лучше проводить при низком давлении. Поглотительная способность МДЭА при сорбции H_2S высока при этих условиях, но мала для сорбции CO_2 . Далее газ компримируют до 2–3 МПа (компрессор 4) и направляют в реактор 5, где протекает конверсия CO (в одну или две стадии).

После реактора конверсии CO газ направляют в секции 6, 7 и 8 для выделения CO_2 , избыточного азота, CO , CH_4 , Ar , метанирования и осушки газа. В секции 6 CO_2 и влага удаляются физическим абсорбентом, так называемым «Хайсолв-МТМ» (диметиловый эфир триэтиленгликоля). Этот процесс подобен хорошо известному процессу «Селексол». Далее происходит новая стадия компрессии 9 и синтез аммиака 10, который может быть использован в качестве попутного товарного продукта при производстве метанола.

Для производства метанола и жидкого топлива необходимо иметь газовую смесь, содержащую CO , H_2 при низкой концентрации азота. Поэтому часть газовой смеси направляют не на конверсию CO , а на стадию 11 для выделения CO специальным абсорбентом. Этот процесс назван МОК-процессом. Он был разработан несколькими фирмами: ТОНО Chemical Industry (Япония), ГИАП (Россия) и Каунасским университетом (Литва). Состав абсорбента основан на смеси солей меди, метатолуидина и «Хайсолв-МТМ» как разбавителя.

Для синтеза метанола и жидкого топлива необходимо также выделять концентрированный водород. Для решения этой задачи предлагается использовать короткоцикловую адсорбцию (КЦА, PSA — Pressure Swing Adsorption) или мембранную установку, стадия 13. Полученный водород и вновь скомпримированный оксид углерода направляются на стадии производства метанола (стадия 14).

Авторами [13] рассчитаны технико-экономические показатели предприятий на примере Ланковского месторождения.

При определении показателей был произведен расчет для двух типов предприятий:

1. Станция ПГУ + ТЭЦ (действующая станция).
2. Станция ПГУ + блок синтеза жидкого топлива (метанола). Срок службы предприятий по всем вариантам принимается не менее 50 лет.

Расчеты выполнены исходя из двух вариантов состава газа ПГУ, указанного в таблице 2.

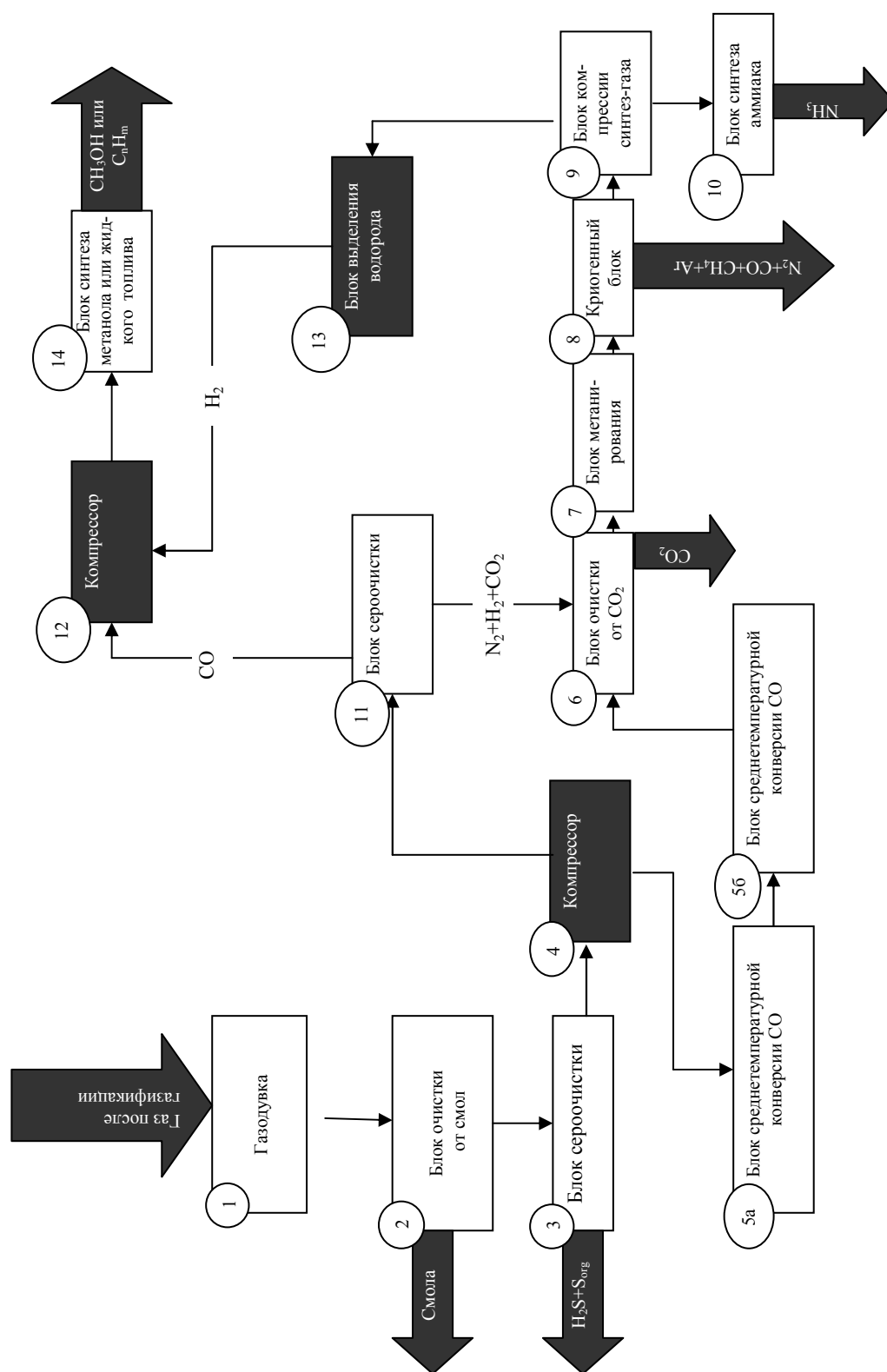


Рис. 2. Блок-схема производства аммиака, метанола и жидкого топлива из газа подземной газификации угля. (Примечание. Данные работы [13].)

**Состав газа ПГУ, принятый для расчета поверхностного комплекса
по производству синтетического жидкого топлива**

Состав газа	Дутье с концентрацией O ₂ — 21 %	Дутье с концентрацией O ₂ — 45 %
C _n H _m O ₂	0,2 %	0,2 %
CO ₂	18,9 %	22,3 %
H ₂	17,2 %	26,3 %
H ₂ S	0,4 %	0,2 %
CO	5,4 %	12,5 %
CH ₄	2,5 %	3,0 %
N ₂	54,5 %	35,5 %

Примечание. Данные работы [13].

Газ, полученный путем газификации с повышенным содержанием кислорода, используется для синтеза метанола.

Технико-экономические характеристики производства рассчитаны исходя из увеличения мощности предприятия по газу от 438 млн. м³/год до 1410 млн. м³/год для варианта Станция ПГУ + ТЭЦ и увеличения мощности предприятия по метанолу от 40 тыс. т до 120 тыс. т (438 млн. м³/год до 3590 млн. м³/год по газу) для варианта Станция ПГУ + Блок синтеза жидкого топлива (метанола).

В целом, выполненная экономическая оценка показала обоснованность инвестиций в предприятия по производству электроэнергии и жидкого топлива на основе технологии ПГУ. При этом рекомендуется рассматривать проекты строительства предприятий с максимальной мощностью, что обеспечит более высокую экономическую эффективность и более низкий срок окупаемости проекта. Как видно из расчетов, срок окупаемости промышленных предприятий «ПГУ – ТЭЦ» и «ПГУ – Блок синтеза метанола» составит не более 4 лет, при этом средняя норма рентабельности составит 30–33 % [13].

Исследователи из Украины [14], учитывая большие запасы углей Северного Донбасса, а также их расположение вблизи промышленных предприятий, особенности минерального состава, не позволяющего сжигать без предварительной обработки на ТЭС, подвергать коксованию или полукоксованию, сделали попытку всесторонне изучить свойства этих углей для переработки нетрадиционными методами. Для гидрогенизации они использовали железо-щелочной и железо-молибденовый катализаторы. Анализ показал, что 40–50 % выделившихся газов составляют метан, этан и пропан, около половины — оксиды углерода. С использованием катализаторов выход газов увеличивается в 3–5 раз, а выход наиболее легкой жидкой фракции 100–200 °С (вероятно, смеси толуола и ксилолов) повышается в 5–7 раз. Существенное различие наблюдается и в распределении общей серы в продуктах. При некаталитической гидрогенизации 38 % серы содержится в остатке, 36 % в виде сероводорода — в газовой фазе, остальная — в растворимых фракциях, в присутствии катализаторов 53–54,5 % серы найдено в остатке, остальная — в растворимых фракциях.

В целом в ходе исследования ими выявлено, что на степень превращения длиннопламенных углей Петровского месторождения Северного Донбасса при гидрогенизационном ожигении большое влияние оказывают химический состав минеральной части и дисперсность распределения пирита в массе угля. Степень превращения не менее 90 % обеспечивается отмывкой углей от солей щелочных металлов, подбором условий проведения процесса и использованием дополнительных железосодержащих катализаторов. Угли являются хорошим перспективным сырьем для получения синтетических топлив и химических продуктов.

Состояние развития глубокой химической переработки углей отдельных месторождений Республики Казахстан

Развитие глубокой химической переработки углей отдельных бассейнов и месторождений является составной частью работы по улучшению структуры топливно-энергетического баланса Казахстана.

Учитывая это, в Институте органического синтеза и углехимии НАН РК разрабатываются методы получения синтетического жидкого топлива (СЖТ) из твердого топлива, тяжелых нефтяных остатков, высоковязких нефтей с помощью оксида углерода и воды или синтез-газа. В работе [15] приведены результаты исследования гидрогенизации угля месторождения Каражыра в среде синтез-газа.

Опыты были проведены во вращающемся автоклаве объемом 0,5 л при 325–400 °С. Начальное давление синтез-газа составило 4,5–5 МПа. В качестве пастообразователя использована высоковязкая нефть месторождения Каражамбас. Результаты опытов оценены по глубине превращения органической массы угля (ОМУ) в жидкие и газообразные продукты. Изучено влияние пяти факторов на гидрогенизацию угля (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Изучаемые факторы и их уровни

Факторы	Уровни			
	1	2	3	4
X_1 — добавка к катализатору (%) красный шлам	0	1	2	3
X_2 — продолжительность, мин	0	30	60	90
X_3 — количество катализатора, %	0	2	4	6
X_4 — соотношение высоковязкая нефть/уголь	5:10	10:10	20:10	30:10
X_5 — температура, °С	325	350	375	400

Примечание. Данные работы [15].

Так как зависимость выхода жидких продуктов из угля от указанных выше факторов нелинейна, использован метод математического планирования, в основу которого положена нелинейная множественная корреляция. Переменные факторы варьировались на 4 уровнях. Факторный эксперимент проводился согласно матрице (матрица пятифакторного планирования экспериментов), где каждая строка соответствовала условиям проведения эксперимента.

В ходе исследования авторами были найдены следующие оптимальные условия гидрогенизации угля в среде синтез-газа: X_1 — 3–5 %; X_2 — 70–90 мин; X_3 — 5–6 %; X_4 — 3:1; X_5 — 375–400 °С. В условиях оптимального режима степень превращения ОМУ составила 75,2 %, при выходе жидких — 70,2 %, в том числе фракция до 200 °С — 20,1 %, 200–300 °С — 37,3 %, выше 300 °С — 12,7; газа — 17,2 % [15].

В последнее время учеными ведущих научных учреждений в области химии и химической технологии твердого топлива исследуются следующие методы направленного воздействия на ОМУ:

- восстановительная деструкция;
- деструкция под «влиянием различных химически активных реагентов (гидролитическое расщепление, сульфирование и нитрование, хлорирование и др.)»;
- окислительная деструкция;
- термическая деструкция;
- термическая деструкция в среде органических растворителей.

В настоящее время, как показывают исследования [16, 17], наиболее перспективным для угля представляется физико-химическое диспергирование (ФХД), как не меняющее агрегатное состояние исходного угольного вещества. Сущность ФХД заключается в использовании неоднородности свойств органической массы угля: эффектов набухания и адсорбционного снижения поверхностной энергии (эффект Ребиндера). Соответствующий химический реагент, проникая в уголь по трещинам, приводит к снижению прочности, а в ряде случаев к разрушению сплошности углей. Природные факторы, значительно осложняющие разработку пластов на больших глубинах при традиционной технологии, с применением ФХД, наоборот, способствуют ей. Горное давление и напряженность пород интенсифицируют процессы разрушения, что при наличии обнажений в ряде случаев исключает необходимость предварительного воздействия на пласт. При физико-химических способах добычи предусмотрено повышение температуры, отпадающее с увеличением глубины разработки.

На сегодняшний день из 80 пластов Карагандинского бассейна примерно 1/3 имеют мощность менее 0,6 м, т.е. являются забалансовыми. Разработка их при существующем уровне механизации практически невозможна. Физико-химические методы добычи решили бы эту проблему.

Научными исследованиями установлено, что наиболее выгодно гидрировать малозольные бурые, длиннопламенные и газовые угли. При этом важное условие — высокое содержание в угле витринита. Это блестящий компонент, который почти полностью переходит в жидкое состояние.

В условиях Карагандинского бассейна зависимость диспергируемости угля от содержания витринита исследовалась на образцах, взятых с различных шахт бассейна, полуправильной формы

(кубообразной и пластинчатой), механически не обработанных. Масса образцов — до 400 г. Они варьировались по петрографическому составу в зависимости от содержания витринита в угольном веществе (диапазон вариации — 35–90 % Vt). В целях интенсификации процесса диспергирования и повышения эффективности визуального наблюдения в качестве диспергирующего реагента взят 50 %-ный раствор соляной кислоты.

Карагандинский бассейн является одним из наиболее газоносных в мире. Газ, заполняя трещины и поры угольного вещества, препятствует проникновению реагента, уменьшает скорость развития трещины. Реагент, применяемый для ФХД, должен подаваться под достаточным давлением. При предварительной дегазации пласта освобожденные от газа трещины будут способствовать протеканию процесса диспергирования. Для реализации метода предложена технология добычи угля, предполагающая традиционную схему вскрытия пласта и нетрадиционную разработку блока с использованием физико-химического диспергирования [17].

Угольный пласт вскрывается стволом, по падению делится на выемочные столбы; последние — на блоки выработками, закладываемыми твердеющей закладкой. Из выемочных выработок в блок бурятся скважины и нагнетается диспергирующий реагент. По обе стороны от блока монтируются бункер-распределитель и бункер-накопитель, соединяемые трубопроводами с напорной емкостью, находящейся на поверхности, и с выдачной скважиной, пробуренной на верхнюю техническую границу пласта. Пульпа приводится в транспортабельное состояние в бункере-накопителе. Для повышения надежности транспортировки и экономии утяжеленной жидкости предусмотрен ряд технологических приемов.

Таким образом, угли Карагандинского бассейна вполне возможно добывать физико-химическим способом.

В будущем необходимость экономии ресурсов нефти, резкое удорожание стоимости ее добычи в труднодоступных районах Западного Казахстана, целесообразность использования ее в большой химии, быстрый рост потребления моторного топлива, авиакеросина и автобензина — все это определяет целесообразность расширения сырьевой базы производства жидких топлив за счет практически неисчерпаемых угольных ресурсов в нашей республике. По сути в XXI веке «угольная» нефть должна прийти к нам на смену нефти природной. Поэтому таким ведущим научно-исследовательским институтам республики, как ИОСУ, ИГД, ИПКОН НАН Республики Казахстан следует развернуть научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по разработке отечественной технологии производства жидкого синтетического топлива из угля. Надо при этом иметь в виду, что сегодня известно уже два с лишним десятка технологических процессов ожижения угля, от лабораторных до опытных мощностью в 600 т перерабатываемого угля в сутки. Во многих из них применены новые технологические решения. Прежде всего, это касается числа ступеней переработки: с 4 в процессе «И.Г.Фарбениндурии» оно сокращено до 1–2 с выходом синтетической нефти или котельного топлива и до 2–3 при выпуске товарных моторных топлив.

