

**ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
ХАБАРШЫСЫ  
ВЕСТНИК  
КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

**ХИМИЯ** сериясы  
**№ 3(79)/2015**  
Серия **ХИМИЯ**

Шілде–тамыз–қыркүйек  
30 қыркүйек 2015 ж.

1996 жылдан бастап шығады  
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь  
30 сентября 2015 г.

Издается с 1996 года  
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП

**Карагандинский государственный университет  
имени академика 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;        |
| З.М.Мулдахметов, | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| А.М.Газалиев,    | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| С.М.Адекенов,    | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| К.Х.Токмурзин,   | акад. НАН РК, д-р хим. наук;   |
| А.П.Прокофьев,   | д-р хим. наук (Россия);        |
| Ма Фэн-Юнь,      | профессор (КНР);               |
| Р.Р.Рахимов,     | д-р хим. наук (США);           |
| М.Б.Баткибекова, | д-р хим. наук (Кыргызстан);    |
| С.А.Безносюк,    | д-р физ.-мат. наук (Россия);   |
| Б.Ф.Минаев,      | д-р хим. наук (Украина);       |
| Н.У.Алиев,       | д-р хим. наук;                 |
| Р.Ш.Еркасов,     | д-р хим. наук;                 |
| В.П.Малышев,     | д-р техн. наук;                |
| Л.К.Салькеева,   | д-р хим. наук;                 |
| Е.М.Тажбаев,     | д-р хим. наук;                 |
| А.К.Ташенов,     | д-р хим. наук;                 |
| А.С.Уали,        | 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: vestnik\_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор *Ж.Т.Нурмуханова*  
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

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 28.09.2015 ж. қол қойылды.  
Пішімі 60×84 1/8.  
Офсеттік қағазы.  
Көлемі 12,0 б.т.  
Таралымы 300 дана.  
Бағасы келісім бойынша.  
Тапсырыс № 275.

Подписано в печать 28.09.2015 г.  
Формат 60×84 1/8.  
Бумага офсетная.  
Объем 12,0 п.л. Тираж 300 экз.  
Цена договорная. Заказ № 275.

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

© Карагандинский государственный университет, 2015

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.  
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

## МАЗМҰНЫ

### ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Мұсабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Құдайбергенов С.Е., Жиенбекова А.Е. Табиғи минералдар және полиакриламид негізінде композициялық гидрогельді материалдардың қасиеттерін зерттеу.....                                                                                                           | 4  |
| Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Кулаков И.В., Арынова А.Е., Сатпаева Ж.Б., Закарин С.З., Исаева А.Ж., Кәріпова Г.Ж., Исабекова Д.С. Конвекционды жылыту мен микротолқынды активация шарттарында <i>d</i> -трео-2-метиламино-1-фенил-1-пропанолиның 4-морфолилбензальдегидімен өзара әсерлесуі..... | 10 |
| Нұркенов О.А., Сейілханов Т.М., Фазылов С.Д., Исаева А.Ж., Кабиева С.К., Тақыбаева А.Т., Татеева А.Б., Арынова А.Е. ЯМР спектроскопия әдісі арқылы лупининнің β-циклодекстринге енгізілген супрамолекулярлық кешенін алу және зерттеу .....                                                     | 14 |

### ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Халитова А.И., Кушекова Н.Д., Курманова А.Ф. Сулы-этанолды ортада кверцетиннің қалайымен (II) комплекс түзуін зерттеу .....                                                                                  | 24 |
| Әмерханова Ш.К., Голованова О.А., Белгібаева Д.С., Уәли А.С., Әбдікен Ф.С. Сулы ерітіндідегі металл иондары $Cs^+$ , $ZrO^{2+}$ , $Sm^{3+}$ , $Eu^{3+}$ мен гистидин арасындағы кешен түзілуін зерттеу ..... | 28 |

### ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ

|                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Машенцева А.А., Боргенов Д.Б., Ниязова Д.Т., Мигунова А.А. Алтын нанотүтікшелері мен ПЭТФ тректік мембраналарының негізіндегі наноккомпозитті материалдардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу .....                                         | 33 |
| Пудов А.М., Мұстафин Е.С., Омаров Х.Б., Касенов Р.З., Пудов И.М., Д.Хавличек, Севостьянова К.А. Қарағанды қ. «Дорстройматериалы» АҚ бу жасауға арналған қазан үшін автоматты өндірістік су дайындау кондырғысы .....                         | 42 |
| Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Татеева А.Б., Мұратбекова А.А., Мақанова Н.Е. Соңғы қайнау температурасы 175 °C біріншілік тас көмір шайыр жеңіл фракциясының көмірсутектік құрамының термодинамикалық функцияларының есебі ..... | 47 |

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Мусабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е., Жиенбекова А.Е. Исследование свойств композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламида и природных минералов .....                                                                                                                        | 4  |
| Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Kulakov I.V., Arinova A.E., Satpayeva Zh.B., Zakarin S.Z., Issayeva A.Zh., Karipova G.Zh., Issabekova D.S. Interaction of <i>d</i> -treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol with 4-morpholylbenzaldehyde in the conditions of convectional heating and microwave activation..... | 10 |
| Нуркенов О.А., Сейлханов Т.М., Фазылов С.Д., Исаева А.Ж., Кабиева С.К., Такибаева А.Т., Татеева А.Б., Аринова А.Е. Получение и исследование супрамолекулярного комплекса включения лупинина с β-циклодекстрином методом спектроскопии ЯМР .....                                                              | 14 |

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Khalitova A.I., Kusheкова N.D., Kurmanova A.F. Research of complexation of quercetin with tin (II) in water-ethanol medium .....                                                                      | 24 |
| Amerkhanova Sh.K., Golovanova O.A., Belgibaeva D.S., Uali A.S., Abdiken F.S. Study of complex formation of $Cs^+$ , $ZrO^{2+}$ , $Sm^{3+}$ , $Eu^{3+}$ ions with histidine in aqueous solutions ..... | 28 |

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Машенцева А.А., Боргенов Д.Б., Ниязова Д.Т., Мигунова А.А. Исследование структурных особенностей наноккомпозитных материалов на основе ПЭТФ трековых мембран и нанотрубок золота .....                                                              | 33 |
| Pudov A.M., Mustafin E.S., Omarov Kh.B., Kasenov R.Z., Pudov I.M., Havlichek D., Sevostyanova K.A. Automatic industrial water treatment plant for the production of steam for boiler room JSC «Road construction materials», Karaganda .....        | 42 |
| Fengyun Ma, Baikenov M.I., Baikenova G.G., Tateeva A.B., Muratbekova A.A., Makanova N.E. The calculation of the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the light fraction of primary coal tar with the boiling point 175 °C..... | 47 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Мұсабаева Б.Х., Иминова Д.Е., Оразжанова Л.К., Сабитова А.Н.</i> Алтын нанобөлшектері бар катализаторлардың құрылысы.....                                                                                                                                                               | 53 | <i>B.Kh.Mussabayeva, Iminova D.E., Orazzhanova L.O., Sabitova A.N.</i> Structure of catalysts with gold nanoparticles .....                                                                                                                                                                                 | 53 |
| <i>Мамраева К.М., Шацанова Р.Б.</i> Көмірдің термомыдырауына минералды қоспалардың әсері .                                                                                                                                                                                                 | 58 | <i>Мамраева К.М., Шацанова Р.Б.</i> Влияние минеральных примесей на термодеструкцию углей .....                                                                                                                                                                                                             | 58 |
| <i>Кенжетаяева С.О., Әбдіғалымова С.Ш.</i> Сирек металдарды экстракциялау параметрлеріне коллоид түзілу үрдістерінің әсерін зерттеу.....                                                                                                                                                   | 63 | <i>Kenzhetayeva S.O., Abdygalimova S.Sh.</i> Investigation of influence of colloids formation process on parameters of rare metals extraction.....                                                                                                                                                          | 63 |
| <i>Ибишев К.С., Сәрсембаев Б.Ш.</i> Жоғары вольтты импульстық разрядты қолдану арқылы құрамында теллурат-ионы бар электролиттен наномөлшерлі теллур ұнтағын электрохимиялық синтездеу.....                                                                                                 | 68 | <i>Ибишев К.С., Сәрсембаев Б.Ш.</i> Электрохимический синтез наноразмерных порошков теллура из электролитов, содержащих теллурат-ион, с применением высоковольтного импульсного разряда .....                                                                                                               | 68 |
| <i>Фазылов С.Д., Әбдіқалықов М.А., Нұркенов О.А., Мейрамов М.Г., Татеева А.Б., Ахметқарімова Ж.С., Сәтпаева Ж.Б., Арынова А.Е., Рахымжанова Н.Ж.</i> Көмір өнімдерін кешенді пайдалану технологиялары көмір өңдейтін кәсіп жұмыстарының экономикалық тиімділігін арттыру жолы ретінде..... | 74 | <i>Фазылов С.Д., Абдыкалыков М.А., Нуркенов О.А., Мейрамов М.Г., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Сатпаева Ж.Б., Аринова А.Е., Рахимжанова Н.Ж.</i> Технологии комплексного использования углепродуктов как рациональный путь повышения экономической эффективности работы угледобывающих предприятий..... | 74 |
| <b>ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ</b>                                                                                                                                                                                                                                                            |    | <b>МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ</b>                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
| <i>Көкібасова Г.Т., Жұмағұлова К.С., Шибеева С.Р., Жүнісова М.С.</i> Білім сапасын арттыру факторы — оқушылардың жетістігін бағалауға жаңа көзқарастар.....                                                                                                                                | 84 | <i>Кокибасова Г.Т., Жумагулова К.С., Шибеева С.Р., Жунусова М.С.</i> Новые подходы в оценивании достижений обучающихся как фактор повышения качества обучения .....                                                                                                                                         | 84 |
| АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 94 | СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 94 |

УДК 546.16

Б.Х.Мусабаева, Л.К.Оразжанова, С.Е.Кудайбергенов, А.Е.Жиенбекова

Государственный университет им. Шакарима города Семей  
(E-mail: lyazzat.7070@mail.ru)

### **Исследование свойств композиционных гидрогелевых материалов на основе полиакриламида и природных минералов**

В статье методом импрегнирования (включения) природных минералов (бентонита, каолина, монтмориллонита) в матрицу полиакриламидного гидрогеля в условиях *in situ* получены новые полимерные композиции. Определены структура и морфология полученных гидрогелевых материалов, исследованы их физико-химические и механические свойства.

*Ключевые слова:* полиакриламид, гидрогель, бентонит, каолин, монтмориллонит, композиционный материал, *in situ*.

В настоящее время одним из интенсивных предметов исследования полимерного материаловедения является создание гибридных композиционных материалов и их практическое использование [1]. Особый интерес представляют органо-неорганические композиционные системы, полученные путем включения (импрегнирования) в матрицу полимерного гидрогеля неорганического компонента, чаще всего наночастиц металлов, оксидов или различных глин [2]. Формирующиеся в результате объединения на молекулярном и надмолекулярном уровне полимерные композиты представляют собой новые синергетические полимерные системы, проявляющие уникальные, исключительные свойства, что увеличивает их практическую функциональность. Однако на сегодняшний день в создании композиционных материалов остается множество вопросов по выявлению механизма образования гибридных систем, природы взаимодействия компонентов, поиска универсального метода получения композиционных полимерных материалов с заданными свойствами и возможности их дальнейшего практического применения.

Целью работы является разработка методов синтеза композиционных гидрогелевых материалов на основе сшитого полиакриламида и природных материалов, в частности, коллоидных частиц каолина, бентонита и монтмориллонита и исследование их физико-химических свойств.

#### *Экспериментальная часть*

Композиционные материалы на основе полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) и природных минералов синтезировали путем включения частиц каолина, бентонита и монтмориллонита в матрицу гидрогеля в условиях *in situ* [3].

В реакционную смесь, состоящую из 0,5 г акриламида (АА), добавляли 15 % водного раствора минерала, затем полученную смесь перемешивали в течение суток. Перед проведением полимеризации в приготовленную смесь добавляли по 10 или 15 мг сшивающего агента — метиленбисакриламида (МБАА) и 10 мг инициатора — персульфата аммония (ПСА). Смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации, заливали в шприц объемом 10 или 20 мл, продували аргоном в течение 2–3 мин, затем термостатировали на водяной бане при 60 °С в течение 30 мин. Полученные образцы композиционных гидрогелей промывали дистиллированной водой в течение 1 недели.

Были получены образцы композиционных гидрогелей с различным содержанием неорганических компонентов (глин) — каолина, бентонита и монтмориллонита, с концентрацией 5 %, 7,5, 10, 15, 20, 30 %.

Определение степени набухания гидрогелей проводили согласно [4]. Степень набухания полученных образцов вычисляли по формуле

$$\alpha = m_t - m_0 / m_0, \quad (1)$$

где  $m_t$  и  $m_0$  — массы равновесно набухшего и сухого гидрогеля соответственно.

Кинетику набухания образцов гидрогелей определяли по формуле [4]

$$m_t / m_\infty = kt^n, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная скорости набухания (характеристическая константа гидрогеля);  $n$  — характеристическая экспонента, описывающая механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля;  $t$  — время адсорбции;  $m_t$  — масса жидкости, сорбированной за время  $t$ ;  $m_\infty$  — масса жидкости, сорбированной в равновесно-набухшем состоянии, т.е. при  $t \rightarrow \infty$ . Константу  $k$  рассчитывали из пересечения касательной к кривой зависимости  $\ln(m_t / m_\infty)$  от  $\ln t$  с осью ординат, константу  $n$  — как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости  $\ln(m_t / m_\infty)$  от  $\ln t$ , при условии, что  $m_t / m_\infty < 0,6$  [5].

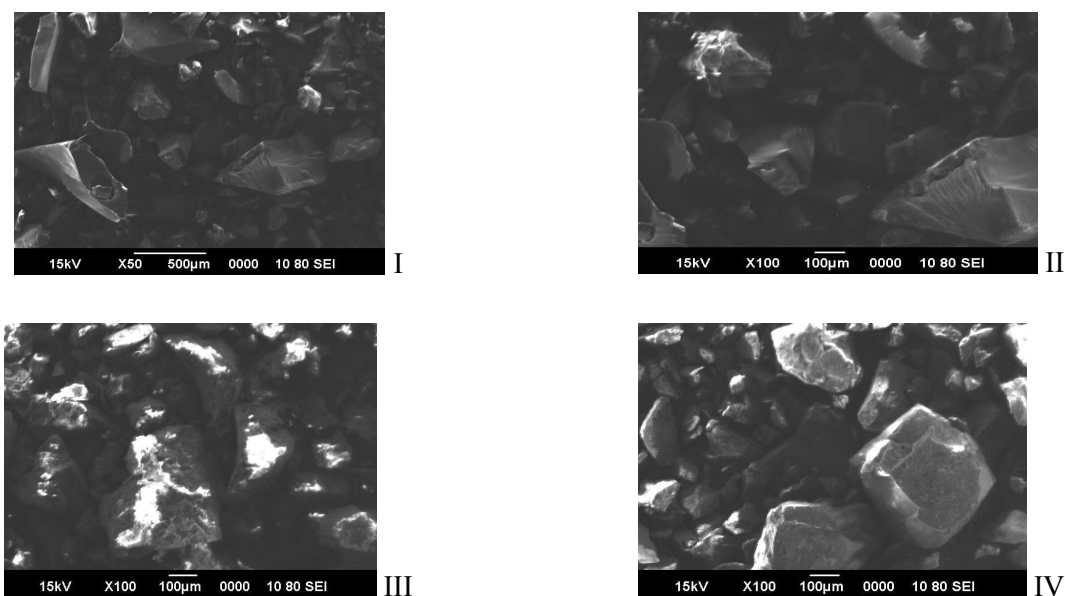
Морфологию поверхности полимерных гидрогелей определяли методом сканирующей электронной микроскопии с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа 6390 LVJEOL (Япония) [6].

Термические характеристики полученных образцов исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC131EVO» (Франция) в температурном интервале 50–500 °C при скорости нагрева 5 К/мин [6].

Механические свойства композиционных гидрогелей изучали с помощью сжимающего пластометра ПСМ-2 и разрывной машины РМИ-60.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены снимки поверхности образцов 10 % ПААГ, бентонита, каолина и монтмориллонита с содержанием МБАА (30 mg BIS), полученных в условиях *in situ*.



*I* — ПААГ; *II* — бентонит; *III* — каолин; *IV* — монтмориллонит

Рисунок 1. Микрофотографии анализируемой поверхности полученных композиционных гидрогелей

Как видно из рисунка 1, все образцы являются крупнопористыми, с размером пор от 20 до 100 мкм. Наличие больших пор в образцах обуславливает способность сшитых полимеров к значительным набуханиям в воде и в водных средах. Частицы, формирующие микроструктуру гидрогелей,

различаются по морфологии и размерам. Такой характер построения композита способствует повышению прочностных характеристик материала.

Изучены некоторые физико-химические свойства полученных материалов, в частности, динамика набухания композиционных гидрогелей в воде и в смеси водно-органических растворителей (вода–спирт, вода–ацетон), поведение композиционных гидрогелей в зависимости от ионной силы и pH среды.

На рисунке 2 приведена кинетика набухания гидрогелей, полученных в различных условиях.