Прогрессивные изменения стали возможны благодаря существенному ускорению процессов расщепления органического вещества угля и присоединения к нему водорода. Помимо испытания активных катализаторов в отдельных процессах, разрабатываемых как в нашей стране, так и за рубежом, в пасту добавляются в небольших количествах органические вещества. Они инициируют распад органической массы угля либо тормозят нежелательные реакции конденсации и обуглероживания первичных продуктов распада.

Достигнуты определенные успехи в интенсификации таких процессов, как отделение золы, разделение продуктов ожижения и утилизация твердых остатков. Недостаточно эффективное фильтрование при отделении твердых компонентов заменено в ряде процессов гидроциклонами (для агрегации осаждаемых твердых частиц используют так называемые антисольвенты), а также вакуумной ректификацией с последующей газификацией вакуумного остатка, содержащего все твердые и высокомолекулярные вещества. Существенный прогресс достигнут и в создании технологического оборудования; так действуют мощные реакторы объемом 123 м³ (против 8 м³ в традиционном процессе) [18].

И все же приходится признать, что усовершенствования технологических процессов остаются частными, а в целом современная технология еще во многом подобна традиционному методу «И.Г.Фарбениндурии». Аппаратура по-прежнему сложна и дорога, что предопределяет высокие капитальные затраты. Дорогое оборудование высокого давления из легированных сталей используется неэффективно из-за малых скоростей превращения сырья — угля. Повышение производительности установок не дает еще коренного перелома в технико-экономических показателях.

Обобщая все изложенное выше нам хотелось бы отметить, что существующие тенденции в изменении цен и структуры энергоресурсов делают прогноз производства СЖТ в Казахстане все-таки достаточно оптимистичным. На наш взгляд, из-за отсутствия собственной машиностроительной базы отечественная технология гидрогенизации может развиваться по пути изучения опыта зарубежных разработок и создания совместных предприятий.

Оценка эффективности переработки природного газа и угля в ценные виды высокоэффективных и экологически чистых синтетических моторных топлив

В настоящее время природный газ применяется главным образом как экологически чистый энергоноситель при производстве тепла и электроэнергии. Доля природного газа, используемого в качестве химического сырья, не превышает 1,5 %. Принимая во внимание тот факт, что только разведанные запасы природного газа (категории А + В + С) на территории Казахстана оцениваются более чем в 1,5 трлн. м³, перспективным направлением использования ресурсов природного газа уже в ближайшие годы должна стать химическая переработка газа в высокорентабельную продукцию, в частности, в синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) [19].

Под термином СЖУ понимают практически всю продукцию углеводородного сырья, в частности, природного газа, в соединения, находящиеся в жидком состоянии при нормальных условиях (или легко сжижаемые при комнатной температуре). Это, прежде всего, оксигенаты, например, метанол, диметиловый эфир (ДМЭ), метил-третбутиловый эфир (МТБЭ); ширококипящая фракция углеводородов, например, синтетическая нефть (СН); отдельные углеводородные фракции, в частности, синтетические моторные топлива (СМТ).

В мировой практике все процессы химической конверсии природного газа в жидкие соединения объединены в одну категорию (Gas to Liquids — GTL). Перспективы развития и внедрения процессов GTL в мире обуславливаются следующими причинами [19]:

а) прогнозируемым на период между 2010 и 2020 годами максимальным уровнем добычи нефти в мире и неизбежным последующим спадом при одновременном увеличении спроса на моторные топлива;

б) ужесточением экологических требований к качеству моторных топлив;

в) необходимостью разработок отдаленных, труднодоступных месторождений природного газа, расположенных на значительном расстоянии от районов потребления, при отсутствии транспортной инфраструктуры. Внедрение крупнотоннажной технологии GTL непосредственно на месторождениях позволит газодобывающим компаниям осуществлять транспортирование огромного энергетического потенциала потребителям по более выгодной системе транспортировки жидких продуктов, например, морскими танкерами, в железнодорожных цистернах;

г) в качестве варианта разработки малодебитных и низконапорных месторождений природного газа. Строительство установки GTL небольшой мощности на таких месторождениях позволит удовлетворить потребность региона в топливе, убрав проблему дальнего и дорогостоящего завоза.

Синтетические углеводородные топлива, получаемые из природного газа по существующим в мире GTL-технологиям, характеризуются экологической чистотой, так как не содержат ароматических углеводородов, серы и азота.

Как показывает отечественный и зарубежный опыт, диверсификация и расширение основного производства на угледобывающих предприятиях за счет вертикальной интеграции может осуществляться и несколькими иными, не менее перспективными путями. Речь идет, прежде всего, о применении на угледобывающих предприятиях технологий и установок по переработке угля в особо ценные виды высокоэффективных и экологически чистых синтетических моторных топлив, таких, например, как диметиловый эфир (ДМЭ).

Применение этого высококачественного дизельного и энергетического топлива, альтернативного нефтяному, настолько перспективно, что и многие зарубежные компании и фирмы (BP, Marubeni, NKK, Air Products & Chemicals Inc.) ведут работы по промышленному освоению этого весьма привлекательного в коммерческом отношении направления. Это обусловлено тем, что ДМЭ как моторное топливо, в частности, имеет более высокое цетановое число (55–60 в отличие от 40–55 для нефтяного дизельного топлива), а при его сгорании в выхлопных газах практически отсутствуют сажа и оксиды азота.

Независимо от технологии промышленного синтеза ДМЭ, получение этого топлива проходит стадию образования метанола путем риформинга природного газа в синтез-газ (смесь водорода и окиси

углерода), на которую приходится почти две трети общих энергетических затрат на процесс. Последующие же стадии каталитического превращения синтез-газа в смесь метанола и ДМЭ, а затем их разделения требуют значительно более низких энергозатрат, но являются достаточно капиталоемкими.

Сегодня некоторые зарубежные фирмы (NKK, Air Products & Chemicals Inc.) уже имеют опытно-промышленные технологии и установки производства ДМЭ из угля в шламовых реакторах, работающих при соотношениях H_2/CO от 0,7 до 1. По данным корпорации NKK (Япония), установка по производству 2500 т/сут ДМЭ будет перерабатывать 4000 т угля в сутки. Синтез ДМЭ осуществляется при температуре 250–270°C и давлении 30–70 атм, конверсия за один цикл прохода метанола составляет 55–60 % и на выходе реактора ДМЭ равна 95–99 %. Минимальная стоимость такой установки — 365 млн. долл. США [20].

Необходимо особо отметить, что при работе дизельных двигателей на синтетическом моторном топливе выбросы вредных веществ (несгоревшие углеводороды, моноокись углерода, окислы азота, диоксид серы, сажа) в атмосферу заметно ниже, чем при использовании нефтяных дизельных топлив. А это весьма важно для крупных городов и мегаполисов.

References

- 1 Rozen B.Y. Contestants of oil and gasoline — M.: Bowels, 1985. — 112 p.
- 2 Krapchin I.P. Economic of recycling coals. — M.: Bowels, 1989. — 214 p.
- 3 Investigations in recycling coal technology in Great Britain // World of science. — 1982. — № 4. — P. 35–37.
- 4 Krichko A.A., Makariev S.V. To the question of obtaining fluid products from coal // Coal. — 1977. — № 2. — P. 44–47.
- 5 Chorkova N.N. Issues of chemical recycling of coal. Hydrogenisation // Coal. — 1992. — № 4. — P. 40–42.
- 6 Chikin A.A. Producing and using oil fuel of coal in SAR // Coal. — 1988. — № 12. — P. 50–52.
- 7 Derbyshire F., Davis A., Epstein M., Stausberry P. Temperature-staged catalytic coal liquefaction // Fuel. — 1986. — Vol. 65. — № 9. — P. 1233–1239.
- 8 Coal Liquefaction technology // Jap. Ind and Fuel. Bull. — 1986. — Vol. 14. — № 1. — P. 9–14.
- 9 Bratchenko B.F. Coal energy. — M.: Bowels, 1981. — 48 p.
- 10 Semenov L.V. About synthetic fluid fuel production development // Coal. — 1981. — № 9. — P. 20–22.
- 11 Semenov L.V., Tarazanov I.G. Coal as a technical raw material // Coal. — 1989. — № 7. — P. 13–16.
- 12 Semenov L.V., Utenkova G.N. Perspectives of synthetic fuels of coal production in USA // Coal. — 1983. — № 2. — P. 56–58.
- 13 Belov A.V., Grebenuk I.V. Perspectives of the underground gasification coal gas chemical recycling with obtaining synthetic fluid fuel // Mining. — 2009. — № 3(85). — P. 36–38.
- 14 Osipov A.M., Chernishova M.I., Gvozdenko Y.F. Petrov coal deposit coal as a raw material for obtaining synthetic fluid fuel // Ukraine Coal. — 1989. — № 5. — P. 41.
- 15 Baikenov M.I., Ermagambetov B.T. et al. Optimisation of the coal deposit of Karazhira coal hydrogenisation in the synthesis-gas environment // Complex using of mineral raw material. — 1995. — № 4. — P. 81–84.
- 16 Semenov L.V. Economical aspects of rational utilization of coal resources and protection of environment: Survey. — M.: CNIEcoal, 1982. — 34 p.
- 17 Baidildina S.B. Evaluation of possibilities of the chemico-physical dispersion of Karagandy coal deposits // Complex utilization of mineral raw material. — 1989. — № 7. — P. 3–6.
- 18 Kalechits I.V., Aslanyan G.S. Synthetic fluid fuel of coal: look into the future // EKO. — 1985. — № 8. — P. 124–130.
- 19 Shakulikova G.K. To the analysis of alternative sources of obtaining fuel // Finances of Kazakhstan. — 2005. — № 6. — P. 72–77.
- 20 Ilyusha A.V. Main directions and peculiarities of coal-energy industry technological integrations // Coal. — 2002. — № 7. — P. 35–37.

Р.С.Каренов

Көмірді сұйық отынға ұқсату мәселесі бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстарының жай-күйі және дамуы

Көмірден синтетикалық сұйық отын алу идеясының пайда болуы және оның жүзеге асуы ашылып көрсетілген. Қоңыр және тас көмірлерден сұйық отын өндіру техникасы мен технологиясының қазіргі кездегі жай-күйі қарастырылған. Көмірден синтетикалық сұйық отын алудың жаңа технологиялары мен үдерістерінің өзіндік ерекшеліктері қарастырылған. Шет елдерде көмірден синтетикалық сұйық отын алу өндірісінің дамуы және оның тиімділігі талданған. Көмірді жерасты газдандыруда бөлінетін

газдардан аммиак, метанол және сұйық отын өндіру технологиясының принципті сызбасы келтірілген. Қазақстанның жекелеген кен орындарындағы көмірлерді терең химиялық өңдеу деңгейінің сипатына көңіл бөлінген. Табиғи газ бен көмірді тиімділігі жоғары және экологиялық таза синтетикалық мотор отындарының құнды түрлеріне ұқсату тиімділігіне баға берілген.

R.S.Karenov

A condition and development of research works on a problem of processing of coal in synthetic liquid fuel

Origin and implementation of the idea of reception of synthetic liquid fuel from coal is revealed. The current state of technics and the production technology of liquid fuel from brown and black coals are revealed. Prominent features of new technologies and processes of reception synthetic liquid from coal are considered. Efficiency of development of synthetic liquid fuel manufacture on the basis of extracting coals abroad is analyzed. The circuit diagram of manufacture of ammonia, methanol and liquid fuel from gas of underground gasification of coal is suggested. Attention is paid to the condition of development of deep chemical processing of coals of separate Kazakhstani coalfields. The efficiency estimation of processing natural gas and coal into valuable kinds of highly effective and non-polluting synthetic motor fuel is given.

А.И.Николаев¹, Д.А.Олувасегун¹, А.С.Филимонов¹, Б.В.Пешнев¹,
Н.Ю.Асилова¹, А.Б.Татеева², А.А.Муратбекова²

¹Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Россия;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: t.alma_61@mail.ru)

Возможное будущее старого процесса

В статье приведен краткий обзор исследований по разложению углеводородов в электрических разрядах и высказаны предположения авторов по возможному использованию этого процесса для утилизации жидких и газообразных органических отходов химических и нефтехимических производств с целью получения широкого спектра ценных продуктов. Газы электрокрекинга могут быть использованы для синтеза бутенов, для получения углеродных нановолокон. Показано, что содержание в газе электрокрекинга ацетилена позволяет использовать такой газ для пироуплотнения углеродных материалов и получения на их основе углерод-углеродных композитов, аналогичных сибуниту. Отмечено, что свойства получаемых углерод-углеродных композитов зависят от условий проведения той или иной стадии их синтеза.

Ключевые слова: разложение углеводородов, электрический разряд, утилизация органических отходов, синтез бутенов, пироуплотнение углеродных материалов, углерод-углеродные композиты.

Процесс разложения углеводородов в электрической дуге известен давно и изучен достаточно подробно. Первые работы, выполненные в этом направлении Бертло, датируются 1877 г. [1]. В 20–70 годах XX столетия исследования крекинга углеводородов в электрических разрядах проводились практически во всех научных центрах мира. Такой интерес к процессу электрокрекинга был обусловлен тем, что основу промышленности нефтехимического синтеза составлял ацетилен, и непосредственный подвод тепла в реакционную зону при помощи электрической дуги позволял избежать технологических сложностей, связанных с теплопередачей через стенку или с применением промежуточного теплоносителя. При этом концентрация образующегося ацетилена была в 3÷5 раз выше, чем в газах окислительного пиролиза метана, а сам метод электрокрекинга был менее энергоемок и экологически безопаснее, чем «карбидный» способ получения ацетилена.

Исследования процесса были, преимущественно, связаны с:

- 1) выявлением влияния природы сырья, типа электрического разряда, также материала и формы электродов на состав и выход образующихся продуктов;
- 2) разработкой конструкций реакционных устройств;
- 3) разработкой схем подвода электропитания.

В 70–80 годах XX столетия рассматривались возможности утилизации отходов химических и нефтехимических производств разложением в электрической дуге.

Конструкции реакционных устройств, используемых при различных типах разрядов, а также схемы их возможного электропитания достаточно подробно рассмотрены в [2, 3]. Тем не менее, прежде чем перейти к возможным перспективам использования процесса электрокрекинга для переработки жидких органических отходов, представляется целесообразным дать краткий обзор результатов исследований по изучению влияния типа разряда и природы сырья на закономерности протекания процесса.

Среди типов разрядов, используемых для разложения углеводородов, наиболее часто рассматривались высоковольтный дуговой разряд (ВД), низковольтный дуговой (НД), низковольтный нестационарный разряд (НН), импульсные разряды (ИР) и низковольтные дуговые разряды с высоковольтным поджигом (НДВП).

Обобщая результаты этих исследований, можно отметить следующее:

1. При использовании высоковольтных дуговых разрядов образовывался газ, содержащий до 35÷40 % об. ацетилена, но процесс характеризовался большими энергозатратами (15,5÷16,0 кВт·ч/м³ C₂H₂, из которых на его выделение приходилось ~1,5÷2,0 кВт·ч) [3–5]. В связи с тем, что для поддержания электрической дуги необходимо значительно меньшее напряжение, чем для пробоя диэлектрической фазы, такой тип разрядов приводил к большим непроизводительным затратам электроэнергии. Кроме того, отмечалась нестабильность процесса во времени — происходило замыкание электродов выделяющейся сажей.

2. Низковольтная стационарная дуга позволяла значительно снизить напряжение, но при этом сокращалось межэлектродное расстояние. Это приводило к тому, что образующийся ацетилен не успевал эвакуироваться из реакционной зоны и разлагался. Сажеобразование при этом увеличивалось, концентрация ацетилена снижалась до 15÷16 % об., а расход электроэнергии возрастал до 58 кВт·ч/м³ C₂H₂ [4–6].

3. Использование импульсных разрядов (как высоковольтных, так и низковольтных) решало вопросы эвакуации ацетилена и сажи из межэлектродного пространства и позволяло снизить удельные энергозатраты до 10÷12 кВт·ч. Концентрация ацетилена в газе при подобной организации процесса составляла 25÷30 % об. [7–9].

4. При применении низковольтных нестационарных разрядов образовывался газ, содержащий 28÷31 % об. C₂H₂, а удельные энергозатраты составляли ~ 9,2 кВт·ч/м³ C₂H₂ [10]. Однако при таком типе разрядов резко возрастал износ электродов и промежуточных контактов, и, по мнению авторов [11], подобный метод применим только в исследовательских целях.

5. Минимальные энергозатраты (7,8÷8,3 кВт·ч/м³ C₂H₂) достигались при комбинировании высоковольтной дуги (~ 15000 V), необходимой для пробоя межэлектродного расстояния, и низковольтной дуги (400÷450 V), обеспечивающей процесс крекинга [10–12].

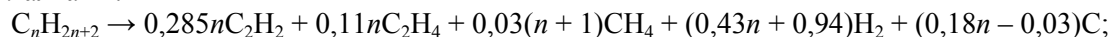
Большое внимание уделялось форме и материалу электродов. Для интенсификации процесса удаления сажи из зоны разрядов их предлагалось делать полыми (по каналу подавалось сырье); цилиндрическими и дисковыми; неподвижными и вращающимися; расположенными соосно и нет [13].

В процессе этих исследований было установлено, что диаметр электродов, а также природа материала, из которого они изготовлены, влияют на выход газа и удельные затраты электроэнергии [14].

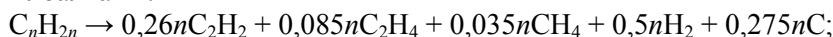
Во многих работах отмечались эрозия электродов или образование на них углеродных отложений, приводящих к срастанию электродов. И в одном, и в другом случае возникала необходимость их замены. Это обуславливало проведение исследований по предотвращению этих нежелательных явлений. В этом отношении представляет интерес работа [2], в которой показано, что при использовании графитовых электродов можно подобрать условия проведения процесса, при которых эрозия электродов будет компенсироваться образующимися на них углеродными отложениями.

В качестве сырья для электрокрекинга рассматривались алканы, алкены, нафтены, арены. В [3], на основе анализа данных о влиянии природы сырья на состав образующегося газа и выход сажи, предложены следующие формулы, позволяющие рассчитать эти показатели:

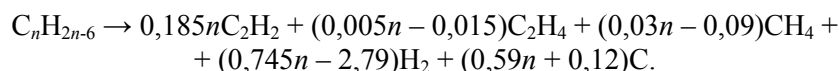
– *n*-алканы:



– алкены и циклоалканы:



– арены:



Исследования проводились не только на индивидуальных углеводородах. Показано [3, 7, 8, 14], что электрокрекингу можно подвергать нефть (также и обводненную [16]), ее фракции, жидкие продукты переработки твердых горючих ископаемых, тяжелые остатки нефтепереработки, а также гетероатомные соединения [3, 15]. Возможность разложения в электрической дуге гетероатомных соединений особенно важна, так как позволяла существенно расширить сырьевую базу нефтехимического синтеза, решая при этом экологические проблемы.

Таким образом, к середине 80-х гг. XX столетия были созданы теоретические основы процесса разложения углеводородов в электрической дуге, подтвержденные успешной работой нескольких опытно-промышленных установок [15]. Однако в это время произошла переориентация нефтехимии с ацетилена на этилен, интерес к процессу электрокрекинга угас.

Одной из причин, препятствовавших промышленной реализации процесса, были высокие энергозатраты на его проведение. Развитие современных, мембранных технологий газоразделения позволяет существенно их понизить. Простые расчеты показывают, что при окислении 1 м³ водорода можно получить ~ 6 кВт·час энергии, а если учесть, что объемное соотношение в газе электрокрекинга C₂H₂/H₂=1,5÷2,0, это может перекрыть затраты на разложение углеводородов в электрической дуге. При этом, если рассматривать процесс электрокрекинга как метод утилизации отходов, представляется возможным не только решать экологические задачи, но и получать ценные продукты. Например, в

[14, 15] показано, что при утилизации электрокрекингом жидких органических отходов могут быть получены газ для сварки или консистентные смазки.

Как уже указывалось, основным продуктом электрокрекинга рассматривался ацетилен, потребности в количестве которого значительно снизились. Сажа или сажесодержащая паста, которые также образовывались при разложении углеводородов, были побочными, и их предлагалось использовать в качестве наполнителей РТИ или при приготовлении красок [15].

Авторы предлагают новый взгляд на возможные направления использования этих продуктов.

В последние годы отмечается увеличение спроса на олефины C_3-C_4 . Одним из способов его удовлетворения является димеризация этилена. Несомненно, что газ электрокрекинга, основными компонентами которого являются ацетилен и водород, вполне может использоваться для синтеза бутенов, тем более, что научные основы этого процесса имеются [15]. Возможность получения углеводородов C_{4+} из газов электрокрекинга подтверждена предварительными исследованиями [15].

Другое направление использования газа электрокрекинга может быть связано с получением на его основе углеродных нановолокон (УНВ). Из углеводородов, в качестве сырья для их синтеза, наиболее часто рассматриваются метан, алканы C_2-C_6 , этилен, пропилен, ацетилен, метилацетилен. Для предотвращения сажеобразования при термокаталитическом разложении этих углеводородов их подают в смеси с инертным газом (чаще всего водородом). Состав этих смесей аналогичен составу газа электрокрекинга, и возможность получения на его основе УНВ показана в [15].

Высокое содержание в газе электрокрекинга ацетилена позволяет использовать такой газ для пироуплотнения углеродных материалов и получения на их основе углерод-углеродных композитов, аналогичных сибуниту. Если же подвергать пироуплотнению УНВ, то возможно получить материалы со значительной большей сорбирующей способностью, чем у сибунита.

Не менее интересным продуктом является сажесодержащая паста, образующаяся в процессе электрокрекинга.

Ранее было принято считать, что при крекинге в электрических разрядах образуются только газообразные углеводороды и углерод. Поэтому пасту рассматривали как сажу, с адсорбированным на ее поверхности исходным, жидким сырьем.

Однако на примере *n*-октана показано, что, наряду с реакциями крекинга, в электрической дуге протекают процессы циклизации, ароматизации и уплотнения сырья. Эти процессы существенно влияют на характеристики разлагаемого сырья. В таблице приведены характеристики исходной дизельной фракции и фильтратов (смеси исходного сырья и образовавшихся жидких продуктов после отделения сажесодержащей пасты) в процессе электрокрекинга.

Т а б л и ц а

Физико-химические характеристики сырья и жидких продуктов электрокрекинга

Показатель	Дизельная фракция	Фильтраты, при выходе газа, л/л сырья			
		34	68	100	133
Температура перегонки, °С:					
– начало кипения	148,3	152,6	158,0	165,8	172,1
– 10 % отгона	179,2	183,9	188,9	192,6	198,2
– 50 % отгона	231,3	235,5	240,4	247,4	254,4
– 90 % отгона	320,8	325,6	329,5	330,5	333,4
Показатель преломления, n_d^{20}	1,4667	1,4672	1,4678	1,4685	1,4691
Плотность, г/см ³	0,8115	0,8150	0,8196	0,8233	0,8280

Образующиеся высокомолекулярные соединения адсорбируются на саже, образуя пасту, что подтверждено результатами масс-спектрометрии ее экстракта. Композиция высокомолекулярных ароматических соединений и сажи позволяет использовать ее для получения высокоэффективных сорбентов. Последовательной термообработкой и окислительной активацией такой композиции может быть получен углерод-углеродный материал с адсорбционной поверхностью до 800 м²/г. Обобщая изложенное выше, можно заключить, что имеются реальные предпосылки для утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга с получением ценных продуктов. Принципиальная схема использования продуктов электрокрекинга показана на рисунке.

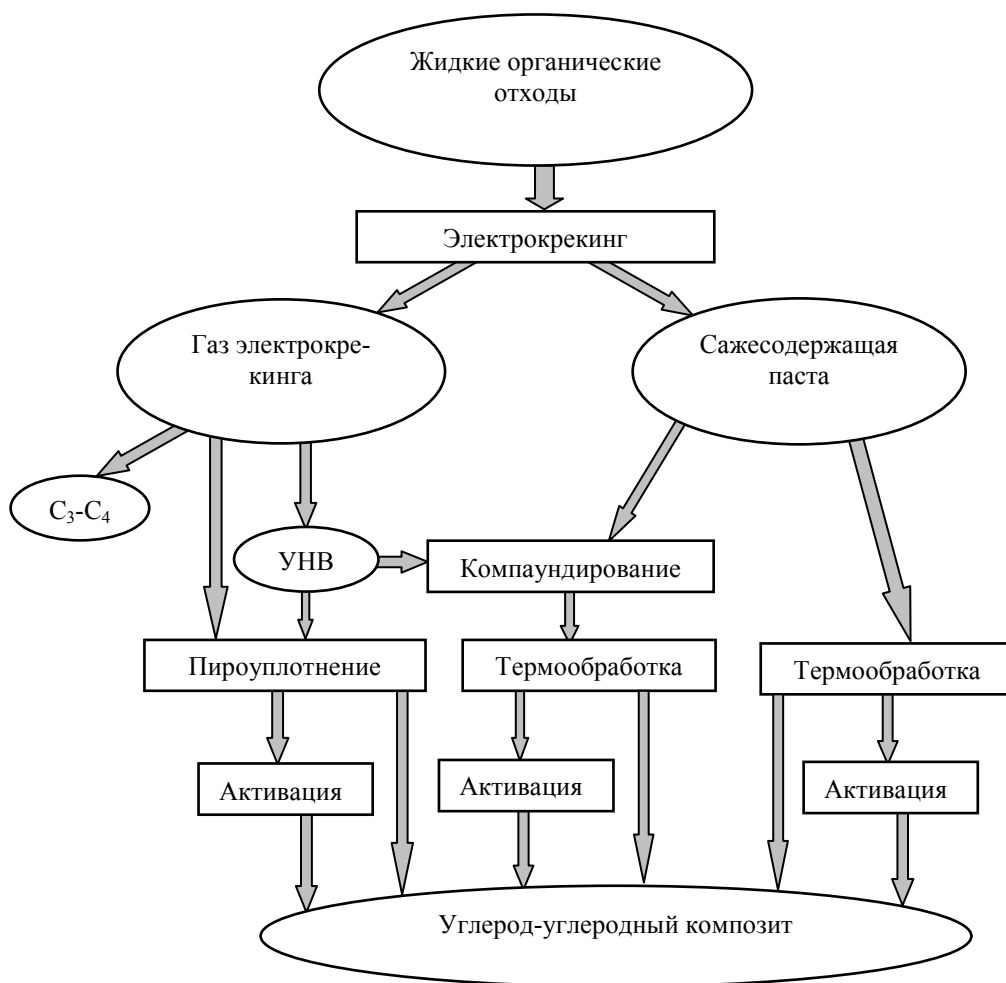


Рисунок. Блок-схема процесса утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга и последующим использованием продуктов

На схеме обозначены только основные направления использования продуктов, образующихся при электрокрекинге. В нее можно также добавить получение на основе сажесодержащей пасты кокса; выделение из пасты адсорбированных высокомолекулярных соединений; пироуплотнение сажи (оставшейся после выделения высокомолекулярных соединений) газом электрокрекинга или ее компаундирование с пастой и последующую термообработку смеси и др.

Следует добавить, что свойства получаемых углерод-углеродных композитов будут зависеть от условий проведения той или иной стадии их синтеза.

References

- 1 Contardi A. Acetylene from heavy hydrocarbons // *Giorn. Chim. ind. Applicata*. — 1925. — № 6. — P. 195–201.
- 2 Popov S.N. The acetylene obtaining from petroleum // *Petroleum*. — 1937. — № 12. — P. 18–19.
- 3 Schmellenmeier H. Umsetzungen von Erdöl beziehungsweise seinen Fraktionen in elektrischen Entladungen // *Chemical technology*. — 1963. — Vol. 15. — № 11. — P. 659–662.
- 4 Fester D.A. Versuche über die Spaltung flüssiger kohlenwasserstoffe in Lichtbogen // *Erdöl und Kohle*. — 1957. — № 12. — P. 840–842.
- 5 Schmidt A., Schmidt H., Hubald B. Über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch elektrische Lichtbogen // *Erdöl und Kohle*. — 1963. — № 6. — P. 693–697.
- 6 Babcock J.A. Design engineering of an arc acetylene plant // *Chem. Eng. Progr.* — 1975. — № 3. — P. 90–94.
- 7 Magomedov R.N., Polushina O.V. et al. Acetylene oligomerisation of electrocracking gas on nickel catalysts // XIII International scientific-technical conference «Scientific capacious chemical technology 2010». — Ivanovo, 2010. — P. 145–148.
- 8 Li Q.H., Yan, G., Zhang, Z., Liu. Effect of hydrocarbon precursor on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition // *Carbon*. — 2004. — Vol. 42. — P. 829–834.

- 9 *P. Chen, H.-B.Zhang et al.* Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on A Ni-MgO Catalyst // Carbon. — 1997. — Vol. 35. — P. 1495–1501.
- 10 *Fonseca A., Hernadi K. et al.* Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. — 1998. — Vol. 67. — P. 11–22.
- 11 *Hafner J.H., Bronikowski M.J. et al.* Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles // Chem. Phys. Lett. — 1998. — Vol. 296. — P. 195–201.
- 12 *Hiraoka T., Kawakubo T. et al.* Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports // Chem. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 383. — p. 679–684.
- 13 *Liu B.S., Lyu S.C. et al.* Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst // Chem. Phys. Lett. — 2004. — Vol. 383. — P. 104–109.
- 14 *Ismail Ali S., Peshnev B.V., Nicolaev A.I.* The obtaining carbonic nanofibre from electrocracking gas on ironoxygen catalysts // SFCh. — 2009. — № 1. — P. 42–45.
- 15 *Abu D.O., Nicolaev A.I., Peshnev B.V.* The obtaining carbon-carbonic composite materials from electrocracking paste of organic raw materials // Scientific capacious chemical technology 2010: XIII International scientific-technical conference. — Ivanovo, 2010. — P. 128–131.

А.И.Николаев, Д.А.Олувасегун, А.С.Филимонов,
Б.В.Пешнев, Н.Ю.Асилова, А.Б.Татеева, А.А.Мұратбекова

Ескі процестің болашақтағы мүмкіндігі

Мақалада электрлі разрядтарда көмірсутектердің ыдырауы жайында қысқаша мәліметтер берілген. Авторлардың болжамы бойынша, осы процесті химиялық және мұнай-химиялық өндірістердің сұйық және газ тәріздес қалдықтарынан құнды өнімдер алу барысында қолданылу мүмкіндігі көрсетілген. Электрокрекинг газдарын бутендерді синтездеуде және көміртекті наноталшықтарды алу үшін қолдануға болады. Электрокрекинг газдарындағы ацетиленді көміртекті материалдарды пиротығыздау үшін және оның негізіндегі сибунит тәріздес көміртек-көміртекті композиттерді алу барысында пайдаланылады. Алынатын көміртек-көміртекті композиттердің қасиеттері синтезді жүргізу шарттарына байланысты болады.