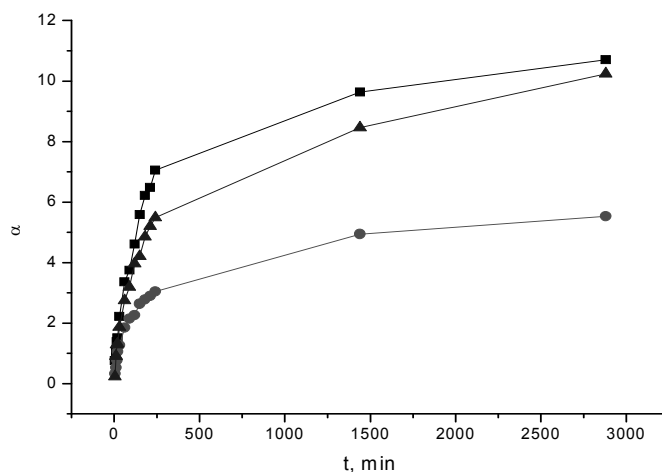


Рисунок 2. Кинетика набухания композиционных материалов в воде, содержащих бентонит (1), монтмориллонит (2) и каолин (3); содержание минералов в матрице ПААГ 5 %, сшивающего агента 20 мг

Как видно из рисунка 2, с увеличением времени набухания растет соответственно и степень набухания композиционных гидрогелей. Наибольшей степенью набухания в воде обладает образец на основе бентонита, наименьшей — образец на основе каолина.

Из кривых набухания гидрогелей определены значения параметра  $n$ , отражающего механизм диффузии жидкости в объем гидрогелей. В таблицах 1 и 2 приведены значения параметра  $n$  при постоянном содержании природных минералов (%) и МБАА (мг).

Согласно [4], при  $n = 0,5$  процесс диффузии жидкости в объем гидрогеля подчиняется закону Фика, при  $n > 0,5$  происходит аномальный транспорт жидкости, а при  $n = 1$  реализуется релаксационно-контролируемый транспорт молекул воды в объем полимерной сетки. Как видно из таблиц 1 и 2, диффузия воды в объем гидрогеля в основном подчиняется закону Фика.

Изучение поведения композиционных гидрогелей от pH среды показало слабую зависимость степени набухания от приведенного фактора. Это может быть связано с тем, что микрочастицы гидрогеля представляют собой соли слабой кислоты и слабого основания и в воде полностью ионизованы.

Т а б л и ц а 1

**Влияние концентрации МБАА  
при постоянном содержании природных минералов (%)  
на значение параметра  $n$**

| Природный минерал | %  | МБАА, мг | $n$  |
|-------------------|----|----------|------|
| Монтмориллонит    | 10 | 10       | 0,41 |
|                   |    | 15       | 0,40 |
|                   |    | 30       | 0,43 |
| Бентонит          | 10 | 10       | 0,39 |
|                   |    | 15       | 0,36 |
|                   |    | 30       | 0,42 |
| Каолин            | 10 | 10       | 0,35 |
|                   |    | 15       | 0,37 |
|                   |    | 30       | 0,39 |

**Влияние концентрации природных минералов  
при постоянном содержании МБАА (мг)  
на значение параметра  $n$**

| Природный минерал | МБАА, мг | %   | $n$  |
|-------------------|----------|-----|------|
| Бентонит          | 20       | 5   | 0,51 |
|                   |          | 7,5 | 0,57 |
|                   |          | 10  | 0,53 |
| Каолин            | 20       | 5   | 0,40 |
|                   |          | 7,5 | 0,43 |
|                   |          | 10  | 0,47 |
| Монтмориллонит    | 20       | 5   | 0,46 |
|                   |          | 7,5 | 0,52 |
|                   |          | 10  | 0,49 |

Определение зависимости степени набухания композиционных гидрогелей в смеси вода–ацетон, вода–этанол показало постепенное сжатие полимерной сетки с увеличением объема содержания органического растворителя. При составе смеси вода–ацетон (этанол) = 50:50 (об. %) все образцы гидрогелей коллапсируют. Это связано, с одной стороны, с постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к матрице полиакриламида, а с другой — конденсацией противоионов с полиионами, которые иммобилизованы в матрицу гидрогеля, с низкой диэлектрической проницаемостью.

Увеличение ионной силы в полимерных композитах ПААГ–бентонит, ПААГ–каолин, ПААГ–монтмориллонит приводит к сжатию образцов, что, по-видимому, связано с подавлением полиэлектролитной аномалии в присутствии низкомолекулярных ионов.

Изучены процессы фазового перехода композиционных гидрогелей с повышением температуры в интервале 50–500 °С. На рисунке 3 представлена термограмма гидрогеля ПААГ–бентонит (5, 10 %) с различным содержанием МБАА.

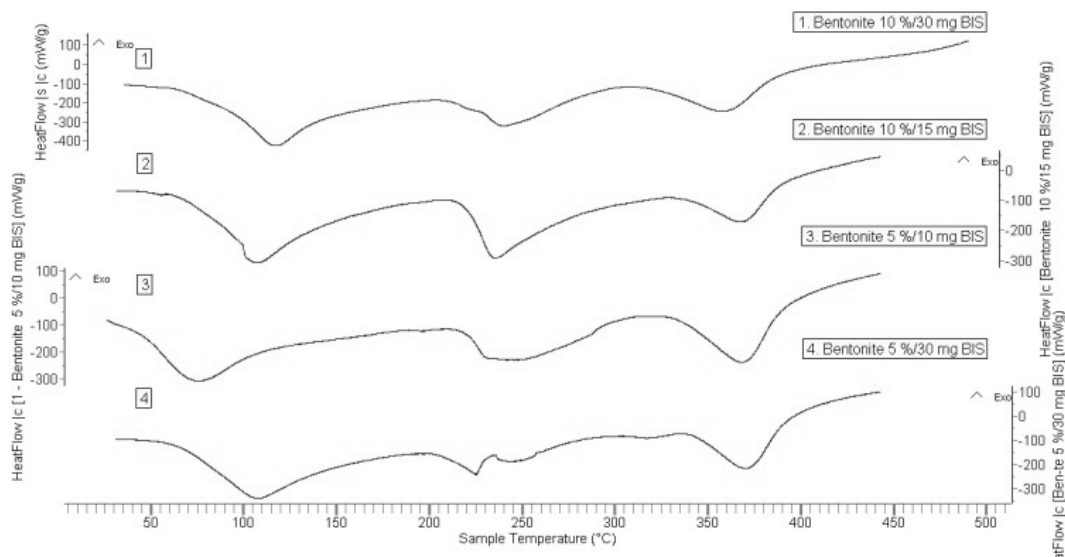
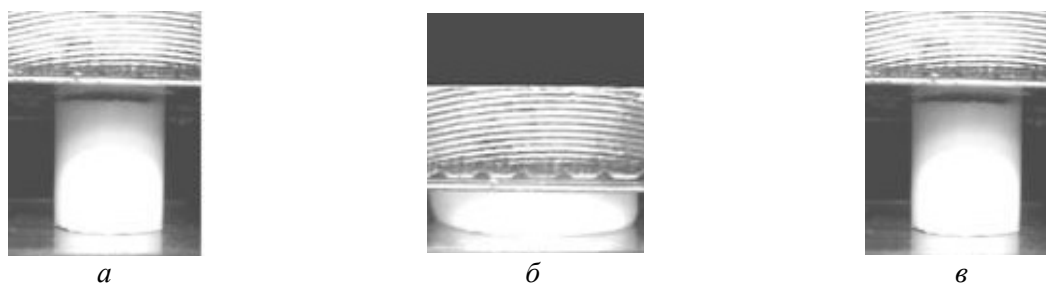


Рисунок 3. Термограммы гидрогеля ПААГ–бентонит (5,10 %) с различным содержанием МБАА

Как видно из рисунка 3, все пики на термограммах ПААГ–бентонит характеризуют эндотермический процесс. На термограммах присутствует широкий пик при температуре 70–120 °С, что объясняется удалением связанной воды. Далее начинаются процессы термической деструкции полимерной сетки. Пики при 220–390 °С для бентонита соответствуют деструкции той части полимерной сетки, которая не участвует в образовании композитной структуры. Высокотемпературные эндотермические пики при температуре свыше 390 °С для бентонита, по всей вероятности, отражают процесс термической деструкции композиционных материалов.

Исследованы механические свойства композиционных гидрогелей — эластичность и механическая прочность. На рисунке 4 представлена эластичность композиционного гидрогеля на основе ПААГ и каолина.



*а* — до деформации; *б* — деформация; *в* — после деформации

Рисунок 4. Эластичность композиционного гидрогеля на основе ПААГ и каолина

Как видно из рисунка 4, гидрогель на основе ПААГ и каолина после деформации восстановил свою первоначальную форму.

В таблице 3 представлены механические характеристики композиционных гидрогелей.

Т а б л и ц а 3

**Механические характеристики гидрогелей ПААГ–каолин, ПААГ–бентонит, ПААГ–монтмориллонит**

| Образец        | Содержание глины, % | Удлинение при разрыве, % | Предельная нагрузка на сжатие, КПа | Модуль Юнга, МПа |
|----------------|---------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------|
| Каолин         | 5                   | 39                       | 240                                | 0,721            |
|                | 7,5                 | 42                       | 301                                | 0,871            |
|                | 10                  | 47                       | 356                                | 0,939            |
| Бентонит       | 5                   | 49                       | 146                                | 0,320            |
|                | 7,5                 | 55                       | 158                                | 0,517            |
|                | 10                  | 68                       | 168                                | 1,150            |
| Монтмориллонит | 5                   | 110                      | 798                                | 3,9              |
|                | 7,5                 | 120                      | 849                                | 4,7              |
|                | 10                  | 134                      | 916                                | 5,3              |

Как видно из таблицы 3, по мере повышения содержания глины в матрице гидрогеля наблюдается увеличение значений удлинения при разрыве, прочности на разрыв и модуля Юнга ( $E$ ). Увеличение прочностных показателей гидрогелей указывает на сильное межфазное взаимодействие между полимером (органической матрицей) и глиной (неорганической частью) композитной структуры. Уменьшение содержания сшивающего агента способно увеличить гибкость всего материала, а увеличение содержания глин в объеме гидрогелей приводит к усилению механических свойств образцов.

Таким образом, получены новые композиционные материалы на основе полимерного гидрогеля и неорганических компонентов путем включения частиц каолина, бентонита и монтмориллонита в матрицу полиакриламидного гидрогеля в условиях *in situ*. Исследованы физико-химические и механические свойства синтезированных полимерных гидрогелей. Полученные композиционные материалы проявляют выраженные сорбционные и механические свойства, устойчивы к воздействиям температуры и pH среды, что позволяет использовать их в качестве суперсорбентов, эндопротезов, заменителей хрящевых тканей, контактных линз.

**Список литературы**

- 1 Osada Y., Gong J. Soft and wet materials: polymer gels // Advanced Materials. — 2005. — Vol. 10. — P. 827–837.
- 2 Essawy H. Poly(methyl methacrylate) — kaolinite nanocomposites prepared by interfacial polymerization with redox initiator system // Colloid and Polymer Science. — 2008. — Vol. 286. — P. 95–803.

- 3 *Ibraeva Zh.E., Hahn M., Jaeger W., Laschewsky A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E.* Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid // *Macromolecular Materials and Engineering*. — 2005. — Vol. 290. — P. 769–777.
- 4 *Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E.* Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20. — P. 2546–2552.
- 5 *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery // *Journal Applied Polymer Science*. — 2003. — Vol. 89. — P. 1606–1613.
- 6 *Akkaya R., Ulusoy U.* Preparation and Characterization of Poly(acrylamide/maleic acid) — based hydrogels Composites // *Hacettepe Journal Biology and Chemistry*. — 2011. — Vol. 39, No. 4. — P. 359–370.

Б.Х.Мұсабаева, Л.К.Оразжанова, С.Е.Құдайбергенов, А.Е.Жиенбекова

### **Табиғи минералдар және полиакриламид негізінде композициялық гидрогельді материалдардың қасиеттерін зерттеу**

Табиғи минералдарды (бентонит, каолин, монтмориллонит) полиакриламидті гидрогельді матрицаға импрегирлеу әдісімен *in situ* талабымен жаңа полимерлі композициялар алынды. Бұл гидрогельді материалдардың құрылымы мен морфологиясы, олардың физика-химиялық және механикалық қасиеттері жанөжакты зерттелді.

B.Kh.Mussabayeva, L.K.Orazzhanova, S.E.Kudaibergenov, A.Ye.Zhiyenbekova

### **Determination of the properties of the composite hydrogel materials based on polyacrylamid and natural minerals**

New polymer compositions have been obtained by inclusion of natural minerals (bentonite, kaoline, montmorillonit) *in situ* in the matrix of polyacrylamide hydrogel. Structure and morphology of the hydrogel materials have been determined and their physical, chemical and mechanical properties have been studied.

S.D.Fazylov<sup>1</sup>, O.A.Nurkenov<sup>1</sup>, I.V.Kulakov<sup>2</sup>, A.E.Arinova<sup>1</sup>, Zh.B.Satpayeva<sup>1</sup>,  
S.Z.Zakarin<sup>3</sup>, A.Zh.Issayeva<sup>1</sup>, G.Zh.Karipova<sup>1</sup>, D.S.Issabekova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda;*

<sup>2</sup>*Omsk State University, Russia;*

<sup>3</sup>*Karaganda Economic University*

(E-mail: iosu8990@mail.ru)

## Interaction of *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol with 4-morpholylbenzaldehyde in the conditions of convectional heating and microwave activation

The synthesis of 1,3-oxazolidine was made by condensation reaction of *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol with 4-(N-morpholyl)-benzaldehyde under the conditions of convectional and microwave activation. The structure of 1,3-oxazolidine has been proved by IR- and <sup>1</sup>H NMR-spectroscopies. Physico-chemical constants of the oxazolidine obtained by both methods were identical. 4-(N-morpholyl)-benzaldehyde, 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidine-2-yl)phenyl)morpholine obtained very promising in terms of learning conformational features of the structure and biological properties. The structure of the new heterocyclic compounds — 4-(N-morpholyl)-benzaldehyde, 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidine-2-yl)phenyl)morpholine is proved by data IR and NMR <sup>1</sup>H spectroscopy, as well as a comparative study of the influence of convection and microwave heating on the yield and character formation of the final product has been made.

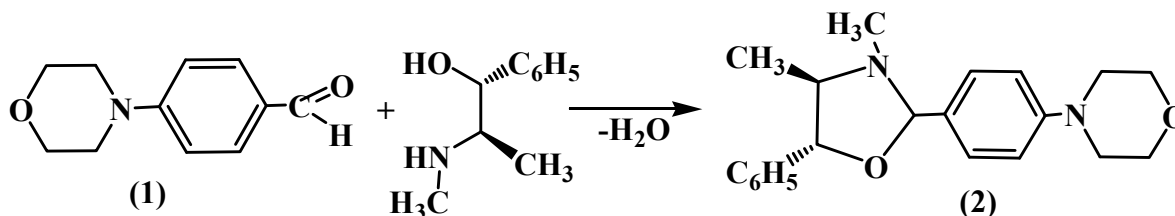
**Key words:** 1,3-oxazolidines, *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol, alkaloid of *d*-pseudoethedrine, β-aminoalcohols, 4-morpholinephenylic, tetramethylsilane, 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidine-2-yl)phenyl)morpholine, spin-spin interaction.

### Introduction

High interest to 1,3-oxazolidines is caused by the fact that these compounds possess unique properties which allow to use them for different practical purposes in medicine and industry, and they are of great scientific interest as the products of enantioselective synthesis of planar-chiral compounds [1–3]. The absolute configurations of chiral centers of 1,3-oxazolidine compounds obtained on the basis of *d*- and *l*-ephedrine have been previously determined by us [4]. Availability of these compounds stimulates intensive development of the synthesis methods as well as the expansion of a number of new oxazolidine representatives.

### Results and discussion

We have studied the interaction of *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol (the alkaloid of *d*-pseudoethedrine) (1) with 4-morpholylbenzaldehyde in absolute benzene medium which leads to the formation of oxazolidine (2) according to the following scheme:



The reaction mixture was boiled for 2 hours in the flask equipped with Dean-Stark trap. The yield of the product (2) was 72 %. With the aim of increasing the yield of a targeted product (2) and comparative study of the process of formation of the final product the interaction of 4-morpholylbenzaldehyde (1) with *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol was carried out under the conditions of microwave activation. As a result of investigations of the influence of microwave field on reaction medium it was found that during irradiation of the ethanol solution of reaction mixture during 15–20 min with pauses at 500 Wt the process goes likewise stereoselectively (according to the results of TLC) with the formation of individual epimer (2) with the yield of 99.5 %. Physicochemical constants of oxazolidine (2) obtained by both methods were identical. The results of TLC have shown that the only one product is formed as a result of the reaction.

Different configurations of chiral centers in the molecules of *d*- and *l*-ephedrine should lead to different conformations of oxazolidine cycle (2). According to data given by different researchers [5–8], the interaction of  $\beta$ -aminoalcohols with different aldehydes usually proceeds stereoselectively either with the formation of *S*-stereoisomer or *R*-epimer.

Stereoselectiveness of the process depends on the nature of reagents and solvents.

The structure of the compound (2) has been investigated on the basis of the results of IR- and  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy ( $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz). In the IR-spectra of the compound (2) there is no absorption band of hydroxyl and carbonyl groups of the initial reagents.

It was established from the  $^1\text{H}$  NMR-spectra of oxazolidine (2) that in the weak field area along with the signals of protons of phenyl cycle with 7.30–7.42 ppm there are two duplets which are typical to ortho- and meta-protons of 4-morpholinephenylic fragment with 6.95 and 7.35 ppm correspondingly (figure). The signal of secondary methyl group as a doublet ( $J_{\text{HH}}$  5.8 Hz) resonates at 1.12 ppm, and the signal of N-methyl group is situated at 2.39–2.45 ppm as a singlet. The methine proton which is vinyl to hydroxyl-group resonates at 2.39–2.45 ppm as a complex multiplet. The signal of methine proton of CH-O group is seen in the 4.63 ppm and splits into doublet  $J=4.6$  Hz because of the spin-spin interaction with neighboring proton. The methine proton in the position C2 of oxazolidine cycle resonates in the range of 4.83 ppm as a singlet. The signals of protons of  $\text{NCH}_2$ - and  $\text{OCH}_2$  groups of morpholine fragment are seen as two triplets in the range of 3.13 and 3.74 ppm correspondingly. The ratio of integral intensiveness of the signals corresponds to the structure (2).