A.I.Nikolaev, D.A.Oluvasegun, A.S.Filimonov,
B.V.Peshnev, N.Yu.Assilova, A.B.Tateeva, A.A.Muratbekova

The possible future of the old process

This article is a brief review of investigations on hydrocarbon decomposition in electrical discharge. The authors' assumption about possible usage of this process in utilization of liquid and gaseous organic waste of chemical and petrochemical production for obtaining wide range of valuable products are suggested. Electrocracking gases can be used in buthens synthesis and for obtaining carbon nanofibres. The acetylene which is contented in electrocracking gas allows to use such gas in pyrocompaction of carbon materials and to obtain carbon-carbonic composites similar to sibunite. The properties of obtained carbon-carbonic composites depend on conditions of a certain stage of synthesis.

И.А.Пустолайкина, М.И.Байкенов, Е.В.Кочегина,
З.С.Халикова, З.Б.Әбсәт, Ә.Б.Кәрімова

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: karimova_Ab@mail.ru)

Мұнайлы асфальтендердің құрылысын және тотықсыздандыру қабілетін квантты-химиялық зерттеу

Мақалада Gaussian-2003 квантты-химиялық пакетке кіретін AM1 жартылай эмпирикалық жуықтау шеңберінде мұнай асфальтендерінің молекулалары мен радикалдарының есептеулері жүргізілген. Есептелген құрылыстарының геометриялық конфигурациясы анықталған. Бөлшектердің көрінісі GaussView графикалық шеңберінде жасалынған. Мұнайлы асфальтен молекуласының және оның радикалының шекара орбитальдарының талдау нәтижелері келтірілген. Есеп барысында құрылымдардың энергетикалық параметрлері бағаланған. Шайырлы-асфальтенді заттардың балқымасындағы атомдық сутегінің түзілу мүмкіндігі және ықтималды механизмі көрсетілген.

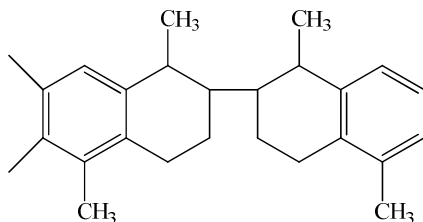
Кілтті сөздер: Gaussian-2003, мұнай асфальтендер, энергетикалық параметрлер, AM1 жартылай эмпирикалық жуықтау.

Кендерді тотықсыздандыру мақсатында өнеркәсіптік тәжірибеде тек қана қатты және газ тәрізді тотықсыздандырғыштар қолданылады. Оларды қолдану кезінде бірқатар кемшіліктер орын алады. Мысалы, күйдіру өнеркәсіптік процестерінде тотықсыздандырғыш ретінде қолданылатын көмір мен кокс пештен тотықсыздандырғыштың жоғары мөлшерінің шығарылуымен, кеннің біркелкі емес тотықсыздануымен және тотықсыздандырғыштың үлкен шығынымен сипатталады [1]. Газ тәрізді тотықсыздандырғыштарды қолдану кезінде келесі кемшіліктер байқалады: кенмен аз уақытта түйісуі, жіктелмеген руданың төмен газ өткізгіштігі, кен қабатына газды беру күрделілігі [2].

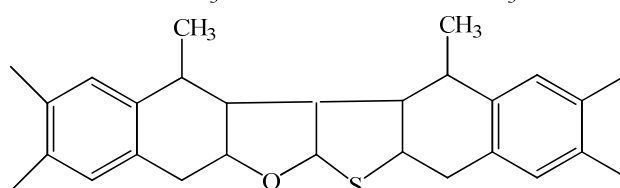
Сұйық көмірсутектер жоғары тотықсыздандырғыш қабілетіне ие, сондықтан кен материалдарын металлургиялық өндеуге термиялық дайындау процесінде қолданылуы мүмкін [3]. Экспериментті түрде құрамында жоғары мөлшерде шайыр-асфальтенді заттар болатын мұнайлар жоғары тотықсыздандырғыш қабілетіне ие екендігі көрсетілген. Шайыр-асфальтенді заттардың молекулалары нафтенді бөліктің болуымен сипатталады, олар белсенді сутектің түзілуімен оңай дегидрленеді. Түзілетін атомдық сутегі кейіннен белсенді тотықсыздандырғыш рөлін атқарады.

Әдебиетте шайыр-асфальтенді заттардың тотықсыздандырғыш қабілеттерін теориялық тұрғыда түсіндіретін мәлімет табылмады. Бұл жұмыстың мақсаты мұнай асфальтендерінің құрылымын және тотықсыздандырғыш қабілеттің теориялық дәлелдеулерін кванттық химия әдістерімен зерттеу болып табылады.

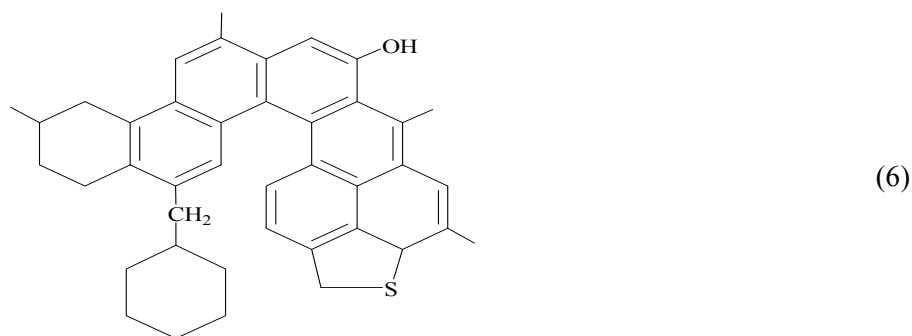
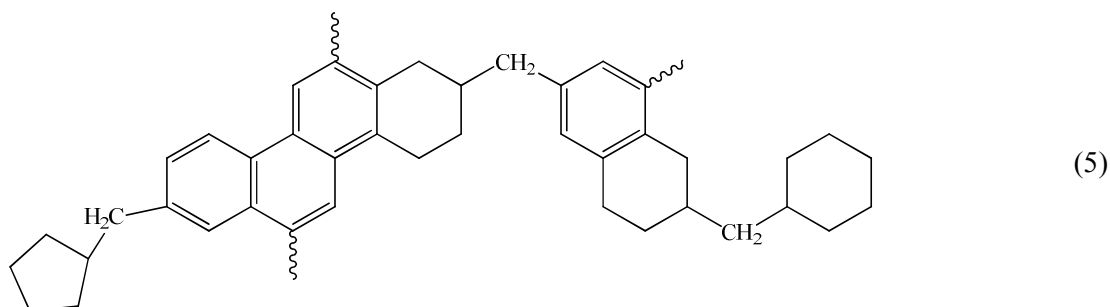
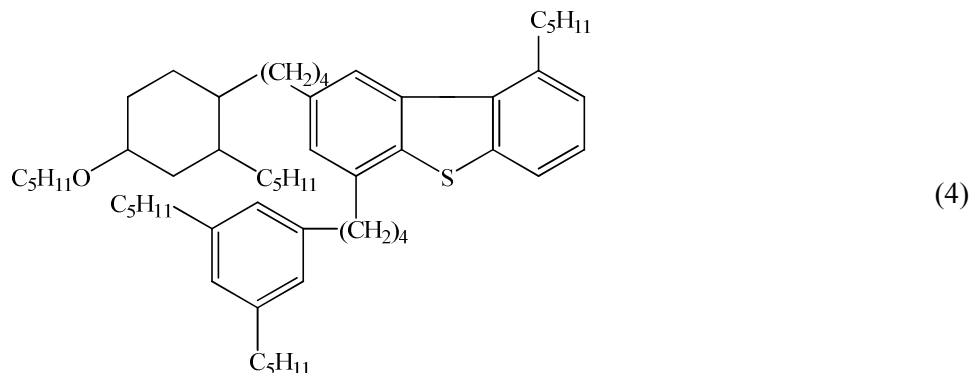
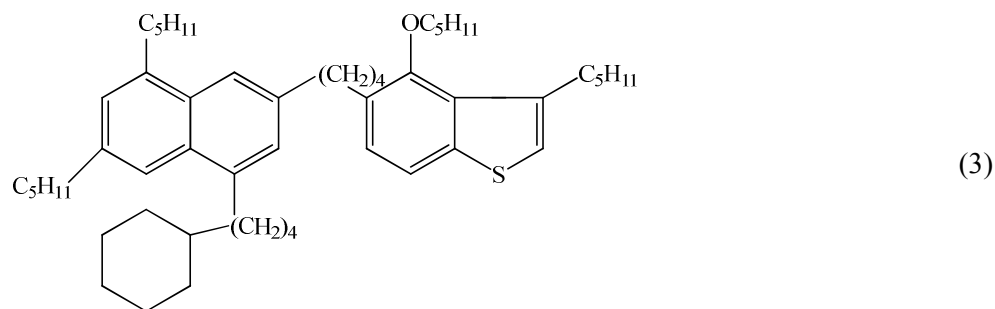
Шайырлы-асфальтенді заттардың химиялық құрылысының күрделілігі және әр түрлілігі ортақ шамалы мұнай өнімдерінде болатын құрылымдық бірліктердің құрылысы бойынша біртұтас көзқарастардың пайда болуын қиындатады. Бірақ экспериментті мәліметтер мен теориялық тұжырымдардың көрнекілік қажеттілігі шайырлар және асфальтен молекулаларының гипотезалық үлгілерін құрастыру қажеттілігін талап етеді. Мысалы, С.Р.Сергиенко [4], У.В.Поконова [5] молекулалық салмақ, элементтік талдау және құрылым-топтық сипаттамаларға негізделі отырып, шайырлар және асфальтендер молекулаларының келесі үлгілерін ұсынды:



(1)



(2)



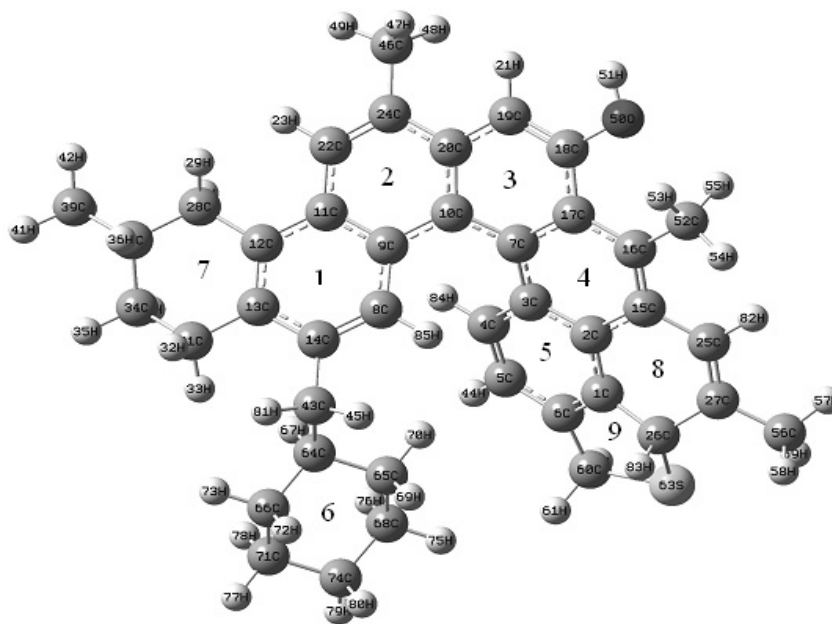
Мұнайлы асфальтендердің құрамында болатын ароматты орынбасушылар, алициклді сақиналардан тұратын жазық құрылымдық бірліктер түрінде келтірілген. Бұл құрылымдық бірліктерді ароматты көміртек атомдарымен құралған жазықтықтар бір-біріне 0,35–0,37 мкм, ал алифатты тізбектер бір-бірімен 0,55–0,60 мкм жақындағанда бөлшектерге байланыстырады [5].

Біз бастапқы тотықсыздандырғыш агенттің үлгісі ретінде гудронның ауыр бөлігінің органикалық негізін құрайтын мұнайлы асфальтенді (6) пайдаландық. Мұнайлы асфальтен молекуласының электрондық құрылымын анықтау үшін Gaussian-2003 квантты-химиялық пакетке кіретін AM1 RHF жартылай эмпирикалық жуықтау шеңберінде бөлшектің барлық геометриялық параметрлерін толық ықшамдау арқылы квантты-химиялық есептеулер орындалды [6]. AM1 жартылай эмпирикалық әдісін таңдау себебі, мұнайлы асфальтен молекуласы 85 атомнан тұрады, оның ішіндегі 43 атомдар ауыр болып келеді және осы бөлшек үшін валенттік базис 109 АО құралған. Яғни, есепті құрылымның өлшемі үлкен және оны есептеу үшін машина уақытының шығыны айтарлықтай болады. Квантты-химиялық есептеудің жартылай эмпирикалық әдістерінің ішінде AM1 жартылай эмпирикалық әдіс өте дәл болып табылады, электрондық құрылымды есептеуде, геометрияны ықшамдауда, периодты жүйенің 1 және 2 топтарының негізгі шағын топтарының элементтері болатын органикалық молекулалардың

толық энергия және түзілу жылуын есептеу үшін қолданылады. Сонымен қатар аталған әдіс есептеу уақытын қысқартып, зерттелетін құрылымның дұрыс энергетикалық және геометриялық параметрлерін алуға мүмкіндік береді.

Геометрияны ықшамдаудың нәтижесінде, 1-ші суретте көрсетілгендей, мұнайлы асфальтен молекулаласының құрылымы алынған. Есепті құрылымдардың бейнесі GaussView графикалық қабығында орындалған.

Атомдардың нөмірлері жартылай эмпирикалық есептеулер үшін үлгісіне сәйкес есептеулердің нәтижелерін талқылау ыңғайлы болу үшін мұнайлы асфальтен молекуласының ішкі циклдері 1–9 дейін нөмірленген.



1-сурет. Мұнайлы асфальтеннің кеңістік кескіні

Асфальтеннің кеңістіктің кескіні полиароматты (1–5, 8), циклді (6, 7) және гетероциклді (9) сақиналардан тұрады. Циклдер (1–5) — бензин сақиналарынан, 8-ші цикл алты мүшелі ароматты сақина толық қалыптаспаған құрылымнан тұрады.

Берілген суреттен көрініп тұрғандай, есепті құрылым жазықты емес, молекуланың оң және сол бөліктері бір-біріне қарай $\sim 45\text{--}50^\circ$ бұрышпен орайтынын көруге болады. Осы эффекттің орын алуы Н84 және Н85 сақиналы сутегі атомдарының кеңістік қиыншылықтарымен туындаған, оларды орналастыру үшін 1 және 5 сақиналардың әр түрлі жазықтықта тарқату қажет. Мұнайлы асфальтен молекуласының бұралуына, бір жағынан, негізгі құрылымнан кеңістік шеттетілген жазықты емес циклогексанның (6) көлемді сақинасы, екіншіден, 4-ші және 8-ші сақиналардағы метил орынбасушылар өз үлесін қосады.

Гетероциклдің (9) ортогональді жазықтығындағы Н83 сутегі атомының орналастырылуы өзіне назар аударады. Сутегі атомының осылай орналасуын полисақиналы құрылымның түзілу салдарынан кеңістікті қиыншылықтардың туындауымен түсіндіруге болады, нәтижесінде Н83 сутегі атомы сақиналардың жазықтығынан ығыстырылады. Н83 сутегі атомының ерекше бағыты кеңістікті қиыншылықтар туғызады, бұл жүйенің энергетикалық параметрлерінің өсуіне және құрылымның тұрақсыздануына әкеледі деп болжауға болады. Мүмкін, С26 орнында Н83 сутегі атомының бөлінуі энергиялық тиімді процесс болады.

Сонымен қатар асфальтен молекуласының электрондық құрылымындағы Н82 және Н62 сутегі атомдарына назар аударуға болады, бұл сутегі атомдарының бөлінуі сәйкесінше циклде π -байланысының делокализациясына және түзілетін радикалдың тұрақтануына әкелуі мүмкін.

Химиялық байланыстың гомолиттік үзілуінің нәтижесінде сутегі атомының түзілу мүмкіндігін бағалау үшін әр түрлі орындардан сутегі атомының үзілуі кезінде түзілетін асфальтен радикалдарының энергетикалық параметрлерінің есептеулері жүргізілген:

- радикал 1: C26 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 2: O50 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 3: C60 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 4: C4 орнынан сутегінің үзілуі;
- радикал 5: C43 орнынан сутегінің үзілуі.

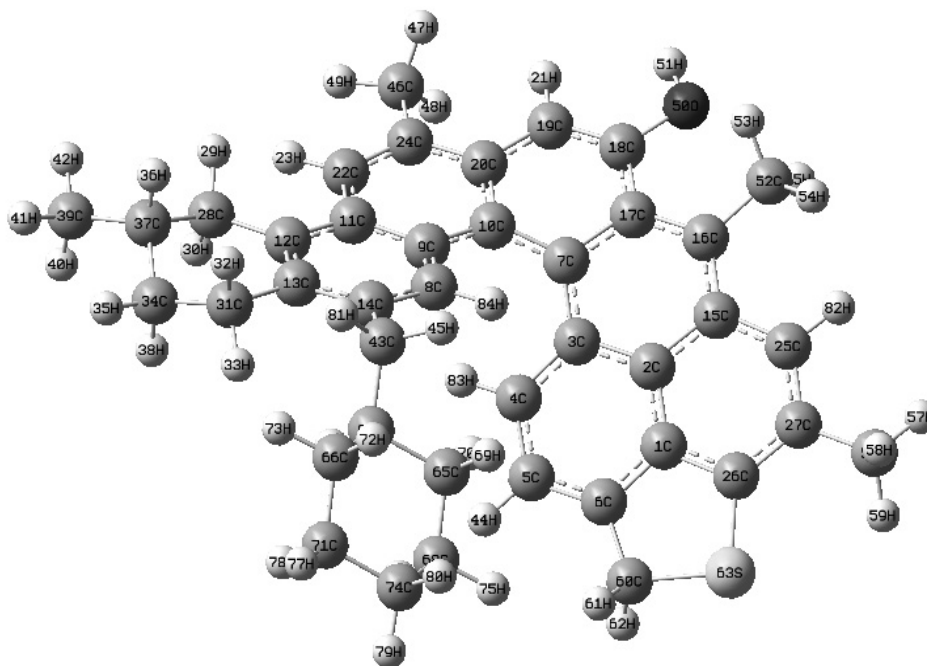
Асфальтен радикалдарының есептеулері Gaussian-2003 бағдарламасының UHF AM1 әдісімен орындалды. Геометрияны ықшамдау нәтижесінде алынған мұнайлы асфальтен молекуласының және радикалдарының толық энергиялары төмендегі кестеде келтірілген.

К е с т е

Мұнайлы асфальтен молекуласы мен радикалдарының толық энергиялары

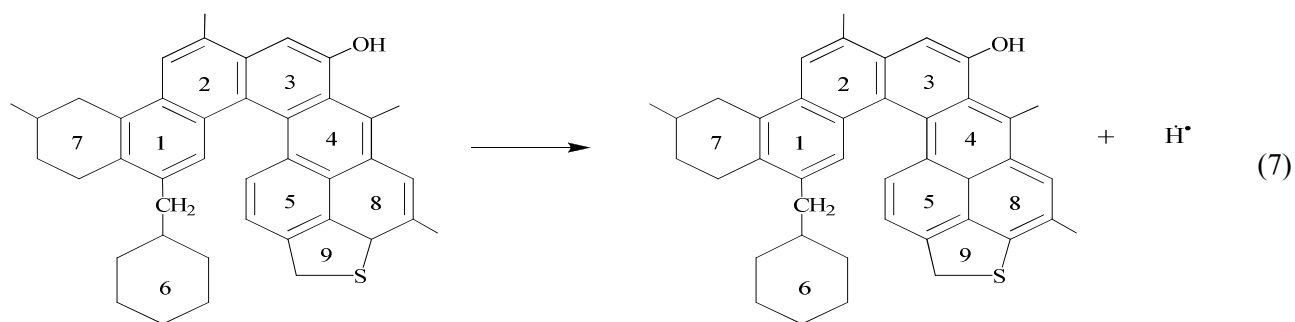
Бөлшек	E_{total} , ккал/моль	Есептеу әдісі
Молекула	8,3938	RHF AM1
Радикал 1	-10,4035	UHF AM1
Радикал 2	14,2780	UHF AM1
Радикал 3	8,6763	UHF AM1
Радикал 4	43,2935	UHF AM1
Радикал 5	16,8048	UHF AM1

Кестеде көрсетілген мәліметтерден көрініп тұрғандай, C26 орнынан сутек атомын бөліп алу кезінде жүйе энергиясының тұрақтануы байқалады, ол бастапқы мұнайлы асфальтен молекуласымен салыстырғанда түзілетін радикал үшін төмендеу келеді. 2-ші суретте мұнайлы асфальтен радикалының 1-кеңістік кескіні көрсетілген.

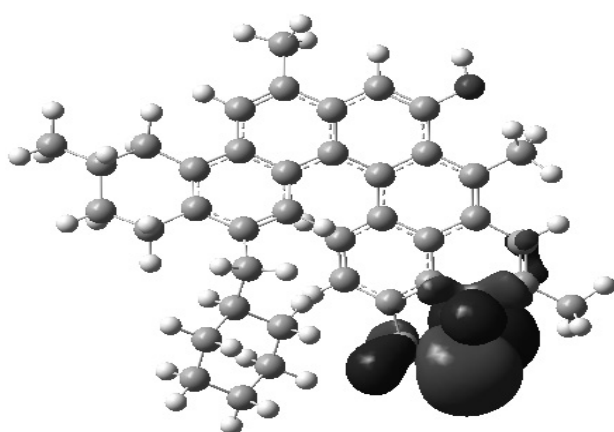


2-сурет. Мұнайлы асфальтен радикалының 1-кеңістік кескіні

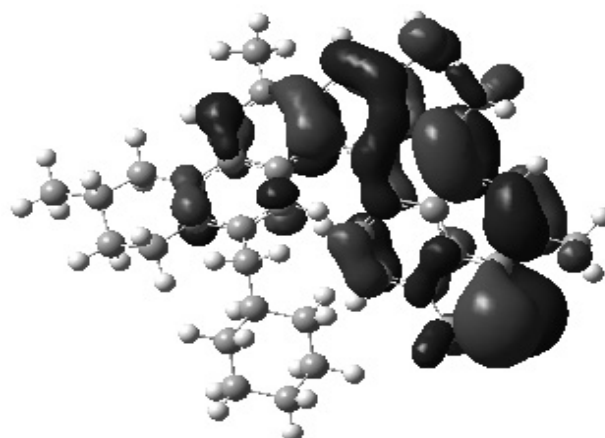
Түзілетін мұнайлы асфальтен радикалының 1 (2-сур.) геометриясын талдау кезінде C26 орнынан сутегі атомының үзілуі нәтижесінде алты мүшелі 8-ші цикл ароматты болып, түзілетін радикалдың күшті тұрақтануын түсіндіреді:



1-ші радикалдағы ароматты жүйенің түзілуі асфальтен молекуласы және 1-ші радикалдың (3-сур.) шекті орбитальдардың талдауымен дәлелденгенін атап өту керек.

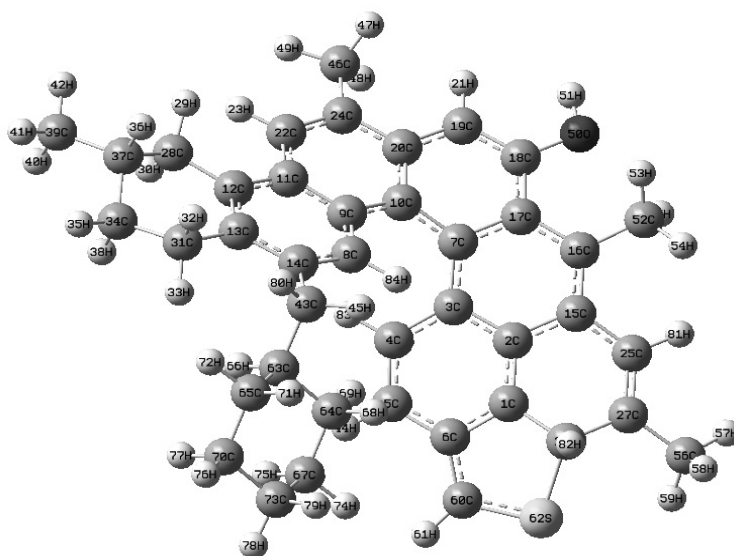


Асфальтен молекуласы



Асфальтен радикалы 1

3-сурет. Жоғарғы бос емес молекулалық орбитальдің (ЖБМО) пиктограммасы

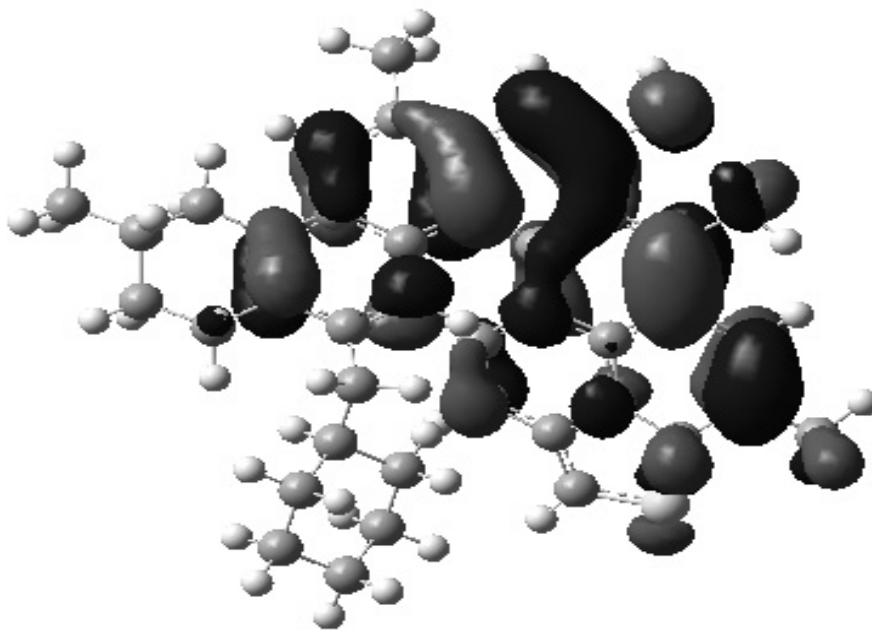


4-сурет. Мұнайлы асфальтен радикалының 3-кеңістік кескіні

Суреттен көрініп тұрғандай, асфальтен молекуласындағы ЖБМО алты мүшелі 6-шы цикл және 9-шы гетероцикл облысы бойынша локализацияланған сыртқы электрондарымен π -молекулалық орбиталь болып табылады. 1-ші радикалдағы ЖБМО π -сипатты, бірақ оның локализациясы бензолды сақиналардан (1–5, 8) және 9-шы гетероциклден құралатын, барлық ароматты жүйеге таралады. С60

(радикал 3) орнынан сутегі атомының үзілуі кезінде жүйенің энергиясы өзгермейді. 4-суретте мұнайлы асфальтен радикалының 3-кеңістік кескіні келтірілген.

Түзілетін радикалдың (3) геометриясын талдауы және мұнайлы асфальтеннің молекуласы мен радикалының ЖБМО салыстыру кезінде барлық есепті құрылымның ароматты жүйесі бойынша π -байланысының делокализациясын көрсетеді. Радикалдың 3 жағдайында 9-шы гетероцикліндегі күкірт атомының жұпталмаған электрондарының бес мүшелі сақинаның электрондық жүйесі бойынша делокализациясын атап өтуге болады. Осы эффект радикалдың 1 жағдайында байқалмайды, себебі күкірттің жұпталмаған электрондары көбіне гетероатомның төңіректерінде дислокацияланған.



5-сурет. Радикалдың 3 жоғарғы бос емес молекулалық орбитальдің пиктограммасы

Мұнайлы асфальтен радикалының дегидрлеу процесінің нәтижесінде түзілетін кеңістік кескіндер мен энергетикалық сипаттамаларды талдау кезінде мұнайлы асфальтен балқымасында атомдық сутегінің түзілуі жұптаспаған электрон көрші π -байланысы бойынша делокализациялануына мүмкіндік алатын молекуланың орнындарында сутекпен байланысы бойынша үзілуі жүреді (5-сур.). Осы процестің нәтижесі болып циклде энергия тұрғысынан тұрақтылау және тиімді ароматты жүйенің түзілуі мен барлық есепті құрылымдардың ароматты жүйесі бойынша π -байланысының делокализациясы табылады.

Корытындылай келе, жүргізілген квантты-химиялық есептеулер шайыр-асфальтенді заттардың балқымасында сутек атомының түзілуінің ықтималды механизмін және мүмкіндігін көрсетті, бұл мұнайлы асфальтендердің тотықсыздандырғыш қабілетінің теориялық дәлелдеуі болып табылады.

References

- 1 Karelin V.G., Petrov L.A. et al. Lisakovsci metall solid material of restore. — Karaganda, 1983. — P. 11–13.
- 2 Karamzin V.I. Enrichment of ore of the ferrous metales. — M.: Depths, 1982. — 215 p.
- 3 Kochegina E.V. Improving the technology of thermochemical preparation of brown-stone concentrates for metallurgical alteration: Abstrackt of the cand. of chem. sciences thesis. — Karaganda, 2010. — 16 p.
- 4 Sergienko S.P. High molecular join to oils. — M.: Gostoptexizdat, 1959. — 410 p.
- 5 Pokonova U.V. Chemistry high molecular join to oils. — L., 1980. — 172 p.
- 6 Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03, Revision A.1. — Gaussian Inc., Pittsburgh PA. — 2003.

И.А.Пустолайкина, М.И.Байкенов, Е.В.Кочегина,
З.С.Халикова, З.Б.Абсат, А.Б.Каримова

**Квантово-химическое исследование строения
и восстанавливающей способности нефтяных асфальтенов**

В работе в рамках полуэмпирического приближения AM1, входящего в квантово-химический пакет Gaussian-2003, выполнены расчеты молекулы и радикалов нефтяного асфальтена. Определена геометрическая конфигурация расчетных структур. Визуализация частиц выполнена в графической оболочке GaussView. Выполнен анализ граничных орбиталей молекулы нефтяного асфальтена и его радикала. Оценены энергетические параметры расчетных структур. Показаны возможность и вероятный механизм образования атомарного водорода в расплаве смолисто-асфальтеновых веществ.

I.A.Pustolaykina, M.I.Baikenov, E.V.Kochegina,
Z.S.Halikova, Z.B.Absat, A.B.Karimova

**Quantum-chemical study of petroleum asphaltene structure
and regenerative ability**

The author of the paper has calculated the petroleum asphaltene molecules and radicals within the framework of semiempirical approximation AM1, included in the quantum-chemical package Gaussian-2003. The geometric configuration of the calculated structures has been defined. Visualization of the particles was carried out in the graphical shell GaussView. The boundary orbitals of the petroleum asphaltene molecule and its radicals have been analyzed. The energy parameters of the calculated structures have been evaluated. The possibility and the probable mechanism of atomic hydrogen formation in the melt of resin-asphaltene substances have been shown.