On the basis of spectroscopic study of the structure of obtained oxazolidine (2) and literature [5–8], it can be claimed that when *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol (alkaloid of *d*-pseudoephedrine) interacts with 4-morpholyl-benzaldehyde the oxazolidine (2) of *S*-configuration of C2 atom of oxazolidine cycle (1) is formed. It can most likely be the result of thermodynamic control of cyclization process, i.e. under conditions studied 2*R*-stereoisomers are sterically less favorable.

#### The conclusion

So, on the basis of *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol (alkaloid of *d*-pseudoephedrine) a novel heterocyclic compound — 4-(4-((4*R*, 5*R*)-3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidine-2-yl)phenyl)morpholine (2) was obtained. It is quite promising substance for investigation of conformational features of the structure as well as its biological properties. The structure of the compound is proved by data obtained by IR- and  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy. Also comparative study of the influence of convectional and microwave heating on the yield and character of formation of the final product was carried out.

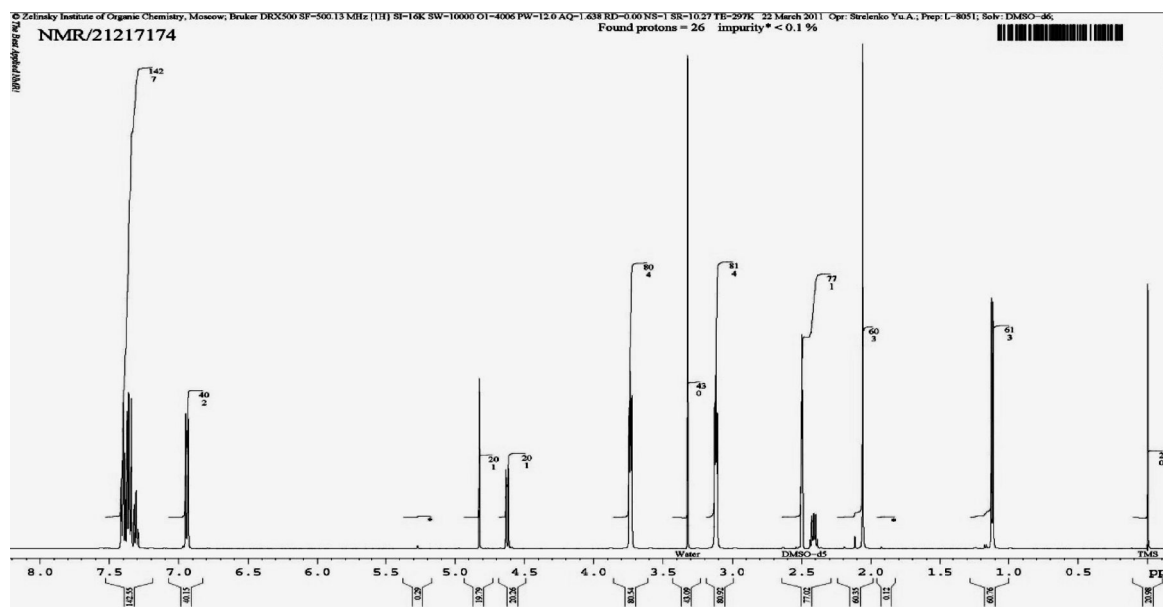


Figure.  $^1\text{H}$  NMR-spectra of 4-(4-((4*R*, 5*R*)-3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidine-2-yl)phenyl)morpholine (2)

## Experimental part

$^1\text{H}$  NMR-spectra were recorded on spectrometer Bruker DRX500 with the frequency of 500 MHz in  $\text{DMSO-d}_6$  of relativity internal standard of tetramethylsilane. IR-spectra were made by Fourier transform spectrometer «AVATAR-320» in a pill with KBr. Mass-spectrum was made on FINNIGAN MAT.INCOS 50 by direct introduction of the substance with the ionization energy of 70 eV. Melting temperature was determined on «Boetius». TLC analysis was made on «Sorbfil» plates, manifestation by iodine vapors.

**4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-dimethyl-5-phenyloxazolidine-2-yl)phenyl)morpholine (2) in the classical conditions.** The mixture of 0.68 g (0.004 moles) of *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol and 0.78 g (0.004 moles) of 4-morpholyl-benzaldehyde in 30 ml of absolute benzene had been boiling for 2 hours with azeotropic distillation which is formed during the reaction of water. After finishing the reaction the solvent had been evaporated and the residue was passed through the column with aluminium oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , where the eluent is benzene.

After evaporation of the solvent the residue was crystallized and 0.97 g of the product (2) was obtained with melting point at 133–134 °C.

**The synthesis (2) under the condition of microwave radiation.** 0.68 g (0.004 moles) of *d*-treo-2-methylamino-1-phenyl-1-propanol and 0.78 g (0.004 moles) of 4-morpholyl-benzaldehyde in 30 ml of absolute toluene were put into 100 ml volume cone flask and 1–2 drops of formic acid were added. The reaction mixture was subjected to microwave radiation within 15–20 minutes at 500 Wt. The resulting precipitate was filtered, washed with toluene and dried at room temperature. The compound was recrystallized from the mixture of benzene – 2-propanol (2:1). 1.29 g (96 %) of the product with melting point at 133–134 °C was obtained.  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$ , ppm: 1.12 d (3H,  $\text{CH}_3\text{-C}$ ,  $J_{\text{HH}}$  7.2 Hz), 2.06 s (3H,  $\text{CH}_3\text{-N}$ ), 2.42 m (1H,  $\text{CH-N}$ ), 3.12 t (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.74 t (2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.63 d (1H,  $\text{CH-O}$ ,  $J_{\text{HH}}$  7.4 Hz), 4.82 s (1H,  $\text{CH-Ar}$ ), 6.94 d (1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ,  $J_{\text{HH}}$  7.6 Hz), 7.38 d (1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.28–7.42 m (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Found, %: C 74.59; H 7.80; N 8.34.  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ . Calculated, %: C 74.52; H 7.74; N 8.28.

## References

- 1 Beckett A.H., Jones G.R. // Tetrahedron Let. — 1977. — Vol. 33. — P. 3313.
- 2 Bourne S.A., Fitz L.D., Kaskhayap R.P., Krawiec M., Walke R.B., Watson W.H., Williams L.M. // J.Chem. Soc. Crystallogr. — 1987. — Vol. 1. — P. 3544.
- 3 Khruscheva N.S., Loim Nikalay M., Sokolov V., Makhaev V. D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. — 1997. — Vol. 16. — P. 2425.
- 4 Fazylov S.D., Gazaliyev A.M., Nurkenov O.A. Chosen Methods of the Synthesis and Modification of Heterocycles / Ed. by V.G.Kartsev. — 2004. — Vol. 2. — P. 493.
- 5 Neelakantan L. // J. Org. Chem. — 1971. — Vol. 16. — P. 2256.
- 6 Davtyan S.M., Papayan G.L., Oganyan M.A. // Armenian Chem. J. — 1984. — Vol. 34. — P. 242.
- 7 Agami C., Rizk T. // Chem J. Soc. Commun. — 1983. — Vol. 9. — P. 1485.
- 8 Santiesteban F., Grimaldo C., Conteras R., Wrack Meyer B. // J. Org. Chem. — 1971. — Vol. 16. — P. 2252.

С.Д.Фазылов, О.А.Нұркенов, И.В.Кулаков, А.Е.Арынова,  
Ж.Б.Сатпаева, С.З.Закарин, А.Ж.Исаева, Г.Ж.Кәріпова, Д.С.Исабекова

### Конвекционды жылыту мен микротолқынды активация шарттарында *d*-трео-2-метиламино-1-фенил-1-пропано-ның 4-морфолилбензальдегидімен өзара әсерлесуі

Мақалада *d*-трео-2-метиламино-1-фенил-1-пропанол мен 4-морфолилбензальдегидті конвекционды қыздыру және микротолқынды белсендендіру жағдайында әрекеттестіру арқылы алынған 1,3-оксазолидинді синтездеудің шамалары көрсетілген. Екі әдіспен алынған оксазолидиннің физика-химиялық тұрақтылары ұқсас болып шықты. Алынған 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин-2-ил)-фенил)морфолин құрылымының конформационды ерекшеліктері және де биологиялық қасиеттері болашағы зор болып табылады. Сонымен қатар шығым мен ақырғы өнімнің түзілу сипатына конвекционды және микротолқынды қыздырудың әсері салыстырмалы түрде зерттелді. 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин-2-ил)фенил)морфолин жаңа гетероциклдық коспасының құрылымы ИҚ- мен ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопия жолымен дәлелденді.

С.Д.Фазылов, О.А.Нуркенов, И.В.Кулаков, А.Е.Аринова,  
Ж.Б.Сатпаева, С.З.Закарин, А.Ж.Исаева, Г.Ж.Карипова, Д.С.Исабекова

**Взаимодействие *d*-трео-2-метиламино-1-фенил-1-пропанола  
с 4-морфолилбензальдегидом в условиях конвекционного нагрева  
и микроволновой активации**

В статье приведены данные по синтезу 1,3-оксазолидина взаимодействием *d*-трео-2-метиламино-1-фенил-1-пропанола с 4-морфолилбензальдегидом в условиях конвекционного нагрева и микроволновой активации. Показано, что физико-химические константы 1,3-оксазолидина, полученного обоими методами, оказались идентичными. Полученный 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин-2-ил)фенил)морфолин является весьма перспективным в плане изучения как конформационных особенностей строения, так и биологических свойств. Проведено сравнительное изучение влияния конвекционного и микроволнового нагревов на выход и характер образования конечного продукта. Строение 4-(4-((4*R*,5*R*)-3,4-диметил-5-фенилоксазолидин-2-ил)фенил)морфолина доказано данными ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопии.

О.А.Нуркенов<sup>1</sup>, Т.М.Сейлханов<sup>2</sup>, С.Д.Фазылов<sup>1</sup>, А.Ж.Исаева<sup>1</sup>,  
С.К.Кабиева<sup>3</sup>, А.Т.Такибаева<sup>3</sup>, А.Б.Татеева<sup>4</sup>, А.Е.Аринова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда;

<sup>2</sup>Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова;

<sup>3</sup>Карагандинский государственный технический университет;

<sup>4</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова  
(E-mail: nurkenov\_oral@mail.ru)

## Получение и исследование супрамолекулярного комплекса включения лупинина с $\beta$ -циклодекстрином методом спектроскопии ЯМР

В статье изучены одномерные ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и двумерные (COSY, HMQC) спектры ЯМР лупинина,  $\beta$ -циклодекстрина и их комплексов включения. Определены изменения значений химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  субстрата и рецептора в свободном состоянии и в составе комплекса. По изменению величин химических сдвигов лупинина и  $\beta$ -циклодекстрина в свободном состоянии и в составе комплексов включения установлено образование внутримолекулярных комплексов. По результатам одно- и двумерных гомо- и гетероядерных корреляций, а также ЯМР-спектроскопических интегральных данных показано, что полученные супрамолекулярные комплексы включения лупинина с  $\beta$ -циклодекстрином имеют состав 1:1 с полным вхождением молекулы лупинина во внутреннюю сферу рецептора.

**Ключевые слова:** алкалоид лупинин,  $\beta$ -циклодекстрин, спектроскопия ЯМР.

В фармацевтической промышленности при производстве лекарственных форм широко используется метод комплексообразования. Стабильность образованных комплексов биологически активного вещества и инертного носителя зависит не только от химических свойств активного компонента, но и, в равной степени, от свойств молекул носителя. Важными при подборе вещества матрицы являются такие критерии, как безвредность и биодоступность.

Всем этим требованиям соответствуют циклодекстрины [1]. Хорошо известной особенностью циклодекстринов является их способность формировать твердые комплексы включения (комплексы «хозяин–гость») с широким кругом соединений за счет молекулярных нековалентных взаимодействий [2]. В этих комплексах молекулы гостя удерживаются внутренней полостью молекул циклодекстрина (хозяина). Включение в циклодекстрин оказывает влияние на физико-химические свойства молекул гостя, в том числе увеличивает растворимость плохо растворимых соединений. Наиболее интересным является использование в качестве «гостя» природных соединений, в частности алкалоида лупинина, производные которого обладают противовирусной, противоопухолевой, гепатопротекторной, противотуберкулезной и антихолинэстеразной активностью [3].

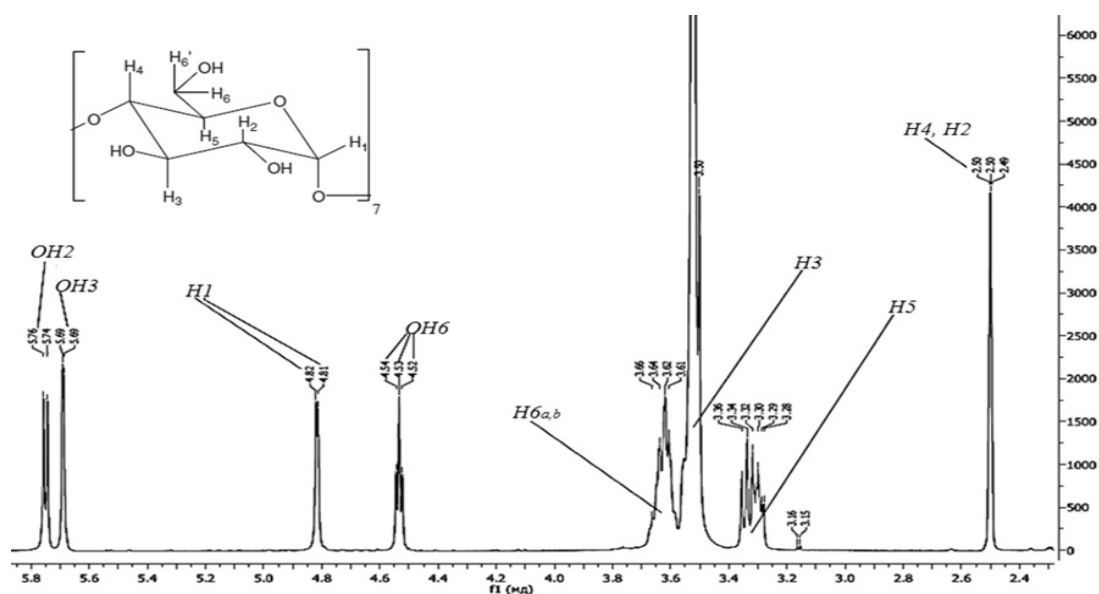
Для получения инкапсулированной формы лупинина использован метод соосаждения из водно-этанольного раствора смеси алкалоида лупинина с  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -ЦД). А именно к 0,001 моль спиртового раствора лупинина добавляли 0,001 моль водного раствора  $\beta$ -ЦД и нагревали до 50 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промывали ацетоном и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 40 °С в течение 5 ч.

Спектры ЯМР лупинина,  $\beta$ -ЦД и их супрамолекулярного комплекса снимали в  $\text{DMSO-d}_6$  на спектрометре JNN-ECA 400 (400 и 100 МГц на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) компании «Jeol» производства Японии. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного диметилсульфоксида.

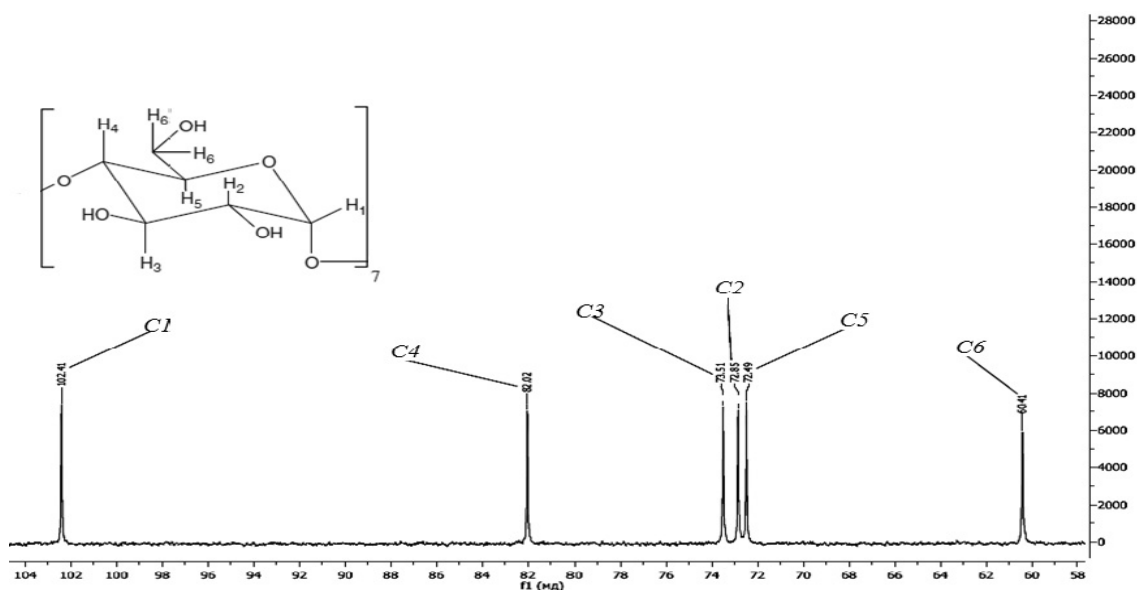
ЯМР-спектроскопический метод изучения комплексообразования основан на установлении разницы в значениях химических сдвигов различных ядер молекул гостя и хозяина в индивидуальной и связанной формах [4, 5]. Инкапсулирование субстрата сопровождается невалентным (гидрофильным) связыванием определенных атомов, что приводит к смещению сигналов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  по шкале  $\delta$ . Таким образом, для подтверждения существования комплекса и установления его структурных характеристик необходимо произвести сравнительный анализ спектров субстрата и рецептора в свободном состоянии и в составе комплекса.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр индивидуального  $\beta$ -ЦД (рис. 1) характеризуется проявлением шести групп сигналов. Наиболее низкопольный дублетный сигнал в диапазоне 5,71–5,73 м.д. с расщеплением 4 Гц

принадлежит протону гидроксильной группы при атоме С-2. Также в области слабого поля резонирует протон ОН-группы соседнего атома (ОН-3), находящийся во внутренней полости молекулы ЦД ( $\delta=5,66$  м.д., дублет). Дублетный сигнал в области 4,77–4,78 м.д. соответствует протону Н-1. Расположение указанного протона в более слабом поле по сравнению с протонами других СН-групп обусловлено влиянием со стороны атома кислорода. Гидроксильная группа ОН-6 резонирует, расщепляясь на триплет с центром 4,48 м.д. В области сильного поля (3,49–3,60 м.д.) наблюдается накопление сигналов Н-6 *a, b* метиленовой группы. Высокоинтенсивный сигнал при 3,45 м.д. соответствует протонам Н-3 и Н-5 глюкопиранозного звена. В диапазоне от 3,23 до 3,32 м.д. проявляются метиновые протоны Н-2 и Н-4.

Рисунок 1. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр  $\beta$ -ЦД

Углеродный спектр  $\beta$ -ЦД (рис. 2) представляет собой пять сигналов ядер  $^{13}\text{C}$  элементарного звена. В сильнополевой части проявляется сигнал атома углерода С-6 ( $\delta=60,41$  м.д.). Сигналы при 72,49, 72,85 и 73,51 м.д. обусловлены атомами С-5, С-2 и С-3 соответственно. В области более слабого поля (82,02 и 102,41 м.д.) наблюдаются сигналы атомов углерода (С-4 и С-1 соответственно), непосредственно связанных с соседним глюкопиранозным звеном через кислородный мостик.

Рисунок 2. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр  $\beta$ -ЦД

С помощью двумерных спектров  $\beta$ -ЦД в форматах COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) и HMQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) (рис. 3, 4) были установлены гомо- и гетероядерные взаимодействия соответствующих ядер глюкопиранозного звена.

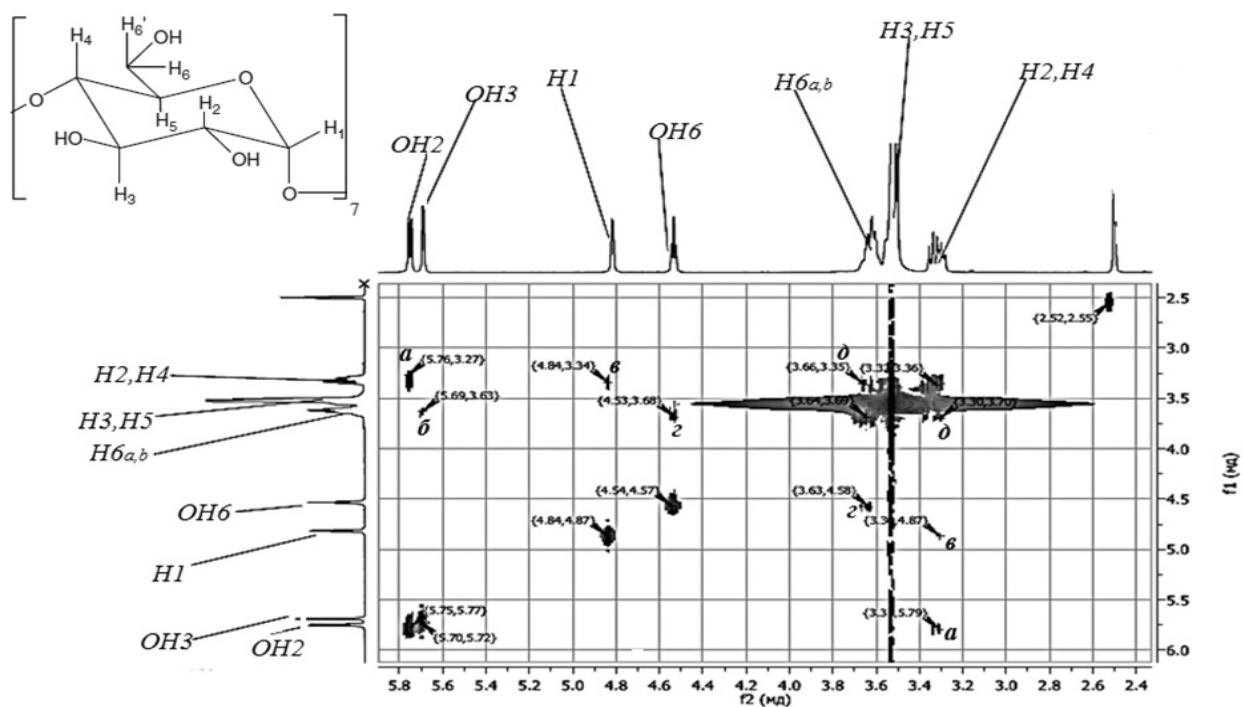


Рисунок 3. COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) ЯМР спектр  $\beta$ -циклодекстрина

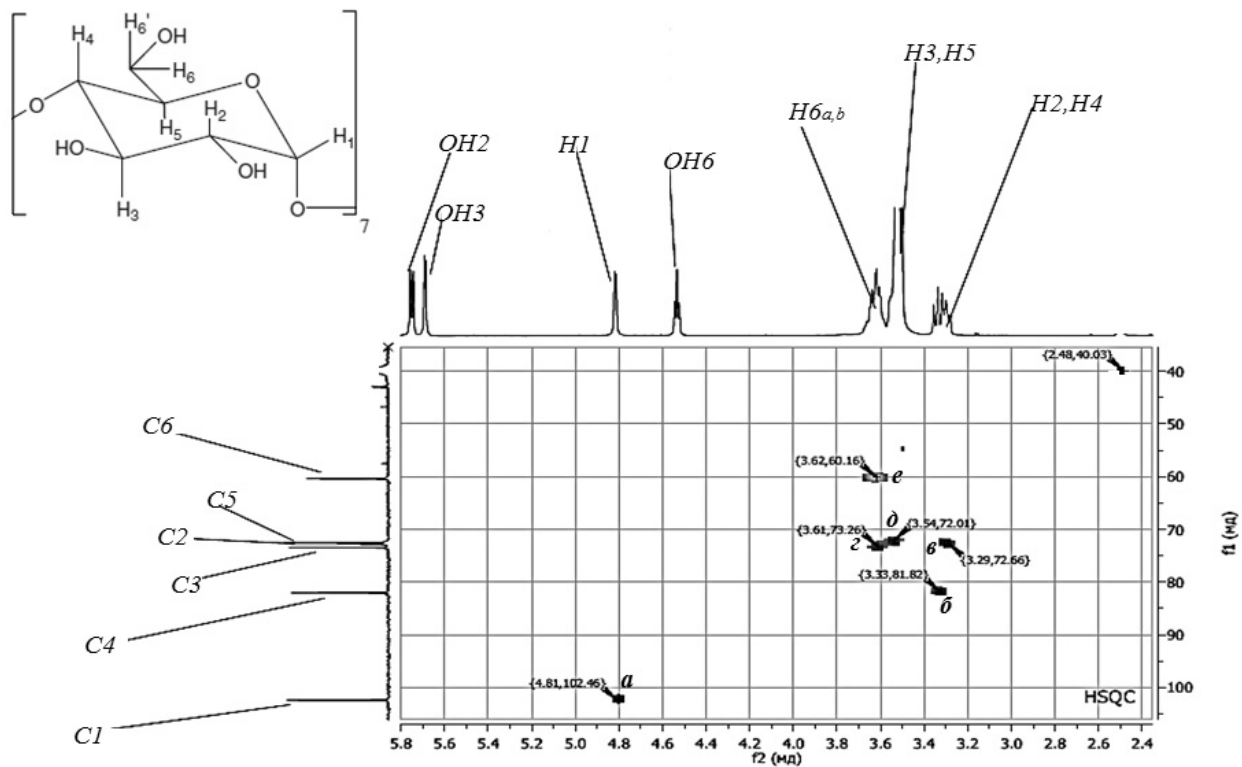


Рисунок 4. HMQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) ЯМР спектр  $\beta$ -циклодекстрина

Обратимся к ЯМР спектрам индивидуальной молекулы-гостя. В области сильного поля (1,03–1,64 м.д. и 1,75–1,91 м.д.) ПМР спектра лупинина (рис. 5, 6) наблюдаются сигналы интенсивностью 10Н и 4Н соответственно протонов  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}$ -групп системы конденсированных колец. Дублетный сигнал при 2,65–2,67 м.д. с интегралом 2Н можно отнести к протонам вторичного атома С-10. Наиболее слабopольный сигнал (3,47–3,59 м.д.) принадлежит метиленовым протонам при ОН-группе.

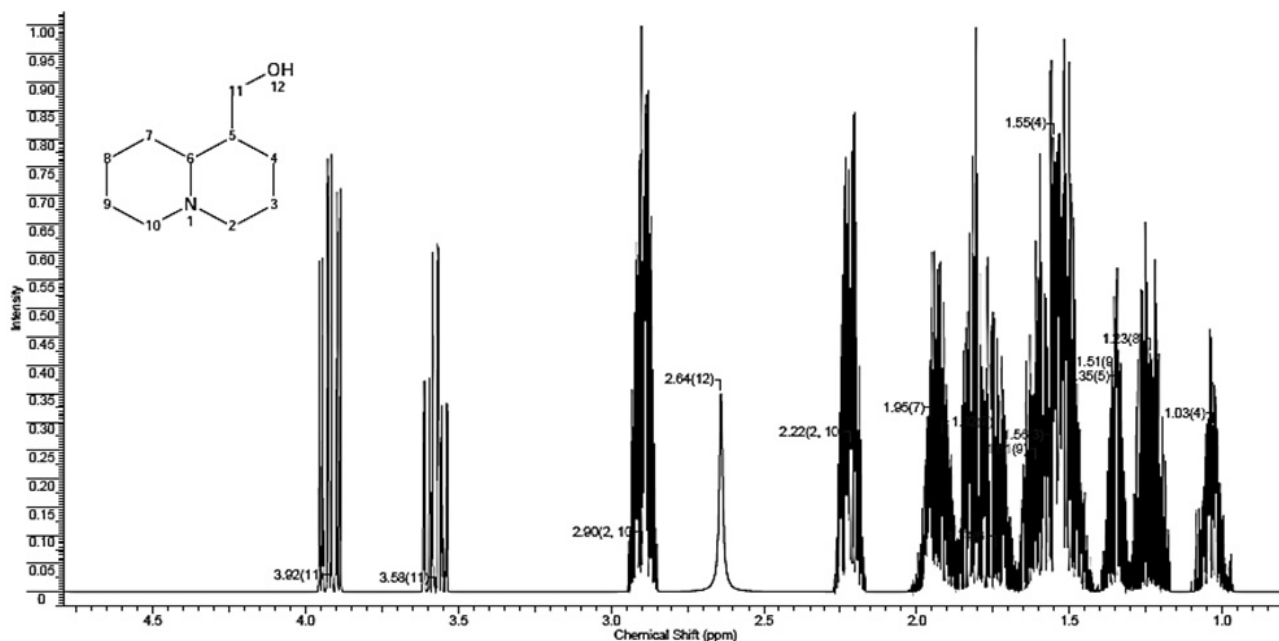
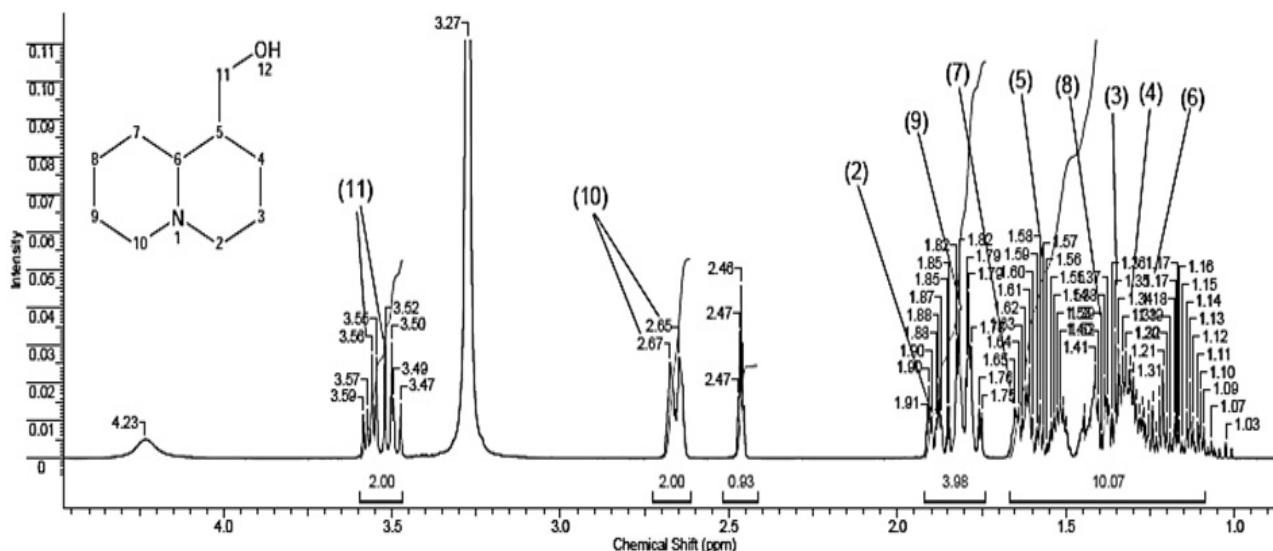


Рисунок 5. Моделированный ЯМР  $^1\text{H}$  спектр лупинина



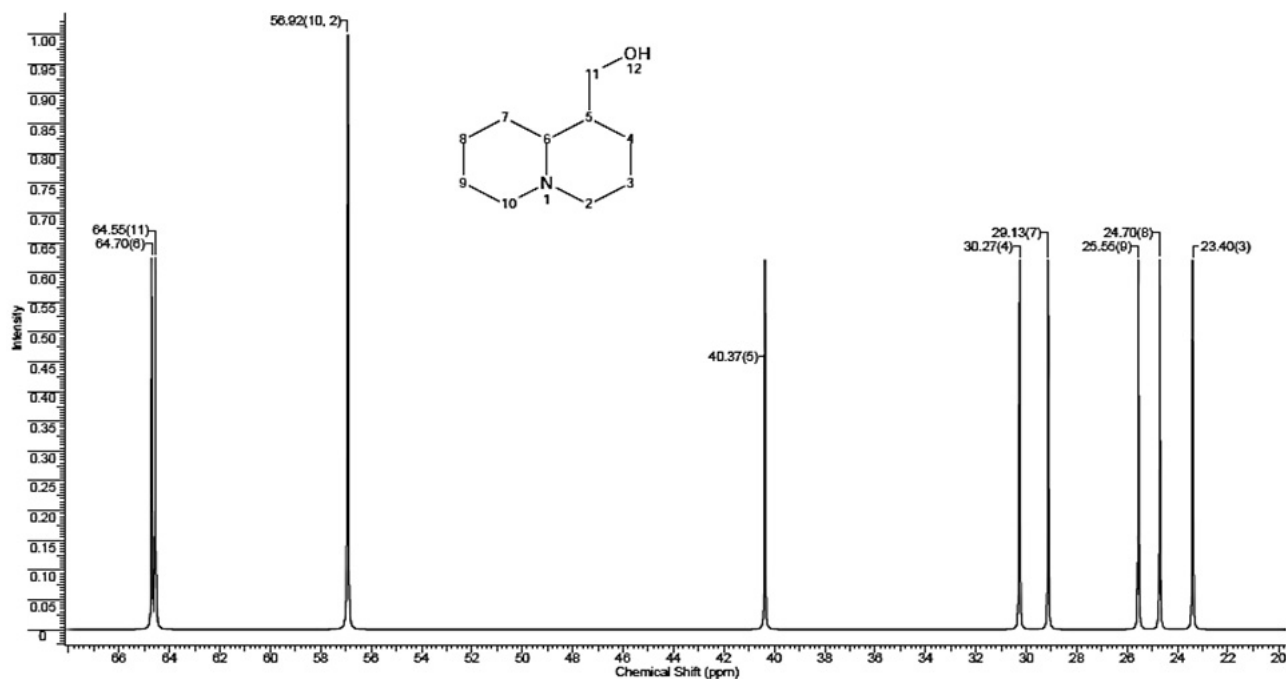


Рисунок 7. Моделированный ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр лупинина