М.И.Байкенов, А.А.Мұратбекова, А.Б.Татеева,
З.Б.Әбсәт, Ә.Б.Кәрімова, С.К.Алдабергенова

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: Murzabek_b@mail.ru)

Псевдогомогенді катализдік қоспаның қатысындағы біріншілік таскөмірлі шайырдың кавитациялық-каталитикалық өңдеуін тиімділеу

Мақалада «Сарыарқа-Спецкокс» ЖШС фенолсыздандырылған таскөмір шайырдың ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ және $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) псевдогомогенді каталитикалық қоспалар қатысында каталитикалық-кавитациялық өңдеудің оңтайлы шарттары анықталған. Каталитикалық қоспалар қатысында ауыр көмірсутектік шикізаттың каталитикалық-кавитациялық өңдеуі жанғыш-майлағыш заттар мен химиялық өнімдердің өндірісіне бағытталған. Статистикалық көпфакторлы тәуелділіктерді сипаттау үшін Протодьяконов-Малышев көпфакторлы теңдеуі қолданылды. Үрдістің аяқталуы (270°C) фракциясының шығымымен бағаланды.

Кілтті сөздер: таскөмірлі шайыр, кавитациялық-каталитикалық өңдеу, эмульсия тамшылары, шайыр.

Таскөмірлі шайыр (ТШ) негізінен конденсирленген ароматты көмірсутектерден тұрады және қиын өңделетін көмірсутекті шикізатқа жатады. Өнеркәсіпте шайырды алдымен сусыздандырады және жеке фракцияларға бөледі. Таскөмірлі шайырдан жеке заттарды алу үшін (бензол, нафталин, фенолдар, пиридинді негіздер және т.б.) сілтілі, қышқылды экстракция, кристаллизация, жылу мен реагенттердің өте көп мөлшерін қажет ететін және құнды өнімдердің жоғалуымен жүретін гидротазалау сияқты әр түрлі әдістер қолданылады. ТШ-ды жанғыш-майлағыш материалдарға және химиялық заттарға дейін өңдеудің тиімді технологиялық әдістерін іздестіру және жасау бүгінгі таңдағы тәжірибелік маңызы зор өзекті мәселелердің бірі болып саналады [1, 2].

Қазіргі кезде жанғыш-майлағыш материалдардың сапасына қойылатын талаптардың күшеюіне және органикалық синтез үшін қажет шикізатқа сұраныстың артуына байланысты коксты-химиялық шикізатты өңдеу процестерін жақсарту бойынша көптеген зерттеулер мен тәжірибелік жұмыстар жүргізілуде.

Зерттеу объектісі ретінде «Сарыарқа-Спецкокс» ЖШС өндіріс орнында Шұбаркөл қазбалы көмірінен жартылай кокстеу барысында алынатын, сусыздандырылмаған шикі таскөмірлі шайыр алынды. Біріншілік ТШ-дың физика-химиялық және техникалық сипаттамалары [3, 4] жұмыстарда келтірілген.

Бұл мақалада біріншілік таскөмірлі шайырды өңдеудің дәстүрлі емес (роторлы-пульсациялы кавитация) әдістерін іздестіру, бағалау және оның физика-химиялық әдістерін зерттеу жұмыстары қарастырылған.

Катализді-кавитациялық өңдеу (ККӨ) үшін фенол мен негіздер экстракциялық әдіспен алдын ала тазартылған біріншілік ТШ қолданылды. Псевдогомогенді катализді қоспа (ПГКК) ретінде $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1–5 % мөлшерінде алынды.

Сұйық орталарда жүретін гомогенді және гетерогенді процестердің зерттеуін көпфакторлы тәжірибелерді жоспарлау арқылы іске асыруға болады. Бұл жұмыста таскөмірлі шайырды ККӨ әдісімен псевдогомогенді каталитикалық қоспа қатысында өңдеудің тиімді әдістерін анықтау үшін Протодьяконов-Малышевтың көпфакторлы экспериментті жоспарлау әдісі қолданылды [5, 6]. Бұл әдістің негізі ретінде сызықты емес бірнеше реттік корреляция алынған. (p)-факторларының деңгейі берілген жоспарлаудың негізінде көпфакторлы матрицасы жасалды. Жоспар бойынша барлық тәжірибені жүргізу барысында матрицаның құрылымы $n = p^2$ тең болатындай етіп алынады, мұндағы n — тәжірибе саны; p — деңгей саны.

Факторлар деңгейі кеңістік аймағын анықтайды. Шайырдың кавитациялық толық өңделуінің критерийі ретінде төмен қайнайтын (270°C) фракцияның шығыны алынады. Бұл критерий тәуелді шама болып табылады (Y_1 функциясы — т.қ. фракцияның шығыны — 270°C темір сульфатының қатысында; Y_2 — т.қ. фракцияның шығыны — 270°C никель сульфатының қатысында).

Зерттелетін факторлардың деңгейлері мен ауытқу интервалдары 1-кестеде келтірілген.

Зерттелетін факторлардың деңгейлері

Фактор	Деңгей				
	1	2	3	4	5
X_1 — температура, °C	30	40	50	60	70
X_2 — шайырға қосылатын судың мөлшері, %	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0
X_3 — эмульсия тамшыларының радиусы, мкм	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
X_4 — қосылатын катализатордың мөлшері $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
X_5 — шайырды кавитациялық өндеудің ұзақтығы, мин	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0

Біріншілік таскөмірлі шайырдан алынатын төмен қайнайтын фракциясының (270 °C) тәжірибелік шығынының мәліметтері бойынша жоспар-матрицаға сәйкес таңдау жүргізілді (2-кесте).

Біріншілік ТШ–ды ККӨ бойынша тәжірибелердің нәтижелері мен жоспары

№	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$Y_1, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$Y_2, \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1	30	4	0,5	1,0	1,0	30,7	36,5
2	30	6	1,0	2,0	3,0	55,4	43,4
3	30	8	1,5	3,0	5,0	60,2	55,6
4	30	10	2,0	4,0	7,0	40,4	47,6
5	30	12	2,5	5,0	9,0	53,4	33,8
6	40	4	0,5	3,0	7,0	47,8	44,6
7	40	6	1,0	4,0	9,0	54,5	50,1
8	40	8	1,5	5,0	1,0	58,4	47,6
9	40	10	2,0	1,0	3,0	59,3	46,4
10	40	12	2,5	2,0	5,0	62,1	58,4
11	50	4	0,5	5,0	3,0	57,4	51,7
12	50	6	1,0	1,0	5,0	48,4	43,6
13	50	8	1,5	2,0	7,0	61,4	52,6
14	50	10	2,0	3,0	9,0	56,7	45,7
15	50	12	2,5	4,0	1,0	55,5	56,7
16	60	4	0,5	2,0	9,0	52,3	48,6
17	60	6	1,0	3,0	1,0	45,3	47,1
18	60	8	1,5	4,0	3,0	55,2	48,8
19	60	10	2,0	5,0	5,0	44,2	47,4
20	60	12	2,5	1,0	7,0	32,3	42,3
21	70	4	0,5	4,0	5,0	50,1	46,7
22	70	6	1,0	5,0	7,0	53,2	48,6
23	70	8	1,5	1,0	9,0	40,6	45,4
24	70	10	2,0	2,0	1,0	33,4	40,7
25	70	12	2,5	3,0	3,0	55,7	48,6

Эмульсия тамшыларының радиусы (біріншілік ТШ-дың сумен ерітіндісі) су тамшыларының шөгу жылдамдығы ескеріле отырылып, Стокс теңдеуі бойынша есептелді.

ТШ-ды катализді-кавитациялық өндеу нәтижелерінің төмен қайнайтын фракцияның шығымы бойынша тиімділеудегі дербес функциялардың тәжірибелік және есептелген мәндері 3–6 кестелерде келтірілген.

Әр түрлі катализаторлардың қатысуындағы т.к. фракция шығымының дербес тәуелділіктері 270 °C 1, 2-суреттерде келтірілген.

3 - кесте

Тәжірибелік мәндері (катализатор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
Y_1	48,02	56,42	55,68	45,9	46,6	50,5
Y_2	47,7	51,4	55,2	46,8	51,6	50,5
Y_3	51,6	48,7	47,6	51,0	53,9	50,5
Y_4	42,3	52,9	53,1	51,1	53,3	50,5
Y_5	44,5	56,6	53,0	47,0	51,5	50,5

4 - кесте

Төмен қайнайтын фракция шығымының дербес функцияларының есептелген мәндері
(катализатор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
$Y_1 = (0,558 - 0,0081 x_1 - 0,0032 x_1^2) x_1^{-1}$	51,3	56,0	55,4	52,1	47,9	52,5
$Y_2 = 49,2 \exp(0,0032 x_2)$	49,8	50,2	50,5	50,8	51,1	50,5
$Y_3 = 56,51 - 12,4 x_3 + 4,6 x_3^2$	51,5	48,7	48,3	50,1	54,3	50,5
$Y_4 = 34,96 + 10,18 x_4 - 1,36 x_4^2$	43,8	49,9	59,5	53,9	51,9	51,8
$Y_5 = 22,4 + 12,1 x_5 - 1,5 x_5^2$	33,0	45,2	45,4	33,6	9,8	33,4

5 - кесте

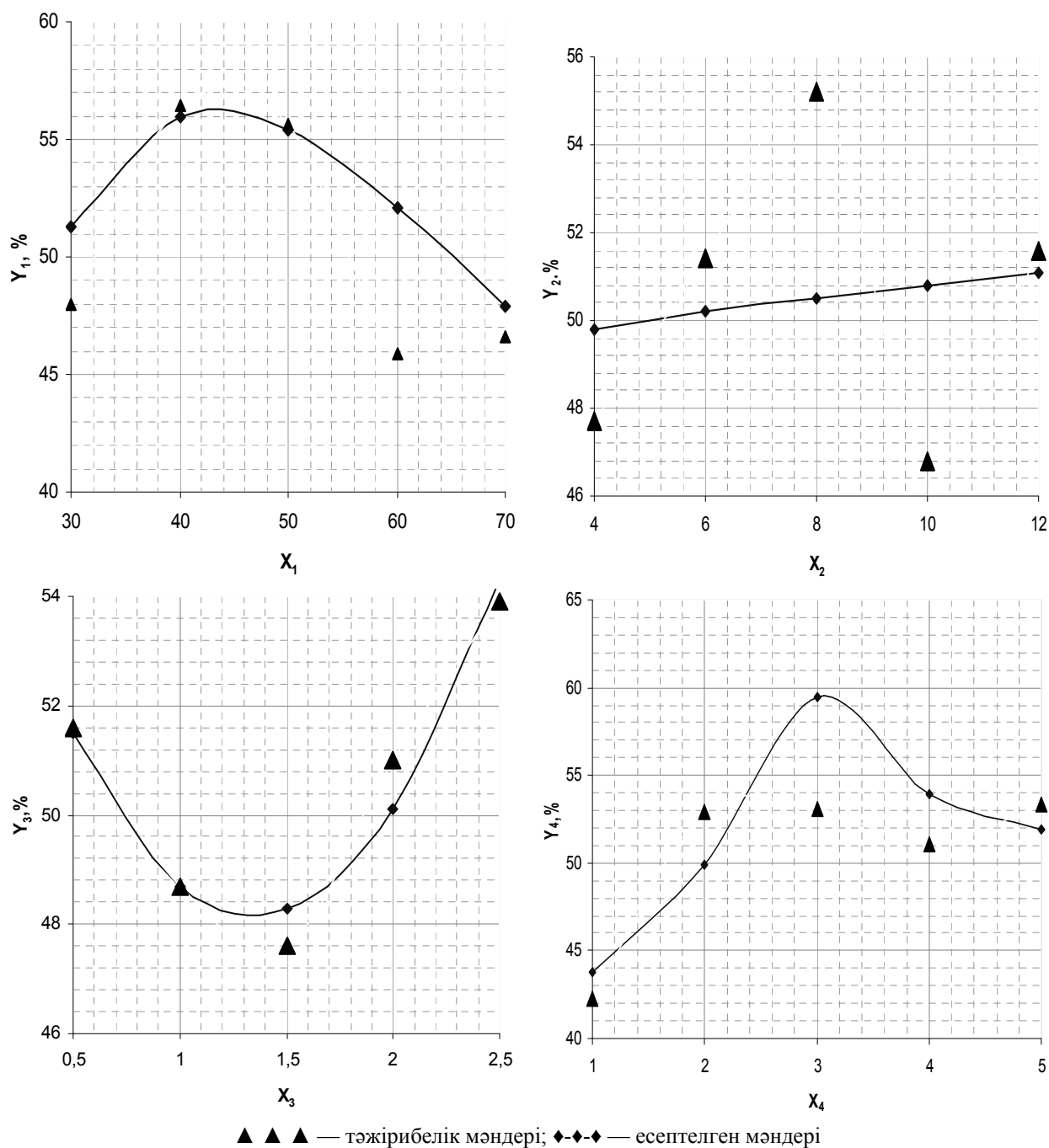
Тәжірибелік мәндері (катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
Y_1	43,4	49,4	50,1	46,8	46,0	47,1
Y_2	45,6	46,6	50,0	45,6	47,9	47,1
Y_3	47,6	47,5	48,1	47,2	45,3	47,1
Y_4	42,8	48,7	48,3	49,9	45,8	47,1
Y_5	45,7	47,8	50,3	47,1	44,7	47,1

6 - кесте

Төмен қайнайтын фракция шығымының дербес функцияларының есептелген мәндері
(катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Функция	Деңгей					Орташа мәні
	1	2	3	4	5	
$Y_1 = 16,9 - 1,28 x_1 - 0,013 x_1^2$	43,96	47,9	49,4	48,3	44,8	46,9
$Y_2 = 45,68 \exp(0,0039 x_2)$	46,4	46,8	47,1	41,5	41,9	44,7
$Y_3 = 46,1 - 3,4 x_3 + 1,46 x_3^2$	47,7	47,9	48,1	47,0	45,4	47,2
$Y_4 = 35,96 + 8,45 x_4 - 1,3 x_4^2$	44,1	47,7	49,7	49,1	45,9	47,3
$Y_5 = 43,4 + 2,5 x_5 - 0,26 x_5^2$	45,6	48,5	49,3	48,0	44,6	47,2