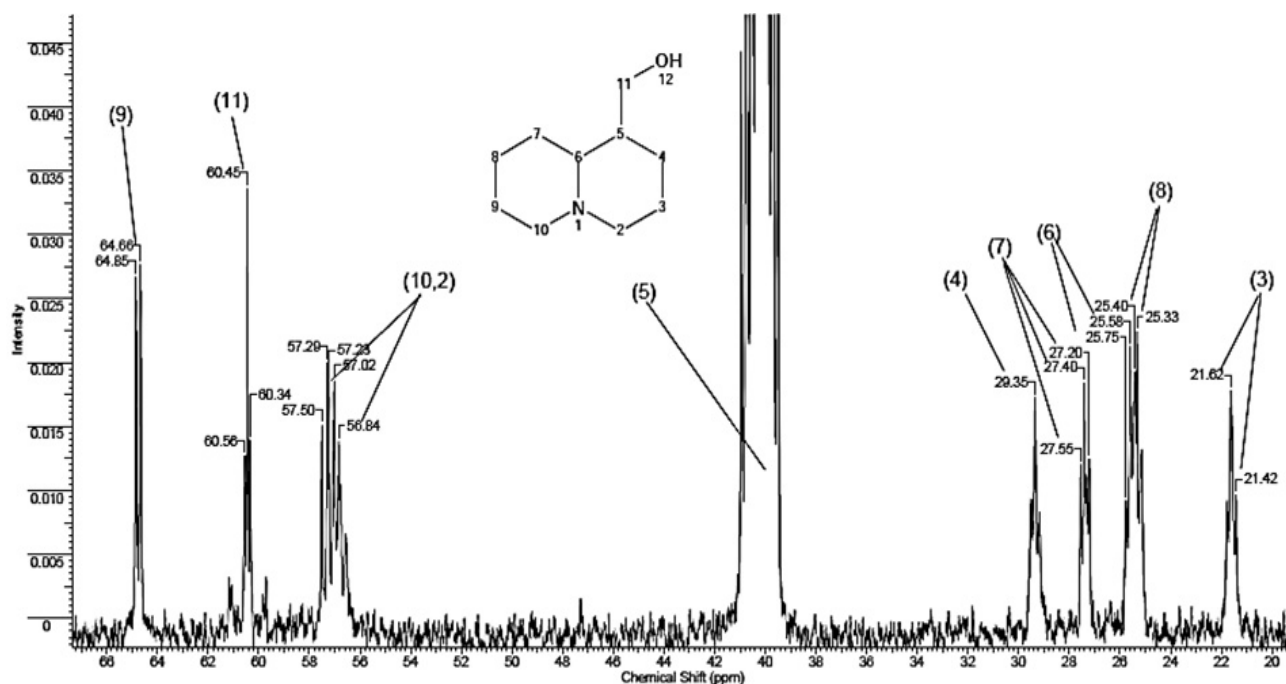
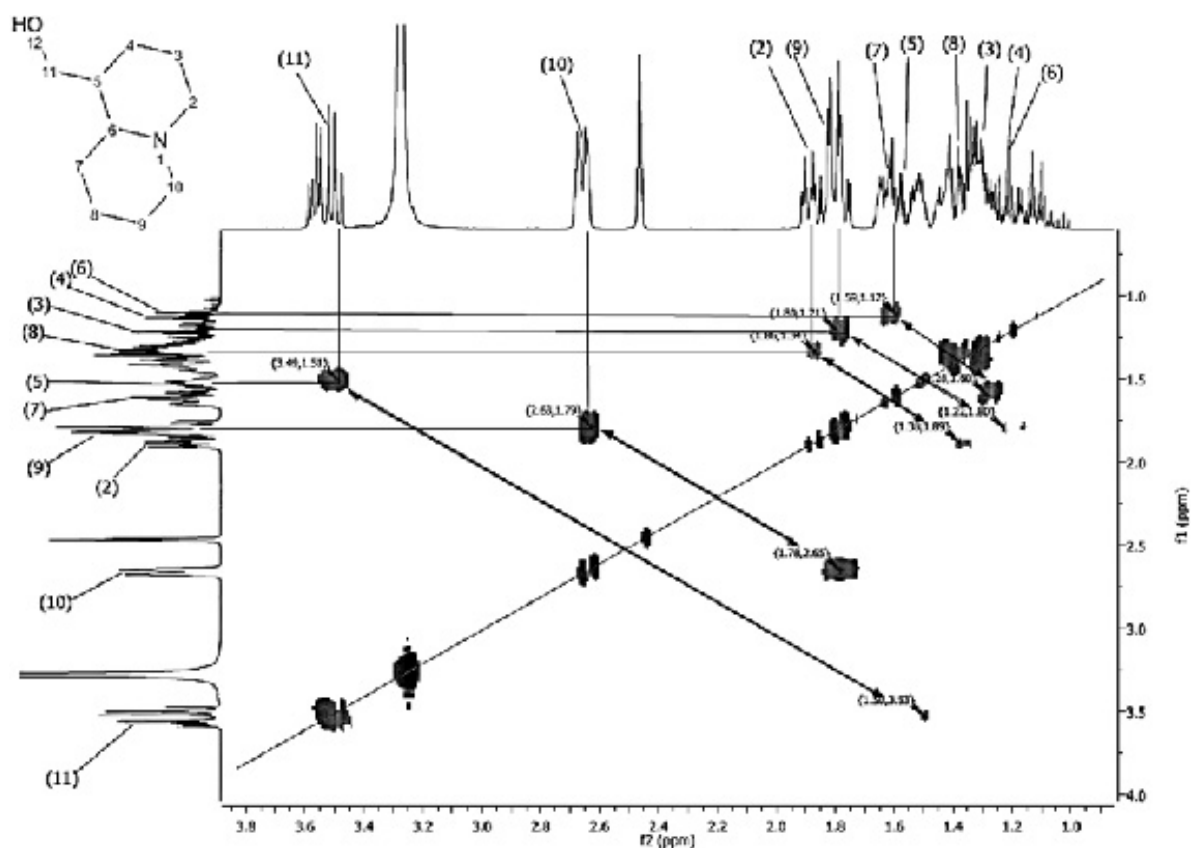
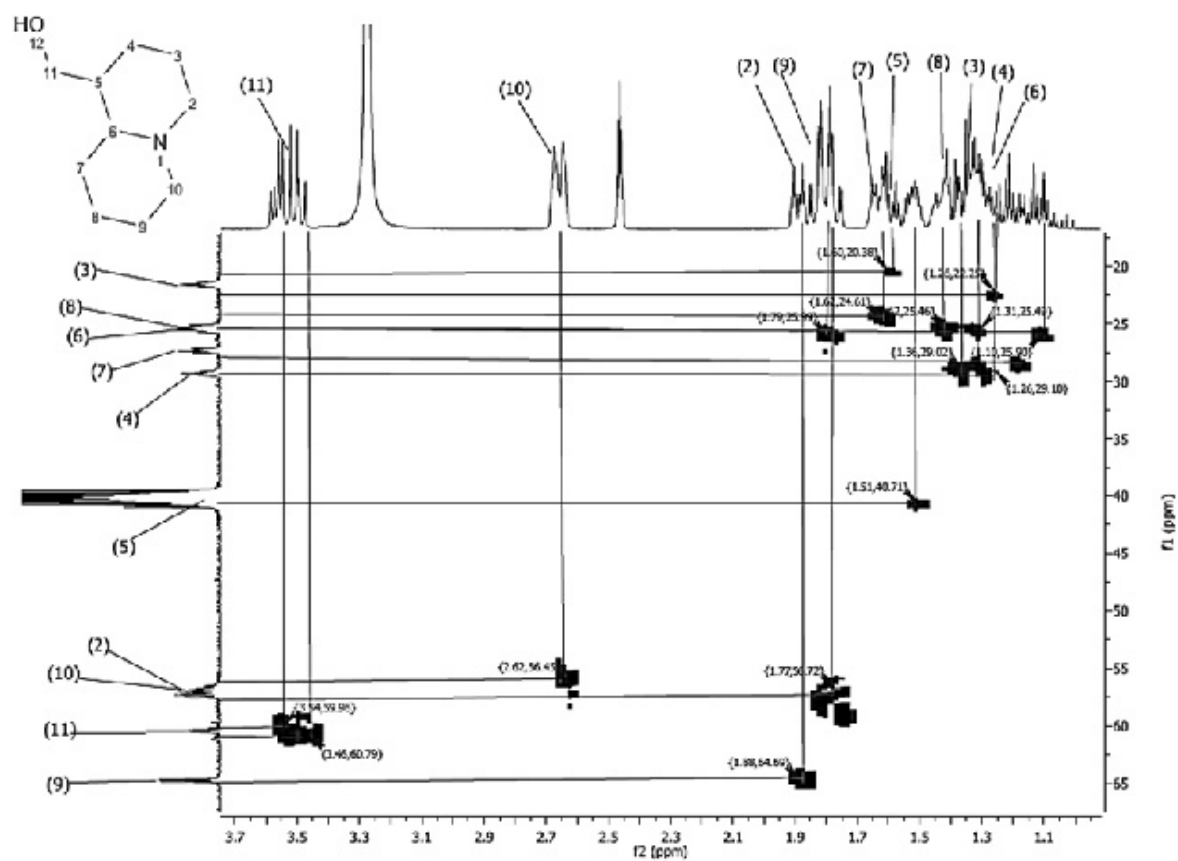


Рисунок 8. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр лупинина

Анализ двумерных спектров COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) и HMQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) (рис. 9, 10) позволил установить гомо- и гетероядерные взаимодействия в молекуле субстрата. Корреляции COSY, осуществляемые через три связи, определены между протонами системы конденсированных ядер молекулы лупинина (рис. 11). Взаимодействия углеродных атомов с протонами через одну связь схематически отображены на рисунке 12.

Рисунок 9. COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) спектр лупининаРисунок 10. HMQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) спектр лупинина

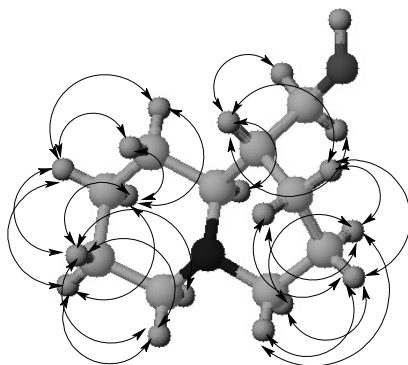


Рисунок 11. Схема корреляций COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) молекулы лупинина

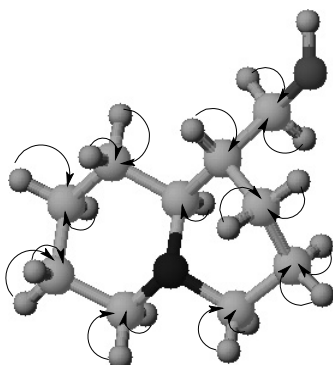


Рисунок 12. Схема корреляций HMQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) молекулы лупинина

В процессе инкапсулирования происходит невалентное связывание атомов, что отражается на химических сдвигах сигналов. Эквивалентные сигналы протонов конденсированных ядер лупинина проявляются в спектре комплекса включения с  $\beta$ -ЦД в диапазонах 1,00–1,62 и 1,76–1,92 м.д. (рис. 13). Сигнал метиленового протона при ОН-группе в результате комплексообразования смещается в область 3,49–3,50 м.д.

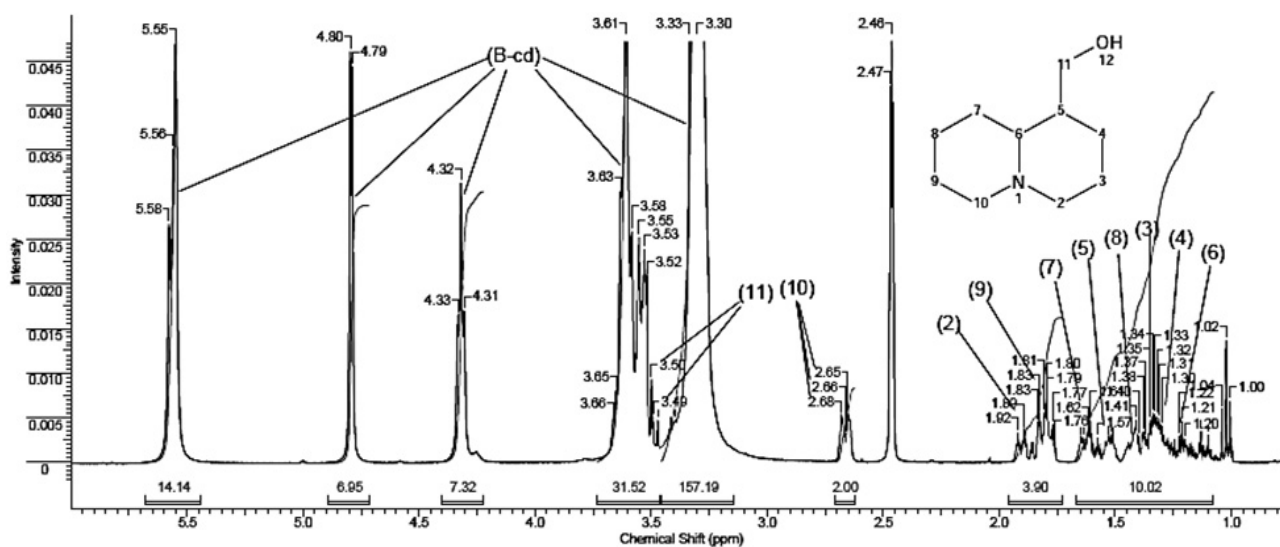


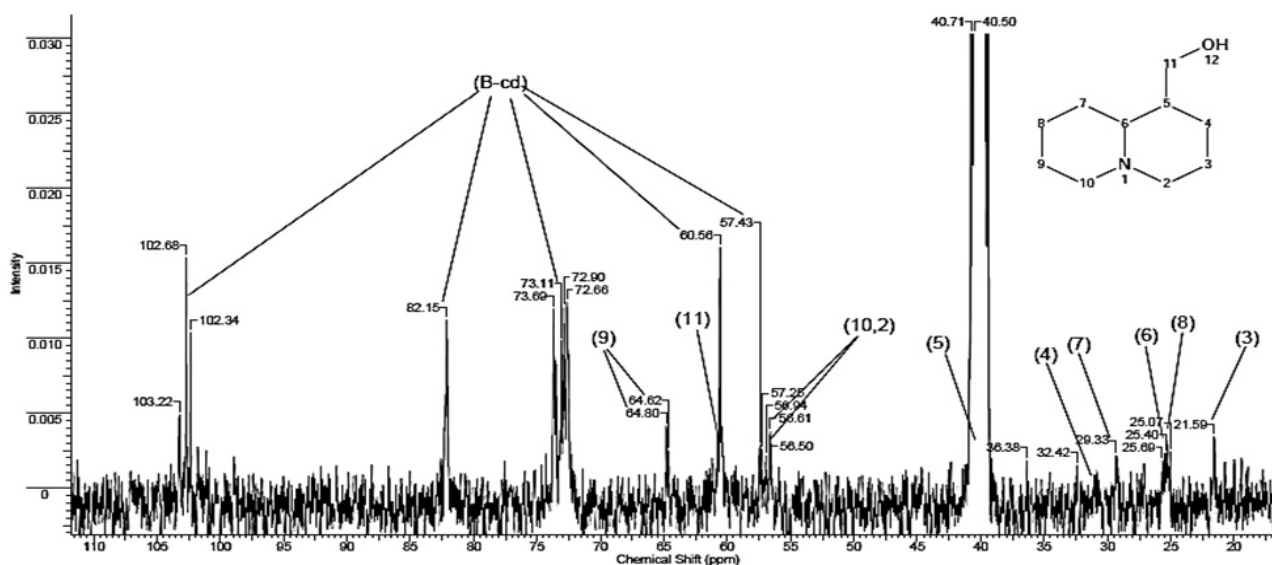
Рисунок 13. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр комплекса лупинина с  $\beta$ -ЦД

Для протонов  $\beta$ -ЦД образование комплекса включения сопровождается смещением всех ядер  $^1\text{H}$  в область слабого поля. Наибольшая разница в значениях химического сдвига ( $\Delta\delta=+0,10$ – $0,12$  м.д.) характерна внутрисферным протонам Н-3 и Н-5, на основании чего можно сделать вывод об образовании внутреннего (инклюзионного) комплекса с лупинином (см. табл.).

Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  лупинина и  $\beta$ -ЦД в свободном состоянии и в составе комплекса

| № атома         | Группа               | Значение $\delta_0$ в свободном состоянии, м.д. |                         | Значение $\delta$ в составе комплекса, м.д. |                         | Изменение химсдвига $\Delta\delta(\delta-\delta_0)$ , м.д. |                               |
|-----------------|----------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------|
|                 | CH <sub>x</sub>      | $\delta(^1\text{H})$                            | $\delta(^{13}\text{C})$ | $\delta(^1\text{H})$                        | $\delta(^{13}\text{C})$ | $\Delta\delta(^1\text{H})$                                 | $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ |
| Лупинин         |                      |                                                 |                         |                                             |                         |                                                            |                               |
| 2               | –CH <sub>2</sub> –N  | 1,90                                            | 57,29                   | 1,92                                        | 57,28                   | 0,02                                                       | –0,01                         |
| 3               | –CH <sub>2</sub> –   | 1,36                                            | 21,62                   | 1,34                                        | 21,59                   | –0,02                                                      | –0,03                         |
| 4               | –CH <sub>2</sub> –   | 1,34                                            | 29,35                   | 1,32                                        | 29,33                   | –0,02                                                      | –0,02                         |
| 5               | >CH–                 | 1,58                                            | 41,01                   | 1,57                                        | 41,03                   | –0,01                                                      | 0,02                          |
| 6               | >CH–                 | 1,17                                            | 25,58                   | 1,20                                        | 25,69                   | 0,03                                                       | 0,11                          |
| 7               | –CH <sub>2</sub> –   | 1,65                                            | 27,40                   | 1,64                                        | 27,42                   | –0,01                                                      | 0,02                          |
| 8               | –CH <sub>2</sub> –   | 1,37                                            | 25,40                   | 1,38                                        | 25,40                   | 0,01                                                       | 0                             |
| 9               | –CH <sub>2</sub> –   | 1,82                                            | 64,66                   | 1,83                                        | 64,62                   | 0,01                                                       | –0,04                         |
| 10              | –CH <sub>2</sub> –N  | 2,66                                            | 57,29                   | 2,66                                        | 57,28                   | 0                                                          | –0,01                         |
| 11              | –CH <sub>2</sub> –OH | 3,56                                            | 60,45                   | 3,55                                        | 60,49                   | –0,01                                                      | 0,04                          |
| β–Циклодекстрин |                      |                                                 |                         |                                             |                         |                                                            |                               |
| 1               | >CH–                 | 4,77                                            | 102,43                  | 4,79                                        | 102,68                  | 0,02                                                       | 0,25                          |
| 2               | >CH–                 | 3,27                                            | 72,87                   | 3,30                                        | 72,90                   | 0,03                                                       | 0,03                          |
| 3               | >CH–                 | 3,49                                            | 73,54                   | 3,61                                        | 73,69                   | 0,12                                                       | 0,15                          |
| 4               | >CH–                 | 3,30                                            | 82,00                   | 3,33                                        | 82,15                   | 0,03                                                       | 0,15                          |
| 5               | >CH–                 | 3,45                                            | 72,52                   | 3,55                                        | 72,66                   | 0,10                                                       | 0,14                          |
| 6               | –CH <sub>2</sub> –   | 3,57                                            | 60,40                   | 3,61                                        | 60,56                   | 0,04                                                       | 0,16                          |

В случае углеродных спектров субстрата, рецептора и их комплекса наблюдается более значительное смещение сигналов.

Рисунок 14. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр комплекса лупинина с  $\beta$ -ЦД

Углеродным вторичным атомам конденсированной системы молекулы лупинина соответствуют сигналы при 21,59, 25,40, 27,35 и 29,33 м.д. Сигнал C-6 метиновой группы наблюдается при 25,69 м.д. Высоочастотные сигналы атомов C-2, C-10, C-9 и C-11 также претерпели незначительные смещения по шкале химического сдвига и проявляются при 57,28, 64,62 и 60,56 м.д. Для углеродных атомов  $\beta$ -ЦД разница в значениях  $\delta$  колеблется в пределах 0,03–0,25 м.д. (рис. 14, табл.). Структура супрамолекулярного комплекса подтверждена также данными COSY ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) (рис. 15).

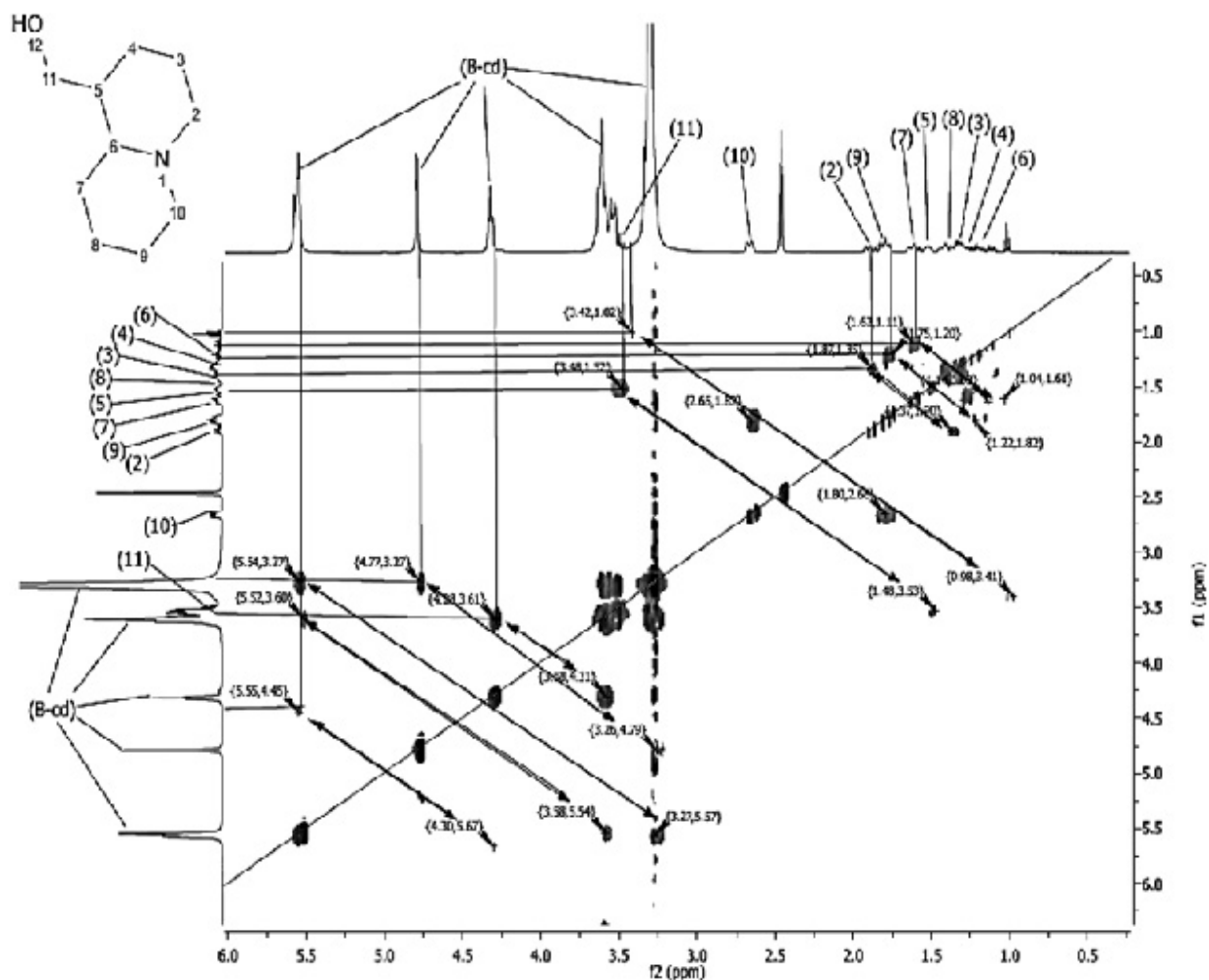


Рисунок 15. COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) спектр комплекса лупинина с  $\beta$ -ЦД

Таким образом, на основании полученных ЯМР данных, а также с учетом структурных особенностей молекул субстрата и рецептора можно предположить следующую схему включения лупинина в полость  $\beta$ -ЦД (рис. 16).

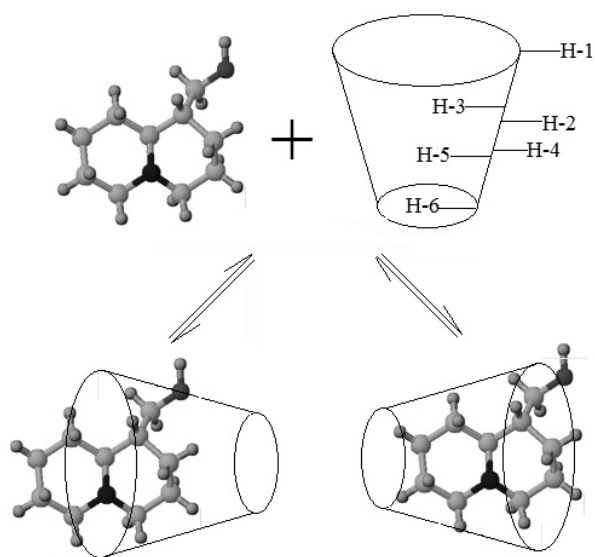


Рисунок 16. Образование комплекса включения лупинина с  $\beta$ -ЦД

Таким образом, по результатам одно- и двумерных гомо- и гетероядерных корреляций, а также ЯМР-спектроскопических исследований показано, что полученные супрамолекулярные комплексы включения лупинина с  $\beta$ -циклодекстрином имеют состав 1:1 с полным входением молекулы лупинина во внутреннюю сферу рецептора.

#### Список литературы

- 1 Martin Del Valle E.M. Cyclodextrins and their uses: a review // *Process Biochemistry*. — 2004. — Vol. 39. — P. 1033–1046.
- 2 Irie T., Uekama K. Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation // *J. Pharm. Sci.* — 1997. — Vol. 86. — P. 147–162.
- 3 Галин Ф.З., Карцев В.Г., Флехтер О.Б., Гиниятуллина Г.В., Толстиков Г.А. // *Химия природ. соед.* — 2004. — № 6. — С. 467–470.
- 4 Schneider H.-J., Hacket F., Rudiger V. NMR Studies of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes // *Chem. Rev.* — 1998. — Vol. 98, No. 5. — P. 1755–1785.
- 5 Carofiglio T., Fornasier R., Jicsinszky L., Saielli G., Tonellato U., Vetta, R. Capillary electrophoresis, ROESY NMR and molecular modeling study of the inclusion complex  $\beta$ -cyclodextrin/lipoic acid // *Eur. J. Org. Chem.* — 2002. — No. 7. — P. 1191–1196.

О.А.Нұркенов, Т.М.Сейілханов, С.Д.Фазылов, А.Ж.Исаева,  
С.К.Қабиева, А.Т.Тақыбаева, А.Б.Татеева, А.Е.Арынова

#### ЯМР спектроскопия әдісі арқылы лупининнің $\beta$ -циклодекстринге енгізілген супрамолекулярлық кешенін алу және зерттеу

Лупининнің,  $\beta$ -циклодекстриннің және олардың енгізілген кешенінің бірөлшемді ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) және екіөлшемді (COSY, HMQC) ЯМР спектрлері зерттелген. Бос күйдегі субстрат пен рецептордың және жиынтық құрамындағы  $^1\text{H}$  және  $^{13}\text{C}$  ядроларының химиялық жылжу мәндерінің өзгеруі анықталды. Лупинин мен  $\beta$ -циклодекстриннің бос күйіндегі және құрама жиынтықтар құрамының химиялық жылжу шамаларының өзгеруі бойынша ішкі молекулалық жиынтықтардың түзілуі дәлелденді. Бір-және екіөлшемді, гомо- және гетероядролы арақатынастылық нәтижесі арқылы, сонымен қатар ЯМР-спектроскопиялық интегралдардың берілгендері бойынша алынған лупининнің  $\beta$ -циклодекстринге енгізілген супрамолекулярлық жиынтығының құрамы лупинин молекуласы рецептордың ішкі саласына толық 1:1 қатынасында енетіні көрсетілген.

O.A.Nurkenov, T.M.Seilkhanov, S.D.Fazylov, A.Zh.Issayeva,  
S.K.Kabieva, A.T.Takibayeva, A.B.Tateyeva, A.E.Arinova

#### Synthesis and studies of supramolecular inclusion complexes of lupinine with $\beta$ -cyclodextrin by NMR spectroscopy

In this work dimensional ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) and two-dimensional (COSY, HMQC) NMR spectra of lupinine,  $\beta$ -cyclodextrin and their inclusion complexes were studied. The changes in the values of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of receptor and substrate in the free state and in the complex were determined. The formation of intermolecular complexes was found to change the values of the chemical shifts of lupinine and  $\beta$ -cyclodextrin in the free state and in the composition of the inclusion complexes. The results of one and two-dimensional homo- and heteronuclear correlations and NMR spectroscopic integrated data showed that the resulting supramolecular inclusion complexes of lupinine with  $\beta$ -cyclodextrin have a composition of 1: 1 with entry methylamine lupinine fragment into the inner sphere of the receptor.

#### References

- 1 Martin Del Valle E.M. *Process Biochemistry*, 2004, 39, p. 1033–1046.
- 2 Irie T., Uekama K. *J. Pharm. Sci.*, 1997, 86, p. 147–162.
- 3 Galin F.Z., Kartsev V.G., Flekhter O.B., Giniyatullina G.V., Tolstikov G.A. *Chem. of Natur. comp.*, 2004, 6, p. 467–470.
- 4 Schneider H.-J., Hacket F., Rudiger V. *Chem. Rev.*, 1998, 98, 5, p. 1755–1785.
- 5 Carofiglio T., Fornasier R., Jicsinszky L., Saielli G., Tonellato U., Vetta R. *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 7, p. 1191–1196.

UDC 541.49:546.812

A.I.Khalitova, N.D.Kushekhova, A.F.Kurmanova

*Ye.A.Buketov Karaganda State University  
(E-mail: khalfiya2212@inbox.ru)*

### Research of complexation of quercetin with tin (II) in water – ethanol medium

In this work the interaction between quercetin and tin (II) ions in water-ethanol medium was studied. The optimal conditions of the complex formation were found for the system: quercetin – tin (II) – water – ethanol by using spectrophotometric method. The influence of different factors on complexation was investigated.

*Key words:* spectrophotometric method, quercetin, tin (II), water – ethanol medium, complex formation, flavonoid.

At the present time tin is widely used in the ferrous and nonferrous metallurgy, food processing industry, organic synthesis [1]. Due to the intensive application of tin in various spheres of ability the problem of tin's determination in various objects is very actual. Thus, there is a necessity to develop the sensitive, selective and simple methods of its determination. For this problem solution, the spectroscopic and, in particular, spectrophotometric methods are expediently used. Methods are simple for realization and accessible for equipment, therefore they are often applied in practice of chemical laboratories.

Application of ligands of organic reagents is perspective because the potential useful complex should have enough acidic and basic groups located for formation of steady five- and six-membered chelate cycles with metal ions. In this connection complexes of tin with phenolic compounds are of great interest. A numerous group of natural polyphenols are flavonoids, which are good complexing agents [2].

A typical and easily accessible flavonoid is quercetin (Fig. 1) [3].

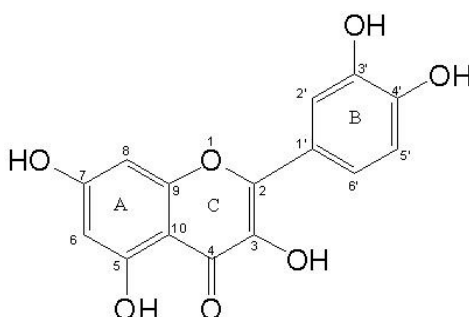


Figure 1. Quercetin

From this point of view, quercetin is recommended as valuable biologically active substance with wide spectrum of action and effective low toxic antioxidant of fat-containing food products and medicines. However the characteristic property of quercetin is insolubility in water that complicates its using as medical drug.

Many complexes of quercetin with other metals have been described in literature [4]. However information of tin (II) complexes with quercetin is practically absent. In this connection studying of the opportunity of tin (II) and quercetin complexation in water-ethanol solutions is of great scientific and practical interest.

### Experimental

**Reagents.** All chemicals were of analytical-reagent grade. A standard solution of tin (II) was prepared by dissolving an exactly weighed amount of  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in distilled water and was standardized volumetrically using sodium chloride [5]. Quercetin solution was prepared by dissolving of appropriate amount of reagent in 96 % ethanol.

**Apparatus.** UV-vis absorption spectra were recorded in the spectral range of 200–700 nm against water using SHIMADZU 1800 spectrophotometer equipped with 1 cm quartz cells. Absorbance of solutions was measured using CPhC-3 photometer. Akvilon pH meter was employed for pH measurements.

### Results and discussion

The preliminary experiments showed that tin (II) reacted with quercetin in water-ethanol solutions to form a yellow-green compound. The UV-vis spectrum of initial flavonoid showed two absorption bands, while complex showed three ones (Fig. 2). And besides the first two bands were identical for both samples: 250 nm and 375 nm. However, as regards the complex spectrum, it is shown that the third absorption band is appeared at 440 nm. Thus UV-vis spectra proved the formation of a new quercetin – tin (II) complex in water – ethanol medium.

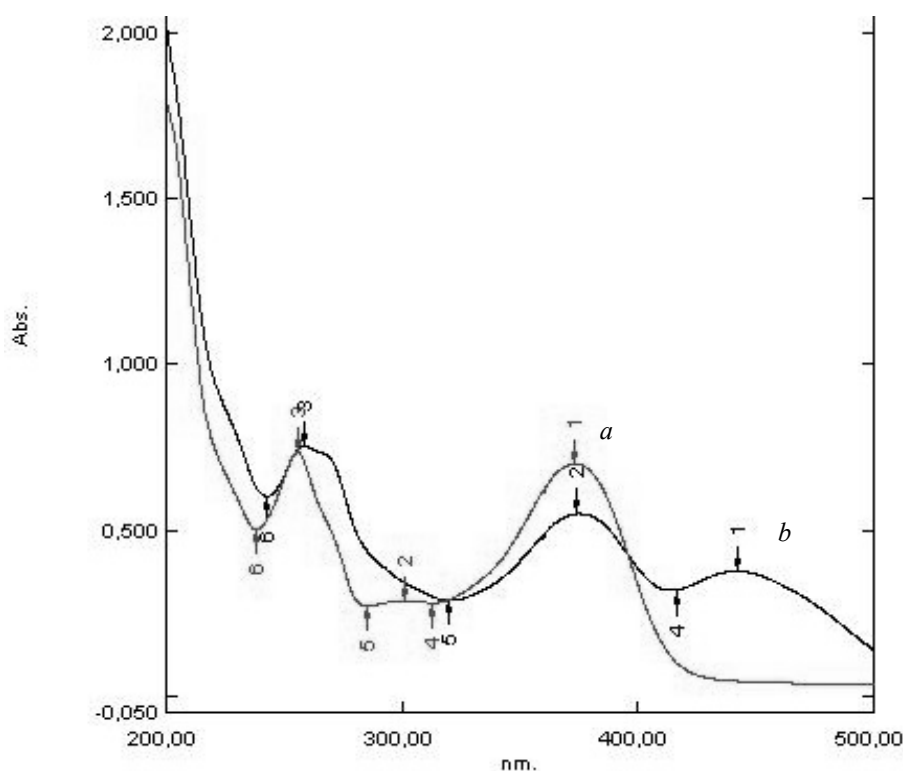


Figure 2. UV-vis spectra of quercetin (a) and its complex with tin (II) (b)

When selecting optimal conditions for complex formation it was necessary to research the influence of different factors on this process.