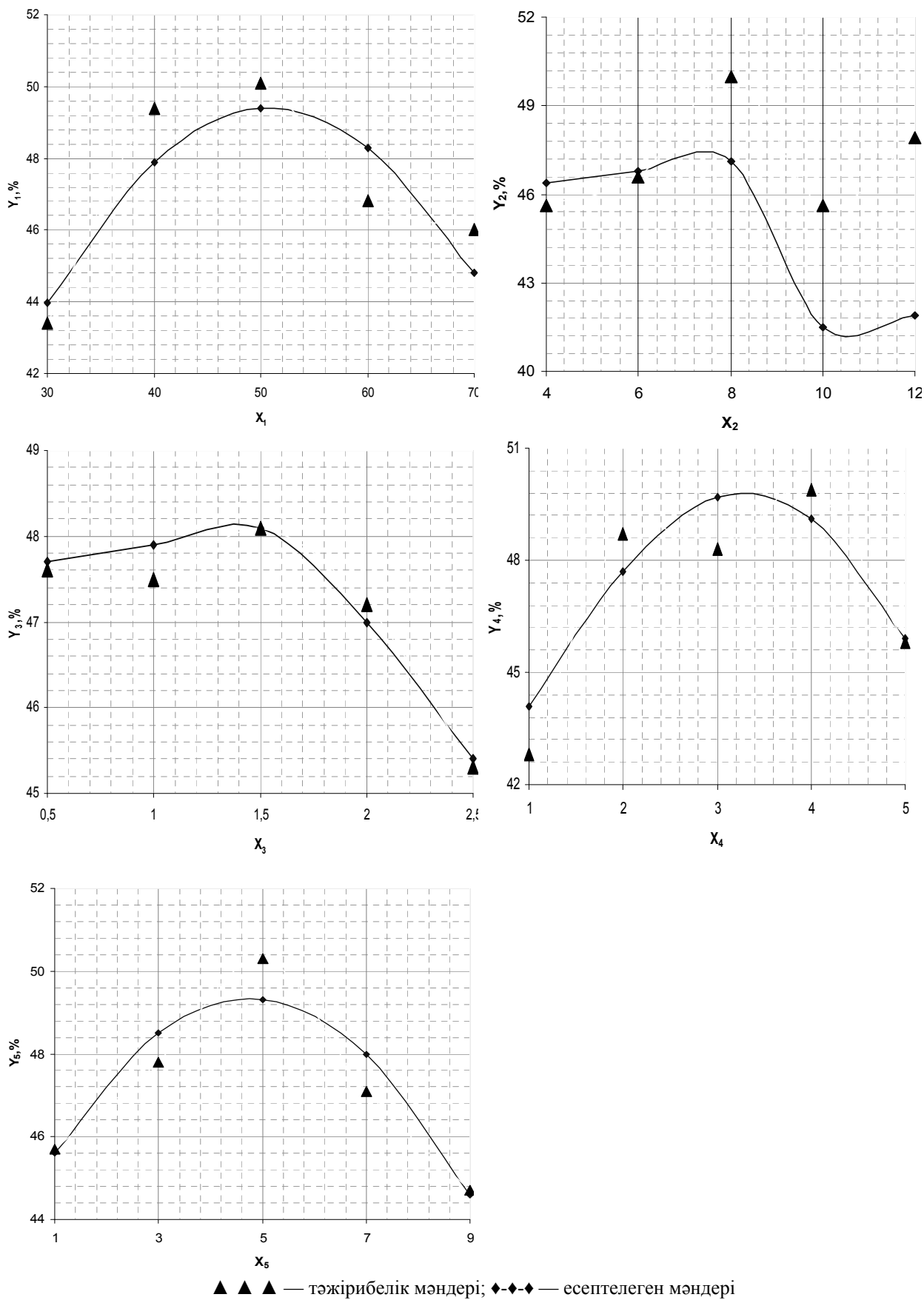
1-сурет. т.к. фракция шығымының дербес тәуелділіктері — 270 °C (катализатор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

7- және 8-кестелерде корреляция коэффициенттері R және олардың біріншілік ТШ-дың т.к. фракцияларының дербес функциялары үшін мәндері t_R келтірілген.

7 - к е с т е

Корреляция коэффициенттері және олардың мәнділігі (катализатор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Функция	R	t_R	Функцияның мәнділігі
Y_1	0,769	3,27	Мәні бар
Y_2	0,820	4,520	Мәні бар
Y_3	0,959	20,68	Мәні бар
Y_4	0,901	8,33	Мәні бар
Y_5	0,442	1,22	Мәні жоқ



2-сурет. т.к. фракция шығымының дербес тәуелділіктері — 270 °С (катализатор NiSO₄·6H₂O)

Корреляция коэффициенттері және олардың мәнділігі (катализатор $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Функция	R	t_R	Функцияның мәнділігі
Y_1	0,839	4,89	Мәні бар
Y_2	0,721	2,4	Мәні бар
Y_3	0,942	14,5	Мәні бар
Y_4	0,918	10,1	Мәні бар
Y_5	0,915	9,73	Мәні бар

Y_5 тәуелділігі мәнсіз болып табылды (біріншілік ТШ-ды кавитациялық өңдеудің ұзақтығы), сондықтан оны әрі қарай қарастыру тоқтатылады.

Статистикалық көпфакторлы тәуелділіктерді сипаттау үшін Протодьяконов-Малышевтың жалпыланған көпфакторлы теңдеуі қолданылды:

$$Y_{\Pi-M} = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}}, \quad (1)$$

мұндағы $Y_{\Pi-M}$ — жалпыланған функция; Y_i — дербес функция; Π — барлық жалпыланған функциялардың ескерілетін мәндерінің дербес функциялардың мәндерінен бірге аз санына тең дәрежесіндегі көбейтіндісі.

Онда $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ катализикалық қоспасы үшін

$$Y_{\Pi-M} = \frac{Y_1 \cdot Y_2 \cdot Y_3 \cdot Y_4}{Y_{cp}^3} = \frac{(0,558 - 0,0081x_1 - 0,0032x_1^2)x_1^{-1} \cdot 49,2 \exp(0,0032x_2)}{50,5^3} \times \frac{(56,51 - 12,4x_3 + 4,6x_3^2) \cdot (34,96 + 10,18x_4 - 1,36x_4^2)}{50,5^3}. \quad (2)$$

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализикалық қоспасы үшін

$$Y_{\Pi-M} = 47,1^{-4} \cdot Y_1 \cdot Y_2 \cdot Y_3 \cdot Y_4 \cdot Y_5. \quad (3)$$

Жалпыланған теңдеу т.к. фракцияны ТШ-дан бөлу процесін тиімділеу үшін қолданылды.

Барлық дербес функциялардың максималды мәндерін графиктер бойынша таңдау негізінде (1, 2-сур.) және сәйкес мәндерді жалпыланған теңдеулерге (2,3) қоя отырып, қолданылатын $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализикалық қоспалары үшін тиімді жағдайлар анықталды.

Мысалы, т.к. 270 °С фракциясының шайырдан алыну шығымы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ катализатор қатысында X_1 , X_3 , X_4 , X_5 факторлары экстремалды сипатта болады. Яғни бұл жағдай екі реакцияның қатар жүретіні туралы жобалауға мүмкіндік береді: бірінші реакция бос радикалдардың атомарлы сутекпен тұрақтануымен деструкция процесі, екіншісі — макромолекулалар түзіле отырып, конденсациялану реакциясы.

Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде біріншілік ТШ-дың катализдік-кавитациялық өңдеуінің тиімді жағдайлары анықталды:

– ПГКҚ — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ қатысында: X_1 — температура (°C) 40–45; X_2 — қосылатын судың мөлшері (об. %) 11–12; X_3 — эмульсия тамшыларының радиусы 2,0–2,5; X_4 — қосылатын ПГКҚ мөлшері (көл. %) 3,0–3,5; X_5 — өңдеу ұзақтығы (мин) 3,0–4,0;

– ПГКҚ — $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ қатысында: X_1 — температура (°C) 50–55,0; X_2 — қосылатын судың мөлшері (об. %) 7–8,0; X_3 — эмульсия тамшыларының радиусы (мкм) 1,5–1,7; X_4 — қосылатын ПГКҚ мөлшері (об. %) 3,0–4,0; X_5 — өңдеу ұзақтығы (мин) 5,0.

References

- 1 Chistyakov A.N. Chemistry and technology of processing of coal tars. — Chelyabinsk: Metallurgy, 1990. — P. 10.
- 2 Gogoleva T.J., Shustikov V.I. Chemistry and coal tar processing. — M.: Metallurgy, 1992. — 256 p.
- 3 Imanbaev S.S., Bajkenov M.I. et al. The influence of calculation of structurally-chemical indexes for coal tar // The herald of KarSU. — 2010. — № 2(58). — P. 148–153.

4 *Imanbaev S.S., Bajkenova G.G. et al.* The catalitically-cavitational processing influence on individual chemical composition of coal tar // Innovative engineering chemistries and biotechnologies of new materials and products: Materials of conference RHO named after D.I.Mendeleyev. — М., 2010. — P. 259–261.

5 *Malyshev V.P.* Matematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Science, 1977. — P. 36.

6 *Malyshev V.P.* Probably-determinative experiment planning. — Alma-Ata: Science, 1981. — 116 p.

М.И.Байкенов, А.А.Муратбекова, А.Б.Татеева,
З.Б.Абсат, А.Б.Каримова, С.К.Алдабергенова

**Кавитационно-каталитическая обработка
первичной каменноугольной смолы в присутствии
псевдогомогенно-каталитической добавки**

В данной работе определены оптимальные условия каталитико-кавитационной обработки обесфеноленной первичной каменноугольной смолы ТОО «Сарыарка-Спецкокс» в присутствии псевдогомогенных каталитических добавок ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Кавитационная переработка тяжелого углеводородного сырья в присутствии каталитических добавок направлена на производство горюче-смазочных материалов и химических продуктов. Для описания статистических многофакторных зависимостей было применено многофакторное уравнение Протодьяконова-Малышева. Окончание процесса оценивалось по выходу н.к. фракций (270°C).

M.I.Baikenov, A.A.Muratbekova, A.B.Tateeva,
Z.B.Absat, A.B.Karimova, S.K.Aldabergenova

**Optimization of cavitation-catalytic processing of primary coal pitch
in the presence of a pseudo-homogeneous catalytic additive**

The article deals with determining optimal conditions of catalytic-cavitational processing of dephenolized primary LLP «Saryarca-Spetskoks» coal tar in the presence of pseudo-homogeneous catalytic additives ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Cavitation reprocessing of heavy hydrocarbonaceous raw material in the presence of catalytic additives is directed to the production of components of combustible-lubricating materials and chemicals. For description of statistical multifactor dependences the generalized multifactor Protodjakonov-Malyshev's equation was used. The completeness of process passing was estimated according to fraction yield with the boiling start point (270°C).

Zhong Lin¹, Ma Feng-yun¹, A.B.Tateeva², A.A.Muratbekova², Zhou Qixiong¹, Liu Jingmei¹

¹Xinjiang University, Urumqi, China;

²Karaganda State University named after E.A.Buketov (E-mail: t.alma_61@mail.ru)

Several Typical Coal Pyrolysis Technologies

The existing problems of coal pyrolysis technologies were derived based on several typical coal pyrolysis technologies and the conclusions were put forward that the coal pyrolysis technologies for the future should fit to wide ranging raw coal particles, be capable of continuous producing and be a technology which will operated simply and be energy-saving and green.

Keywords: continuous producing, LR coal pyrolysis technology, Toscoal technology, DG pyrolysis technology, ETCH pyrolysis technology.

Introductions

Petroleum resources are shortage in China. According to the International Energy Agency by 2010, China's oil imports will reach 390 million barrels per day, 55 percent of China's total demand, by 2020, is as high as 80 % of oil will rely on imports. On the other hand, China's and Kazakhstan's coal resources are very rich, but by pyrolysis technology can produce not only high calorific value of solid fuel, provides the high calorific value of carbocoal to plant, on the other hand also can produce high-value tar and thermal gas. Therefore, the coal pyrolysis technology in China is more and more attentive.

Since the 1960s, the United States, Germany, Canada, Australia, China and other countries have made lots of technologies research and development of different degree of the coal pyrolysis and gasification technologies in low temperature. The transformation reactors mainly included the fixed/moving bed, rotating furnace, fluidized bed and entrained-flow bed. For the above four typical coal pyrolysis reactors, summarized the current process technology of coal pyrolysis and put forward the next stage of the development trend of the technology of coal pyrolysis.

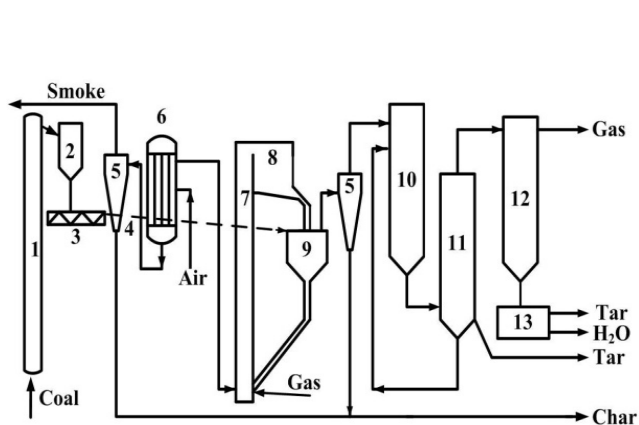
1. Several typical coal pyrolysis technologies

1.1. LR coal pyrolysis technology

LR (Lurgi-Ruhrgas) technology developed by Lurgi and Ruhrgas companies is the method of coal pyrolysis with hot carrier used by hot carbocoal. The process is shown in figure 1. The raw coals, which are smashed into 0–20mm, entered the hopper by the raiser, again through the coal feeder and ducts and entered the pyrolysis reactor. The carbocoal produced partly as fuel and partly as carrier recycling [1]. Gas and coal tar went into the separation system. This process in the former Yugoslavia in 1963, has built production equipment factory production capacity for 1600t/d [2]. This process exchanged heat with the part circular carbocoal and coal and gas used in coal drying pyrolysis, so the whole process with high efficiency. But due to a cinder particles were brought into the tar, tar content of solid particles as high as 40 percent to 50 percent, to the processing and using the tar brings difficulties. Also, the use of coal tar for bonding caused by particles and condensation fault [3].

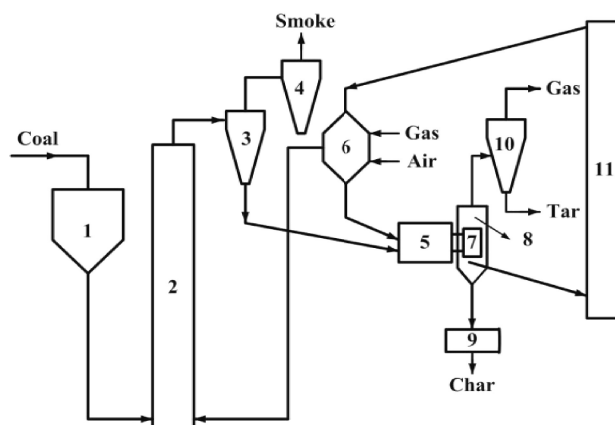
1.2. Toscoal technology

Toscoal technology, which developed based on U.S. oil shale distillation process Tosco-, is a low temperature coal pyrolysis technology with ceramic balls as the carrier [4]. Its process is shown in figure 2. The Non-bonding coal and Weak-bonding coal, which diameter less than 12.7mm, are added into the coal raiser and preheated to 260–320 °C by the hot flue gas [5]. The preheated coal go into the rotating drum and mix with high temperature ceramics ball ensuring the pyrolysis temperature in 427–510 °C. Gas and tar steam, which discharged to the top of the separator, enter the vapor-liquid separator for further separation. The heated ball and carbocoal separate through drum sieve in the separator, cinder fell on below the sieve and ceramics ball through the bucket send goal heater recycling. This process is completed in 1970s per 25 t/d pilot plant, but found in the test is due to the ball over 600 °C heat cycle, the problems existing in the abrasion resistant [6]. In addition, the bonding coal can paste in the ball in the pyrolysis, so only the Non-bonding coal and weak-bonding coal can be used for the process.