**Effect of time.** During the preliminary experiments it was determined that an absorbance of the complex was changing within time. As it is seen from Figure 3, absorbance increases during 15 minutes, then it decreases slowly and remains constant after 40 minutes from the beginning of the experiment. Thus, further researches were made after 15 minutes from solutions' preparation.

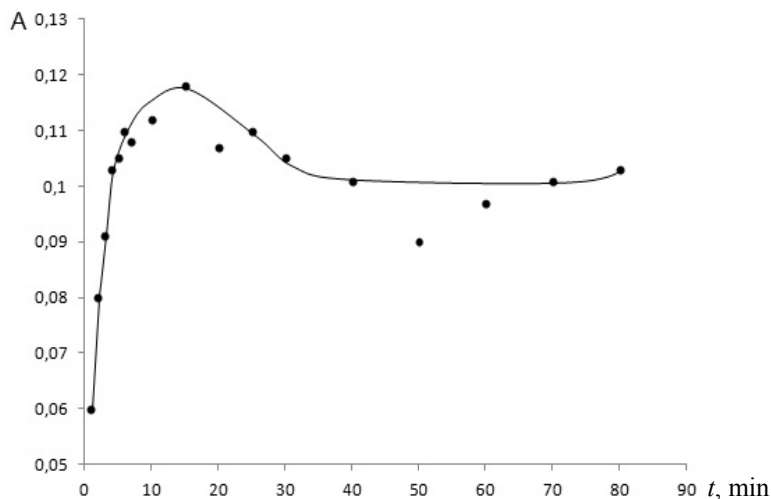


Figure 3. Kinetic curve of tin (II) – quercetin complex

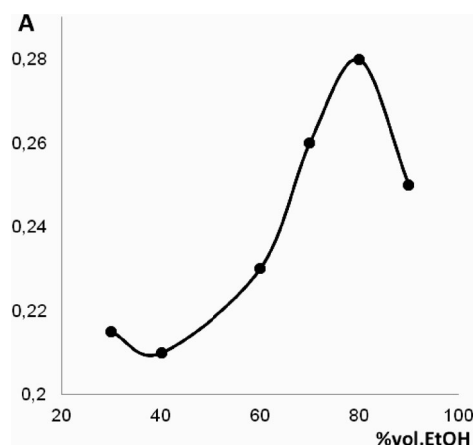


Figure 4. Effect of solvent

*Effect of solvent.* As it was mentioned earlier, quercetin is insoluble in water, but it can be successfully dissolved in many organic solvents, in particular, in ethanol. As regards quercetin – tin (II) complex, its solubility in water is also not good. For this reason, further experiments were carried out in water – ethanol medium. It was established, that if the content of ethanol was lower 30 % vol., complex formed a precipitation.

In the Figure 4 the dependence of quercetin – tin (II) complex absorbance on solvent's concentration is presented. As the received results show, with the increase of ethanol concentration, the absorbance of complex solution increases too up to 80 % vol. and then it goes down. The character of the curve obtained allows to propose that water molecules in the inside coordination sphere of tin (II) ions are substituted by the ethanol ones. This process is accompanying with the growth of absorbance. When alcohol content becomes more than 80 % vol. the substitution of quercetin molecules by the ethanol ones occurs. That's why further decrease of the absorbance is observed. Therefore, it can be proposed, that alcohol molecules comprise in complex's structure.

### Conclusion

Thus, as the result of complexation reaction between quercetin and tin (II) a new compound was synthesized and optimization of reaction conditions in water – ethanol medium was carried out. It was shown that the complex formation depended on time and ethanol content in the system. It was also established that ethanol molecules could be included in the structure of the complex.

### References

- 1 Spivakovskii V.B. Analytical chemistry of tin. — Moscow: Nauka, 1976. — 252 p.
- 2 Kostuk V.A., Potapovich A.I. Bioradicals and bioantioxidants. — Minsk: BSU Publ., 2004. — 174 p.
- 3 Mukhametzhano M.N., Kagarlickii A.D., Adekenov S.M., Turmukhambetov A.E. Information of quercetin's new derivatives // The Problems of Efficient Medical and Technical Plants of Kazakhstan Usage. — Almaty: Gylm, 1986. — P. 230–232.
- 4 De Souza R.F.V., De Giovanni W.F. Antioxidant properties of complexes of flavonoids with metal ions // Redox Report. — 2004. — Vol. 9, No. 2. — P. 97–104.
- 5 Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical-analytical experiments. — Moscow: Nauka, 1964. — 400 p.

А.И.Халитова, Н.Д.Кушекова, А.Ф.Курманова

### Сулы – этанолды ортада кверцетиннің қалайымен (II) комплекс түзуін зерттеу

Мақалада сулы–этанолды ортада кверцетин мен қалайы (II) иондары арасындағы әрекеттесулер зерттелді. Спектрофотометриялық әдісті қолдану арқылы кверцетин – қалайы (II) – су – этанол жүйесінде комплекс түзілудің оңтайлы жағдайлары табылды. Кешеннің түзілуіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелді.

А.И.Халитова, Н.Д.Кушекова, А.Ф.Курманова

**Исследование комплексообразования кверцетина с оловом (II)  
в водно-этанольной среде**

В статье изучено взаимодействие между кверцетином и ионами олова (II) в водно-этанольной среде. Были найдены оптимальные условия образования комплекса в системе кверцетин – олово (II) – вода – этанол с использованием спектрофотометрического метода. Было исследовано влияние различных факторов на образование комплекса.

Sh.K.Amerkhanova<sup>1</sup>, O.A.Golovanova<sup>2</sup>, D.S.Belgibaeva<sup>3</sup>, A.S.Uali<sup>1</sup>, F.S.Abdiken<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ye.A.Buketov Karaganda State University;

<sup>2</sup>F.M.Dostoevsky Omsk State University, Russia;

<sup>3</sup>L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana

(E-mail: amerkhanova\_sh@mail.ru)

## Study of complex formation of Cs<sup>+</sup>, ZrO<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ions with histidine in aqueous solutions

Complexation process of Cs<sup>+</sup>, ZrO<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ions with histidine in aqueous solutions were studied using pH-titration method in the temperature range 298–318 K and ionic strength from 0.1 to 1. The stability constants of complex formation and thermodynamic parameters of complex formation ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) were calculated on the basis of the experimental data.

*Key words:* histidine, metal ions, thermodynamics, enthalpy, free Gibbs energy, entropy.

Water is involved in the construction of biological structures, and plays a structural and functional role. The authors [1] showed that structure of bio-compounds was changes under the influence of water at studying the sorption and desorption of water proteins. It is known [2, 3] that the intermolecular interactions in the system «water-molecule» define the solubility of the compound and its ability to engage in a variety of biological transformation. Amino acid molecules, acting as monomer units of the protein can be used as model in the study of biological processes.

Crystalline of amino acids is formed bio-polar ions or zwitter-ions, i.e., proton protonates an amino carboxyl group in the same molecule [4]. Papers [5, 6] clearly demonstrate that the molecular crystals of molecular packing are subject to the principle of close packing.

Introduction of water molecules in the structure of amino acids, i.e. formation of co-packaging of small molecules of water and large molecules of basic compound is possible, if the solvent molecules can stay so as to realize the conditions for the formation of hydrogen bonds. Studying of metal ions with histidine molecule in hydrated state in aqueous solutions is very actual problem in field of biochemistry.

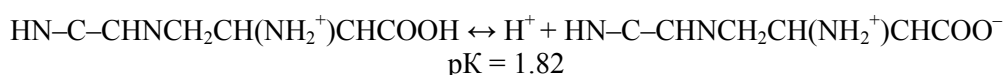
This paper presents the results of studying of the interaction of metal ions (Cs<sup>+</sup>, ZrO<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) with histidine aqueous solutions.

### Experimental

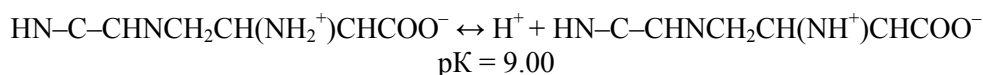
The pH-metric measurements were carried out on the pH-meter of mark Metrohm 827 pH lab with combination electrode. Initial solutions (concentration of 10<sup>-3</sup> mole/L) of metal salts and amino acids are prepared from salts accurately weighed. All standard solutions contained background electrolyte NaNO<sub>3</sub>. Stirring was carried out using solutions rotor magnetic stirrer. The thermostat UTU-mark 2/77 was used in experiments with a given temperature range. The free ligand concentration  $p[A] = -\lg[A]$ , the preliminary formation constants of the complexes were calculated by the method of B'errum.

### Results and discussion

Reactions of protolytic equalibriums of histidine in aqueous solution can be written as:



and



It is established that, in the interval of pH > 7.5 result in cleavage of a proton from protonated nitrogen atom in the solution should appear anionic form amino acids (Fig. 1).

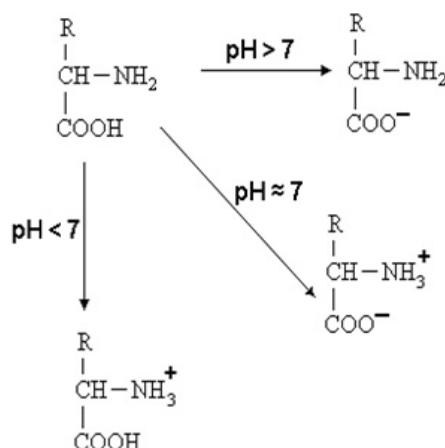


Figure 1. Dissociation of ionogenic groups of amino acids depending on the acidity of the medium

Anionic form of histidine must be appeared in a result of ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) profor from profonated nitrogen atom in solution. This potentially results in an increase of the diffusion coefficient of metal ions.

Amino acids largely loses their ability to form hydrogen bonds with the solvent, and the ion motion in a viscous medium is inhibited to a lesser extent.

The effect of the displacement of the protons from protonated ligands by the metal ions ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) is clearly observed in the case of complexation of amino acids.

The stability constants of complexes formed in result of interaction of metal ions with histidine in aqueous solution of at 298,15 K (background electrolyte is  $\text{NaNO}_3$ ) are presented in Table 1.

Table 1

The stability constants of complexes formed in result of interaction of metal ions with histidine in aqueous solution

| Process                                                                       | $\lg\beta$ |            |           |            |         |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|---------|
|                                                                               | $I = 0.1$  | $I = 0.25$ | $I = 0.5$ | $I = 0.75$ | $I = 1$ |
| $\text{Cs}^+ + \text{HNC-CHN CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2^+)\text{CHCOO}^-$     | 4.23       | 3.94       | 3.45      | 2.97       | 2.48    |
| $\text{ZrO}^{2+} + \text{HNC-CHN CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2^+)\text{CHCOO}^-$ | 11.64      | 11.65      | 11.63     | 11.65      | 11.89   |
| $\text{Sm}^{3+} + \text{HNC-CHN CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2^+)\text{CHCOO}^-$  | 4.39       | 6. 61      | 7.98      | 9.81       | 11.66   |
| $\text{Eu}^{3+} + \text{NC-CHNCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2^+)\text{CHCOO}^-$    | 15.33      | 15.35      | 15.36     | 15.39      | 15.42   |

The concentration stability constants of amino acid complexes with metal ions were converted into stability constant at zero ionic strength of the equation with one individual parameter [7] (Table 2):

$$\lg\beta_c - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \lg\beta_0 + bI,$$

where  $\lg\beta_c$  and  $\lg\beta_0$  are logarithms of stability constants at finite and zero ionic strength of the solution;  $\Delta Z^2$  is difference of charge in squares of the products and initial substances of reactions;  $A$  is limiting factor of Debye-Huckel theory;  $b$  is empirical coefficient.

Table 2

The stability constants ( $\lg\beta$ ) of complexes of histidine with metal ions at 298.15 K,  $I = 0$

|               |                   |                  |                  |
|---------------|-------------------|------------------|------------------|
| $\text{Cs}^+$ | $\text{ZrO}^{2+}$ | $\text{Sm}^{3+}$ | $\text{Eu}^{3+}$ |
| 4.42          | 10.26             | 3.81             | 15.32            |

Tables 3–6 show the results of calculations of thermodynamic parameters of complex formation processes.

Table 3

**Thermodynamic parameters of complex formation of histidine with  $\text{Sm}^{3+}$  ions  
under the influence of the ionic strength in the aqueous medium**

| $I$                              | 298 K   | 303 K   | 308 K   | 313 K    | 318 K    |
|----------------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|
| $\Delta_r H_T^\circ$ , kJ/mole   |         |         |         |          |          |
| 0.1                              | 543.53  | 405.40  | 267.27  | 129.14   | -8.98    |
| 0.25                             | 291.39  | 301.32  | 311.24  | 321.17   | 331.09   |
| 0.5                              | 183.04  | 189.27  | 195.50  | 201.74   | 207.97   |
| 0.75                             | 445.26  | 113.38  | -218.50 | -550.38  | -882.26  |
| 1                                | 690.00  | 26.99   | -636.01 | -1299.00 | -1962.00 |
| $-\Delta_r G_T^\circ$ , kJ/mole  |         |         |         |          |          |
| 0.1                              | 25.1    | 37.76   | 45.55   | 56.02    | 67.84    |
| 0.25                             | 32.93   | 42.65   | 48.62   | 60.64    | 73.78    |
| 0.5                              | 40.76   | 47.53   | 51.69   | 60.04    | 69.40    |
| 0.75                             | 48.59   | 52.42   | 54.76   | 54.22    | 54.69    |
| 1                                | 42.28   | 57.31   | 57.83   | 43.18    | 29.65    |
| $-\Delta_r S_T^\circ$ , J/mole·K |         |         |         |          |          |
| 0.1                              | 1908.18 | 1487.15 | 1049.77 | 621.36   | 1970.51  |
| 0.25                             | 1088.35 | 1154.27 | 1207.62 | 1281.26  | 1358.67  |
| 0.5                              | 751.00  | 794.66  | 829.52  | 878.47   | 930.79   |
| 0.75                             | 1657.24 | 556.40  | 549.44  | 1664.94  | 2777.06  |
| 1                                | 2457.34 | 282.91  | 1940.18 | 4214.18  | 6484.44  |

Table 4

**Thermodynamic parameters of complex formation of histidine with  $\text{Cs}^+$  ions  
under the influence of the ionic strength in the aqueous medium**

| $I$                              | 298 K   | 303 K  | 308 K  | 313 K   | 318 K   |
|----------------------------------|---------|--------|--------|---------|---------|
| $\Delta_r H_T^\circ$ , kJ/mole   |         |        |        |         |         |
| 0.1                              | 477.98  | 223.04 | -31.88 | -286.81 | -541.74 |
| 0.25                             | 456.95  | 222.00 | -12.94 | -247.89 | -482.84 |
| 0.5                              | 421.92  | 220.27 | 18.62  | -183.02 | -384.67 |
| 0.75                             | 386.89  | 218.54 | 50.19  | -118.15 | -286.5  |
| 1                                | 351.85  | 216.80 | 81.76  | -53.28  | -188.33 |
| $-\Delta_r G_T^\circ$ , kJ/mole  |         |        |        |         |         |
| 0.1                              | 24.15   | 22.49  | 19.72  | 16.95   | 14.18   |
| 0.25                             | 29.94   | 28.10  | 25.03  | 21.95   | 18.88   |
| 0.5                              | 24.64   | 21.38  | 15.95  | 10.52   | 5.09    |
| 0.75                             | 23.71   | 24.35  | 25.40  | 26.46   | 27.52   |
| 1                                | 22.84   | 22.32  | 21.44  | 20.57   | 19.69   |
| $-\Delta_r S_T^\circ$ , J/mole·K |         |        |        |         |         |
| 0.1                              | 1685.00 | 823.96 | 40.79  | 905.55  | 1770.32 |
| 0.25                             | 1633.90 | 839.29 | 40.56  | 758.16  | 1556.90 |
| 0.5                              | 1498.50 | 810.94 | 116.04 | 578.85  | 1273.75 |
| 0.75                             | 1377.90 | 815.07 | 253.70 | 307.67  | 869.04  |
| 1                                | 1257.40 | 802.45 | 346.34 | 109.76  | 565.86  |

Table 5

**Thermodynamic parameters of complex formation of histidine with  $\text{ZrO}^{2+}$  ions  
under the influence of the ionic strength in the aqueous medium**

| $I$                              | 298 K  | 303 K  | 308 K  | 313 K  | 318 K  |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta_r H_T^\circ$ , kJ/mole   |        |        |        |        |        |
| 0.1                              | 119.25 | 123.30 | 127.37 | 131.43 | 135.49 |
| 0.25                             | 121.63 | 125.77 | 129.91 | 134.05 | 138.2  |
| 0.5                              | 125.37 | 129.64 | 133.91 | 138.18 | 142.45 |
| 0.75                             | 129.28 | 133.68 | 138.09 | 142.49 | 146.90 |
| 1                                | 133.20 | 137.73 | 142.27 | 146.80 | 151.34 |
| $-\Delta_r G_T^\circ$ , kJ/mole  |        |        |        |        |        |
| 0.1                              | 66.42  | 66.50  | 66.40  | 66.5   | 66.57  |
| 0.25                             | 68.42  | 68.54  | 68.50  | 68.66  | 68.81  |
| 0.5                              | 70.42  | 70.58  | 70.60  | 70.83  | 71.04  |
| 0.75                             | 72.42  | 72.62  | 72.70  | 73.00  | 73.27  |
| 1                                | 74.42  | 74.66  | 74.80  | 75.17  | 75.51  |
| $-\Delta_r S_T^\circ$ , J/mole·K |        |        |        |        |        |
| 0.1                              | 623.05 | 636.95 | 650.28 | 664.19 | 678.07 |
| 0.25                             | 637.75 | 652.05 | 665.87 | 680.27 | 694.65 |
| 0.5                              | 657.02 | 671.89 | 686.34 | 701.39 | 716.41 |
| 0.75                             | 676.86 | 692.31 | 707.42 | 723.13 | 738.83 |
| 1                                | 696.70 | 712.73 | 728.50 | 744.88 | 761.24 |