1 — Coal raiser; 2 — Coal hopper;
3 — Screw feeder; 4 — Vessel; 5 — Cyclone;
6 — Air preheater; 7 — Char raiser; 8 — Char
collector; 9 — Pyrolysis reactor; 10 — Tar
collector; 11 — Dust catcher; 12 — Gas cooler;
13 — Oil-water separator

Figure 1. Sketch of flowchart of LR technology



1 — Coal hopper; 2 — Coal raiser;
3 — Cyclone; 4 — Syringe; 5 — Pyrolysis Reactor;
6 — Heat carrier heater; 7 — Rotating drum;
8 — Gas-solid separator; 9 — Char cooler;
10 — Gas-liquid separator; 11 — Heat carrier raiser

Figure 2. Sketch of flowchart of Toscoal technology

1.3. DG pyrolysis technology

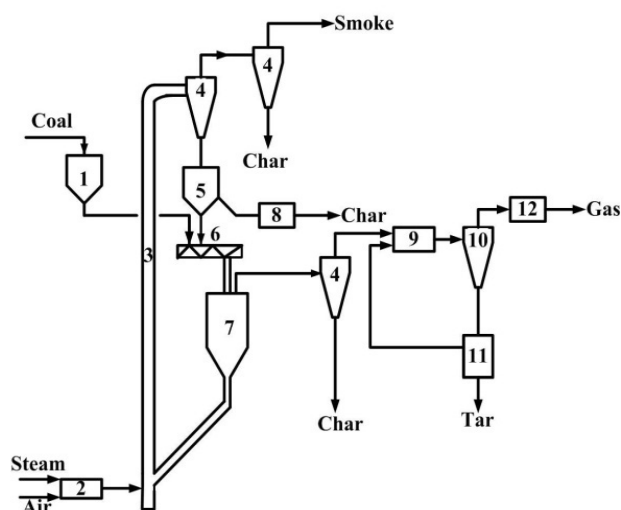
DG pyrolysis technology, which is put forward by Dalian university of technology of China, is a Poly-generation technology for lignite with solid heat carrier. Raw coals are the lignite for particle size of 0–6mm. The craft system mainly consists of raw coal processing system, distillation system, fluidization carbocoal upgrade system, tar and gas recovery system, as shown in figure 3. The lignite, whose diameter less than 6mm, is added into the coal raiser and mix with the hot flue gas about 550 °C. In the hot flue gas carrying crude coal under rapid-heating, outlet for 120 °C, moisture less than 5 %. Materials realize the gas-solid separation in the outlet of the raiser pipe. The flue gas from cyclone separator about 200°C is discharged into air directly through the induced draft fan after deducted. The dry coal enter the hopper and mix with the heat carbocoal powder about 800 °C in the mixer. After mixing, the materials whose temperature up to 550–650 °C complete pyrolysis in the pyrolysis reactor. The gaseous product from pyrolysis is first separated by cyclone separator; and cooled and washed with the water about 80 °C. The cooling gas and liquid mixture separated in the vapor-liquid separator, liquid materials achieve the oil-water separation in the cinder separator. Gas is collected as product after removing light tar and desulphurization [7].

The coal pyrolysis technology projected by Dalian technology university of China. The project started up in 1984, produced in 1990 and succeeds in gas production in 1992. Dalian technology university industrial test equipment of coal pyrolysis of coal processing capacity to do 3–6 t/h the author, coal consumption 0.2–0.33 t/h, every tons of coal production dry semi-coke 0.3–0.4 t, tar 0.02–0.03 t, gas 200 m³.

1.4. ETCH pyrolysis technology

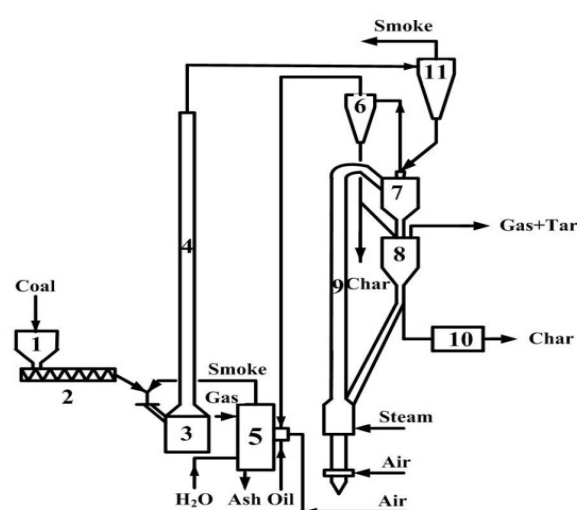
The ex-Soviet Union former did some research and development works on the pulverized coal pyrolysis with solid heat carrier. The ETCH pyrolysis technology which is used for the comprehensive utilization on power coal had test equipment about 4 ~ 6 t/h and an industrial test device about 175t/h in Krasnoyarsk power plant [8]. ETCH-175 fast pyrolysis process flow diagram is shown in figure 4. Raw coal go to the pulverizer by the coal feeder, here provided the hot flue gas about 550 °C. The powdered coal are delivered in the cyclone, at the same time, are heated to 100–120 °C and the moisture less than 4. The dry coal entered the heater through the cyclone. In the heater, the coal mix with the heated powder chars and then paralyzes in the reactor. The volatile products are separated out in the pyrolysis reactor, and then are separated to tar, gas and condensed water. The char produced in the bottom of the pyrolysis reactor partly enter the raiser as heat carriers. The temperature upper the reactor about 500–700 °C. The surplus char produced in the system are discharged as power fuel after recovering heat.

The device tested a variety of lignite, moisture about 28–45 %, dry ash for 6–45 %. The char yield for 34–56 % used the dry coal, tar for 4~10 %, gas for 5–12 %, and water for 3~10 %.



1 — Coal hopper; 2 — Mixer; 3 — Char raiser;
4 — Cyclone; 5 — Char hopper; 6 — Screw feeder;
7 — Pyrolysis reactor; 8 — Char cooler;
9 — Syringe; 10 — Gas-liquid separator;
11 — Tar tank; 12 — Desulfuration

Figure 3. Sketch of flowchart of DG technology



1 — Coal hopper; 2 — Screw feeder;
3 — Pulverizer; 4 — Coal raiser; 5 — Combustion
furnace; 6 — Char cyclone; 7 — Cyclone;
8 — Pyrolysis reactor; 9 — Char raiser;
10 — Char cooler; 11 — Coal cyclone

Fig. 4. Sketch of flowchart of ETCH technology

2. The evaluation for coal pyrolysis technologies

Fixed bed/moving bed of coal gasification or pyrolysis, which the coal use its own gravity in the reactor from moving, and complete gasification or pyrolysis, is a mature technology in industrialization degree, but its thermal efficiency is low, the environmental pressure is big, it is difficult to adapt to large-scale production, and due to the use of coal, grain to the increased cost of coal with grain, its technical economy gradually lowered.

Rotating furnace pyrolysis and gasification transmit heat faster, but there is serious phenomenon for dust deposition and blocking as continuous production process. The system is complex, energy consumption is high, and production capacity is limited, that there are many problems as continuous operation and is not fit for large scale producing.

Fluidized bed pyrolysis and gasification transmit heat rapidly and adapt for various kinds of coal, but the reaction bed is as shallow, that as disposing wide range of particle size distribution of coal, coal processing is uneven; causing the quality of thermal transition products is nonuniform.

Table

Compare of the typical coal pyrolysis technologies

Technology	Reactors	Coal/particle size	Heat carriers	Products	Scale
LR	Moving bed	Lignite / 0–20mm	Solid Char	Char/Tar/Gas	1600 t/d Industrialization
Toscoal	Revolving furnace	Non/Weak-bonding coal / 0–12.7mm	Solid Ceramic Balls	Char/Tar/Gas	1000 t/d Industrialization
DG	Fluidized bed	Lignite / 0–6mm	Solid Char	Char/Tar/Gas	150 t/d Pilot scale test
ETCH	Entrained flow bed	Lignite / Powder coal	Gas Smoke	Char/Tar/Gas	175 t/d Pilot scale test

Entrained-flow bed has rapid reaction for pyrolysis and gasification and it has high tar yield. The system is simple, but only small size of coal fit it.

3. Development trend of the coal pyrolysis technologies

At present, the importance and necessity of extracting liquid fuels and chemicals from coal using mild pyrolysis has known over all countries in the world. Pyrolysis is another kind of coal conversion process which can produce liquid products substituting crude oil. This technology is simpler, lower cost and wider adaptability for coal than coal liquefaction technology, although the yield of liquid products is lower.

Unfortunately, these pyrolysis technologies at home and abroad are most on the stage of pilot test or industrial demonstration, yet still no commercial operation of coal pyrolysis technology. The existing pyrolysis technologies all have an insurmountable defect that the tars contained much heavy components because of lacking technical measures to control the heating rate and the secondary reactions for oil and gas. These heavy components not only reduce grade and value of coal and oil, but also cause a series of problems in operation, for example, it's different to separate them from the system. So its further industrialization is hindered.

From the above mentioned information, we can make a conclusion that the coal pyrolysis technologies have been developing in the following trend:

- 1) Raw coal particle has wide ranging and a great variety of coal is fit to be processed by the new coal pyrolysis technologies;
- 2) Large scale coal pyrolysis technologies are simply geared to enable the continuous production process;
- 3) Coal pyrolysis technologies have been on the path of energy-saving and green trend.

References

- 1 Guo Shucai. The coal chemical technology. — Beijing: Chemical industry press, 2006. — P. 19–26.
- 2 Liang Peng, Gong Zhijian et al. Development and progress about coal pyrolysis with solid heat carrier // Journal of Shandong University of Science and Technology. — 2007. — № 26(3).
- 3 Rammler R.W., Lurgi K. Synthetic fuels from Lurgi coal pyrolysis // Energy Progress. — 1982. — № 2(2). — P. 121–129.
- 4 Atwood M.T., Schulman B.L. The toscoal process pyrolysis of western coals and lignite for char and oil production // Preprints of Papers American Chemical Society Division of Fuel Chemical. — 1977. — № 22(2).
- 5 Carlson F.B. Toscoal process for low temperature pyrolysis of coal. Trans // Soc. Min. Eng. AIME. — 1974. — № 255 (2). — P. 128–131.
- 6 Cortez D.H. Co-production of syncrude and power using the toscoal process // Japan petroleum institute. — 1982. — P. 331–348.
- 7 Guo Shucai, Luo Changqi, Han Zhuang. Lignite retorting using solid heat carrier // Fuel Science & Technology international. — 1990. — № 8 (1). — P. 39–50.
- 8 Braginskij O.B. Production of ethylene in Western European countries // Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel. — 1967. — № 8. — P. 62–64.

Жонг Лин, Ма Фэн-Юнь, А.Б.Татеева, А.А.Мұратбекова, Жоу Киксион, Лю Жингмей

Көмірдің пиролизінің кейбір типті технологиялары

Көмірдің пиролиздеу технологиялары мәселелерінің бірі — белгілі технологиялар негізінде жартылай орын басу жолдарымен көмірді өңдеу. Мақалада болашақта көмірдің пиролиздеу технологиясы үздіксіз өндіріс болуы шарт және технологиялық басшылықта қарапайым, сонымен қатар энергетикалық және экологиялық таза — «жасыл» болуы керек.

Жонг Лин, Ма Фэн-Юнь, А.Б.Татеева, А.А.Муратбекова, Жоу Киксион, Лю Жингмей

Некоторые типичные технологии пиролиза угля

Существующая проблема технологии пиролиза угля — извлечение путем частичного замещения на основе некоторых типичных технологий. Были сделаны выводы о том, что технология пиролиза угля в будущем должно подходить для широкого диапазона частиц угольного сырья, быть способным для непрерывного производства и быть простым в технологическом управлении, а также энергосберегающим и экологически чистым — «зеленым».

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdrassilov, B.S.** — Doctor of Biological Sciences, Professor, Executive Secretary of Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, Astana.
- Abdygalimova, S.Sh.** — senior researcher, Chemical and Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda.
- Absat, Z.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Aksartov, M.M.** — Candidate of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Aldabergenova, S.K.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Alinova, A.D.** — student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, chair of physical and analytical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Arinova, A.E.** — master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Assilova, N.Yu.** — senior lecturer, Moscow State Academy of thin-chemical technology named after M.V.Lomonosov, Russia.
- Baikenov, M.I.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Bakibayev, A.A.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of chair of physical and analytical chemistry, Tomsk National Research Polytechnic University, Russia.
- Barashkov, N.N.** — Micro-Tracers Inc. Department of R&D, San Francisco, USA.
- Bekenova, N.E.** — master student, Kazakh University of technology and business, Astana.
- Belgibaeva, D.S.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Burkeev, M.Zh.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of Scientific Investigation Institute, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Burkeeva, G.K.** — master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Deryabina, V.I.** — Candidate of Chemical Sciences, Tomsk National Research Polytechnic University, Russia.
- Dubova, N.M.** — Candidate of Chemical Sciences, Tomsk National Research Polytechnic University, Russia.
- Dusembayeva, S.E.** — Candidate of Chemical Sciences, head of laboratory, Chemical and Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda.
- Dyusekeeva, A.T.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Ermaganbet, B.T.** — Vice-rector on scientific work and international relations, Kazakh University of technology and business, Astana.
- Filimonov, A.S.** — postgraduate student, Moscow State Academy of thin-chemical technology named after M.V.Lomonosov, Russia.

- Gorin, E.G.** — engineer, National Nuclear Company «KazAtomProm», LLP — NNC «KazAtomProm», LLP «Appak».
- Halikova, Z.S.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Herk, Alex van** — Doctor, Professor of Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands.
- Hvastunova, A.N.** — student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Irgibayeva, I.S.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Justus, E.** — Candidate of Chemical Sciences, chemist, deputy head of manufacturing, «ORGANICA» Feinchemie GmbH Wolfen. Bitterfeld-Wolfen. Germany.
- Karenov, R.S.** — Doctor of Economic Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Karetina, A.K.** — master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Karimova, A.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kassenov, B.K.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of laboratory of physicochemical researches, JSC «International research and production holding “Phytochemistry”», Karaganda.
- Kazantsev, A.V.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kochegina, Ye.V.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kokibassova, G.T.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Korotkova, I.V.** — Poltava Branch of Academy of Sciences of Technological Cybernetics of Ukraine.
- Liu Jingmei** — Key Lab. of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uighur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Ma Feng-yun** — Key Lab. of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uighur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Magzumova, A.K.** — PhD doctorate, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Makhmutov, B.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of physics and techniques of teaching physics, Kyzylorda State University named after Korkyt-Ata.
- Mamraeva, K.M.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Mantel, A.I.** — PhD doctorate, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Moldabaev, A.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, LLP «Institute of organic synthesis and chemistry of coal of Republic of Kazakhstan», Karaganda.
- Muratbekova, A.A.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Nikolaev, A.I.** — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Moscow State Academy of thin-chemical technology named after M.V.Lomonosov, Russia.
- Novikova, T.S.** — Poltava Branch of Academy of Sciences of Technological Cybernetics of Ukraine.
- Nurkenov, O.A.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of laboratory, LLP «Institute of organic synthesis and chemistry of coal of Republic of Kazakhstan», Karaganda.
- Oluvasgun, D.A.** — postgraduate student, Moscow State Academy of thin-chemical technology named after M.V.Lomonosov, Russia.

- Ospanova, A.S.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer, Polytechnical college of «Kazakhmys» corporation, Balkhash.
- Parmenbek, N.** — student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Peshnev, B.V.** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Moscow State Academy of thin-chemical technology named after M.V.Lomonosov, Russia.
- Pikula, N.P.** — Candidate of Chemical Sciences, Tomsk National Research Polytechnic University, Russia.
- Pustolaykina, I.V.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, chair of physical and analytical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Rakhisheva, A.D.** — master student, Kazakh University of technology and business, Astana.
- Razbekova, A.S.** — lecturer, Polytechnical college of «Kazakhmys» corporation, Balkhash.
- Rustembekov, K.T.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Sakhno, T.V.** — Poltava Branch of Academy of Sciences of Technological Cybernetics of Ukraine.
- Sakhno, Yu.E.** — Poltava Branch of Academy of Sciences of Technological Cybernetics of Ukraine.
- Salkeeva, L.K.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shashanova, R.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shlyapov, R.M.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical engineering and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Slepchenko, G.B.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Tomsk National Research Polytechnic University, Russia.
- Tartynova, M.I.** — Candidate of Chemical Sciences, Tomsk National Research Polytechnic University, Russia.
- Tateeva, A.B.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Tazhbayev, E.M.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of chemical department, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Tazhimbetova, N.Zh.** — master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Tokmursin, K.Kh.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Uali, A.S.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical engineering and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Yaroslaytseva, Ye.D.** — lecturer, Medicine College at Karaganda State Medicine University.
- Zhaina** — student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Zhakupbekova, E.Zh.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Zhong Lin** — Key Lab. of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uighur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Zhou Qixiong** — Key Lab. of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uighur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, China.