Table 6

**Thermodynamic parameters of complex formation of histidine with  $\text{Eu}^{3+}$  ions  
under the influence of the ionic strength in the aqueous medium.**

| $I$                              | 298 K  | 303 K  | 308 K  | 313 K  | 318 K  |
|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $-\Delta_r H_T^\circ$ , kJ/mole  |        |        |        |        |        |
| 0.1                              | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.009  | 0.01   |
| 0.25                             | 0.12   | 0.12   | 0.13   | 0.131  | 0.14   |
| 0.5                              | 0.34   | 0.35   | 0.36   | 0.375  | 0.39   |
| 0.75                             | 0.51   | 0.53   | 0.55   | 0.562  | 0.58   |
| 1                                | 0.68   | 0.70   | 0.73   | 0.75   | 0.77   |
| $-\Delta_r G_T^\circ$ , kJ/mole  |        |        |        |        |        |
| 0.1                              | 87.49  | 87.59  | 87.7   | 87.86  | 88.029 |
| 0.25                             | 87.49  | 87.58  | 87.69  | 87.85  | 88.017 |
| 0.5                              | 87.49  | 87.58  | 87.68  | 87.84  | 88.006 |
| 0.75                             | 87.49  | 87.58  | 87.68  | 87.84  | 87.994 |
| 1                                | 87.49  | 87.58  | 87.67  | 87.83  | 87.983 |
| $-\Delta_r S_T^\circ$ , J/mole·K |        |        |        |        |        |
| 0.1                              | 293.56 | 289.03 | 284.70 | 280.68 | 276.78 |
| 0.25                             | 293.19 | 288.65 | 284.29 | 280.26 | 276.35 |
| 0.5                              | 292.45 | 287.89 | 283.51 | 279.45 | 275.53 |
| 0.75                             | 291.88 | 287.30 | 282.90 | 278.83 | 274.88 |
| 1                                | 291.31 | 286.71 | 282.29 | 278.20 | 274.24 |

It is shown that with the increasing of temperature and ionic strength the endothermicity of complex formation in the histidine-metal ion increases. The linear dependence between the enthalpy of the complex formation reaction of histidine and absolute temperature is shown [7].

It is known that the complexation processes in aqueous solutions in the case of compounds with heteroatomic ligands are characterized by the entropy value above  $-84 \text{ J/(mole}\cdot\text{K)}$ .

In this case, entropy increment with increasing of amount of the background electrolyte, and temperature can be explained by a number of effects related to the restructuring of hydrated of layer ions in the complex formation reaction, and with the advent of in the solution of «free» water molecules, which is the result of processes of structuring of the solvent, i.e., water.

It has been found that the growth of background electrolyte concentration and temperature increases endothermal processes of complexation of metal ions with histidine, therefore, in such systems the stability of complexes in the range 298–318 K will drop with absorption of heat.

The relation between the stability constants of metal-amino acids' complex and the enthalpy of formation of these complexes are considered. The result was obtained by a linear relationship between these parameters with a correlation coefficient  $R^2 = 0.9968$ .

The established simultaneous nature of the between  $\lg\beta$  and  $\Delta_r H_T^0$  allows thermodynamic stability of similar composition and structure of the complex.

### References

- 1 Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry. Vol. 5. Analysis and Function of Amino Acids and Peptides / Andrew B. Hughes (Ser. Ed.). — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. — 2011. — 508 p.
- 2 Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry. Vol. 1. Origins and Synthesis of Amino Acids / Andrew B. Hughes (Ser. Ed.). — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. — 2009. — 734 p.
- 3 Abrosimov V.K., Agafonov F.V., Chumakova R.V. Biologically active substances in solutions: structure, thermodynamics, reaction ability. — Moscow: Nauka, 2001. — 403 p.
- 4 Strasdeit H. Recent developments in the prebiotic chemistry of amino acids // Orig. Life and Evol. Bios. — 2010. — Vol. 40, No. 6. — P. 515–516.
- 5 Kislik V., Eyal A. Competitive complexation/solvation theory of solvent extraction: general statements, acid extraction by amines, influence of active solvents and temperature // J. Chem. Technol. and Biotechnol. — 2003. — Vol. 78, No. 2, 3. — P. 358–363.
- 6 Umecky T., Omori S., Kuga T., Funazukuri T. Effects of hydroxyl groups on binary diffusion coefficients of  $\alpha$ -amino acids in dilute aqueous solutions // Fluid Phase Equil. — 2008. — Vol. 264, No. 1, 2. — P. 18–22.
- 7 Willams David R. Thermodynamic Considerations in Coordination. Part VII. Solubility of the Histidine –  $H^+$  System and Stability Constant, free Energies, Enthalpies and Entropies of Protonation of Histidine and of Formation of his  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  complexes // J. Chem. Soc. — 1970. — Ser. A, No. 9. — P. 1550.

Ш.К.Әмерханова, О.А.Голованова, Д.С.Белгібаева, А.С.Уәли, Ф.С.Әбдікен

### Сулы ерітіндідегі металл иондары $Cs^+$ , $ZrO^{2+}$ , $Sm^{3+}$ , $Eu^{3+}$ мен гистидин арасындағы кешен түзілуін зерттеу

Мақалада температура 298–318 К және иондық күш 0,1–1 аралығында гистидин мен металл иондарының ( $Cs^+$ ,  $ZrO^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) кешен түзілу қабілеті рН-метрлік титрлеу әдісін қолдану арқылы зерттелді. Алынған нәтижелерге сәйкес кешен түзілу процесінің константа тұрақтылары, сонымен қатар термодинамикалық параметрлері ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) есептелінді.

Ш.К.Амерханова, О.А.Голованова, Д.С.Бельгибаева, А.С.Уали, Ф.С.Абдикен

### Исследование комплексообразования ионов $Cs^+$ , $ZrO^{2+}$ , $Sm^{3+}$ , $Eu^{3+}$ с гистидином в водных растворах

В статье процессы комплексообразования гистидина с ионами ( $Cs^+$ ,  $ZrO^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) были изучены с применением метода рН-метрического титрования в области температур 298–318 К от 0,1 до 1. На основании полученных данных были проведены расчеты констант устойчивости образования комплексов, а также термодинамических параметров процессов комплексообразования ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ).

УДК 546.56: 539:25

А.А.Машенцева<sup>1, 2</sup>, Д.Б.Боргеков<sup>1, 2</sup>, Д.Т.Ниязова<sup>1, 2</sup>, А.А.Мигунова<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы;

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

(E-mail: mashentseva.a@gmail.com)

### Исследование структурных особенностей нанокompозитных материалов на основе ПЭТФ трековых мембран и нанотрубок золота

В статье рассмотрена возможность синтеза и практического применения композитных материалов на основе ПЭТФ трековых мембран и нанотрубок золота, синтезированных методом химического темплатного синтеза. Современными физико-химическими методами исследована кристаллическая структура синтезированных композитов. На примере модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола (4-NP) до *n*-аминофенола (4-AP) в присутствии боргидрида натрия была изучена каталитическая активность композитов состава Au/ПЭТФ в интервале температур 25–40 °С. Эффективность катализаторов Au/ПЭТФ авторы оценивали по изменению константы скорости реакции и степени конверсии 4-NP в 4-AP. Найдено, что при проведении реакции свыше 35 °С наблюдается заметное снижение активности композитов, что может быть обусловлено структурными изменениями в самих образцах, а именно увеличением среднего размера кристаллитов с 7,31±1,07 до 10,35±3,7 нм. Эффективность синтезированных композитных катализатора остается практически неизменной при проведении 4 циклов испытаний и уменьшается на 20 % и 46,4 % после проведения 5 и 6-го циклов испытаний.

**Ключевые слова:** трековые мембраны, нанокompозиты, темплейтный синтез, нанокатализ, нанотрубки золота.

#### Введение

С момента первого получения и последующего запуска промышленного производства ядерных трековых мембран (ТМ) во второй половине XX века в мембранной науке началась новая эра [1]. Не случайно среди множества существующих видов полимерных мембран особое внимание уделяется именно трековым мембранам. Особый импульс наукоемкому расширению этого интереснейшего направления придало стремительное развитие нанотехнологий и *smart*-материаловедения.

Практическое применение ТМ уже давно не ограничивается простой фильтрацией. Эти уникальные объекты нанотехнологий широко применяются в современном материаловедении в области катализа [2], мембранной наносенсорике [3], электрохимии [4] и наноэлектронике [5]. Значительное число работ посвящено разработке новых и усовершенствованию уже имеющихся техник и методик осаждения различных материалов в каналы ТМ [6, 7].

В Республике Казахстан промышленное производство ТМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) успешно реализуется на базе ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 в г. Астане. В научных лабораториях Междисциплинарного научно-исследовательского комплекса на базе ускорителя ДЦ-60 успешно проводятся научные изыскания по применению ТМ в качестве шаблонов для синтеза упорядоченных массивов металлических наноструктур (НС) и изучению их структуры и свойств. Достигнуты определенные успехи в синтезе НС серебра [8, 9], золота [10], меди [11], металлов подгруппы железа [12, 13].

Весьма интересными оказались первичные результаты по химическому синтезу нанотрубок золота [14]. Путем модификации раствора активации ранее были синтезированы нанотрубки смешанного состава Au/Ag/ПЭТФ, обладающие более выраженной каталитической активностью, исследованной на примере модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола (4-NP).

В данной работе представлены результаты систематического исследования морфологических изменений в структуре композитных материалов на основе НТ золота и ПЭТФ ТМ, возникающих при проведении тестирования каталитической активности указанных композитов при различных температурных режимах.

### Экспериментальная часть

*Подготовка полимерного темплата.* Трековые мембраны были изготовлены на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучали на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 ускоренными ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом  $1,00\text{E}+09$  ион/см<sup>2</sup>. Травление мембран осуществляли в 2,2 М растворе гидроксида натрия при температуре  $85\pm 0,1$  °С в течение 70 с с последующей обработкой в растворах нейтрализации (3,0 М раствор уксусной кислоты и деионизированной воды). Данные условия химической обработки радиационно-модифицированного полимерного материала позволяют получать изотропные треки правильной цилиндрической формы, диаметром  $80\pm 7$  нм. Размерность треков определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и методом газопроницаемости по уравнению Хагена-Пуазейля. Для исследования структуры образцов синтезированных НТ освобождали от полимерного темплата путем его растворения в растворе 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанола и хлороформа CHCl<sub>3</sub> (1:9 об. частей).

*Синтез композитов состава Au/ПЭТФ.* Химическое осаждение золота в каналы предварительно сенсibilизированных и активированных мембран проводили согласно методике, предложенной в работе [15]. В качестве раствора золочения использовали сульфитный комплекс золота (I) — Na<sub>3</sub>[Au(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

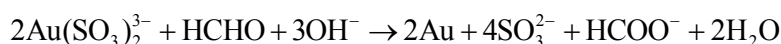
Синтез дисульфитоаурата (I) натрия выполняли согласно процедуре, описанной в [16]: 0,1 г тетрахлоаурата (III) водорода растворяли в 0,5 мл *aqua regia* и, интенсивно перемешивая, нагревали при 84 °С до полного испарения азотной кислоты. После добавления 0,03 г хлорида натрия раствор выпаривали досуха при 94 °С, после чего сухой остаток тетрахлоаурата (III) натрия разбавляли 1,8 мл деионизированной воды и, нагревая при перемешивании до 80 °С, добавляли 0,1 г гидроксида бария, при этом цвет раствора меняется от желтого до темно-янтарного.

После добавления концентрированного водного раствора щелочи (0,06 г NaOH в 120 мкл воды; значение pH=6–8 регулировали добавлением HCl/NaOH) раствор упаривали досуха, после добавления 1,8 мл холодной воды отфильтровывали на фильтровальной бумаге и промывали холодной водой. После чего полученный осадок растворяли в 1,8 мл холодной воды, при перемешивании нагревая до 50 °С, повторяли описанную выше процедуру трижды.

Конечный осадок растворяли в 2,3 мл воды и при перемешивании нагревали до 60–65 °С с последующим добавлением 0,36 г сульфита натрия (реакцию проводили в атмосфере азота во избежание окисления раствора кислородом воздуха). Реакцию продолжали 45 мин при 60–65 °С, наблюдая изменения цвета осадка в фиолетово-синий, после чего реакцию останавливали, осадок промывали горячей водой на фильтре. Полученный фильтрат Na<sub>3</sub>[Au(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] хранили в атмосфере азота в темном сосуде при температуре 4 °С и использовали далее без дополнительных процедур очистки. После получения раствор хранили в атмосфере азота при температуре не выше 4 °С.

Сенсибилизацию (повышение чувствительности) поверхности ТМ проводили путем обработки образца пленки в солянокислом растворе хлорида олова (IV). На стадии активации использовали раствор активации состава 10 % AgNO<sub>3</sub>, 25 % NH<sub>3</sub>, 3 % NaOH [14]. Время активации составляло 5 мин, после чего образцы последовательно промывали в этиловом спирте и деионизированной воде.

Осаждение выполняли путем смешения 1 мл раствора золочения Na<sub>3</sub>[Au(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] с 10 мл 0,127 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 0,625 М формальдегида и 0,025 М NaHCO<sub>3</sub> при pH = 11–12. В течение требуемого времени осаждения (1 ч) поддерживали температуру 4–6 °С. Схема химической реакции восстановления золота приведена ниже:



После осаждения образцы композитов тщательно промывали в 90 %-м растворе этилового спирта и в деионизированной воде, высушивали и хранили на воздухе.

*Исследование структуры и состава полученных образцов*

*Растровая электронная микроскопия.* Исследование структуры и размерности нанотрубок (НТ) серебра и золота проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JFC 7500F с ускоряющим напряжением 5,0 кВ. Качественный и количественный анализ синтезированных НС (после удаления полимерного шаблона) исследовали на интегрированной системе микроанализа iXRF EDS-2000 (Oxford Instruments, Великобритания).

*Рентгеновская дифрактометрия.* Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\text{Cu K}_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) и графитового монохроматора дифрагированного пучка. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Снятие дифрактограммы производилось в угловом диапазоне  $2(\theta)$  20–90° с шагом  $2(\theta) = 0,07^\circ$ , время накопления 9 с/шаг. Средний размер кристаллитов образцов реплик НТЗ в направлении нормали к отражающей плоскости ( $hkl$ ) был оценен по уширению рефлексов рентгеновской дифракции с использованием формулы Шерера (1), а также с применением программного пакета WinFit.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где  $d$  — средний размер кристаллитов;  $\beta$  — ширина дифракционного пика на половине высоты;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\theta$  — дифракционный угол;  $k = 0,9$ .

*Исследование каталитической активности.* Реакцию восстановления  $3,78 \cdot 10^{-6} \text{ М}$  раствора 4-NP до 4-аминофенола (4-AP) в водной среде в присутствии  $3,78 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  боргидрида натрия проводили при постоянном перемешивании при заданной температуре [2]. Все рабочие растворы приготавливали в деионизированной воде. Образец композита размером  $5 \times 5 \text{ см}$  помещали в 50 мл реакционный сосуд, отбирали аликвоту через каждые 5 мин и измеряли оптическую плотность в интервале длин волн 200–600 нм на UV-Vis спектрофотометре Specord 250 BU (Jena Analytic, Германия). Все образцы композитов испытывались по 5 раз, после каждого цикла катализатор промывали тщательно в деионизированной воде, высушивали и использовали в дальнейших экспериментах без каких-либо дополнительных процедур очистки или активации.

*Результаты и обсуждения*

В современной химии и химической технологии одной из основных областей применения наноструктур, несомненно, является катализ. Свидетельством тому является опережающий рост публикаций по катализу: 5,4 % роста по сравнению с 2,9 % для всех научных публикаций по отношению к периоду 1996–2005 гг. [17].

Поисковый запрос в электронной базе данных Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)) показал, что только за последние пятнадцать лет было опубликовано почти 88000 научных работ, в которых авторы получали и изучали строение и свойства различных наноструктур (НС) золота, при этом в более чем в 11800 публикациях упоминается об использовании темплейтного метода синтеза и почти 30 % статей посвящено применению НС золота в катализе.

Полимерные ТМ являются гибким шаблонным материалом для синтеза упорядоченных массивов металлических НС (в случае удаления матрицы) и нанокомпозитов (в случае использования НС без отделения от полимерной матрицы). На рисунке 1 представлены РЭМ микрофотографии поверхностей и бокового скола композитов состава Au/ПЭТФ ТМ, синтезированных согласно описанной выше методике (продолжительность осаждения 60 мин), а также массив НТ золота после растворения темплата.

Необходимо отметить, что в процессе химического осаждения не происходит забивания пор, так как осаждение проходит в пристеночном пространстве и в конечном результате внутренняя поверхность НТ золота остается активной для дальнейших испытаний. Согласно данным экструзионной порометрии толщина НТ золота при осаждении в течение 1 ч составила  $15,2 \pm 5 \text{ нм}$ .

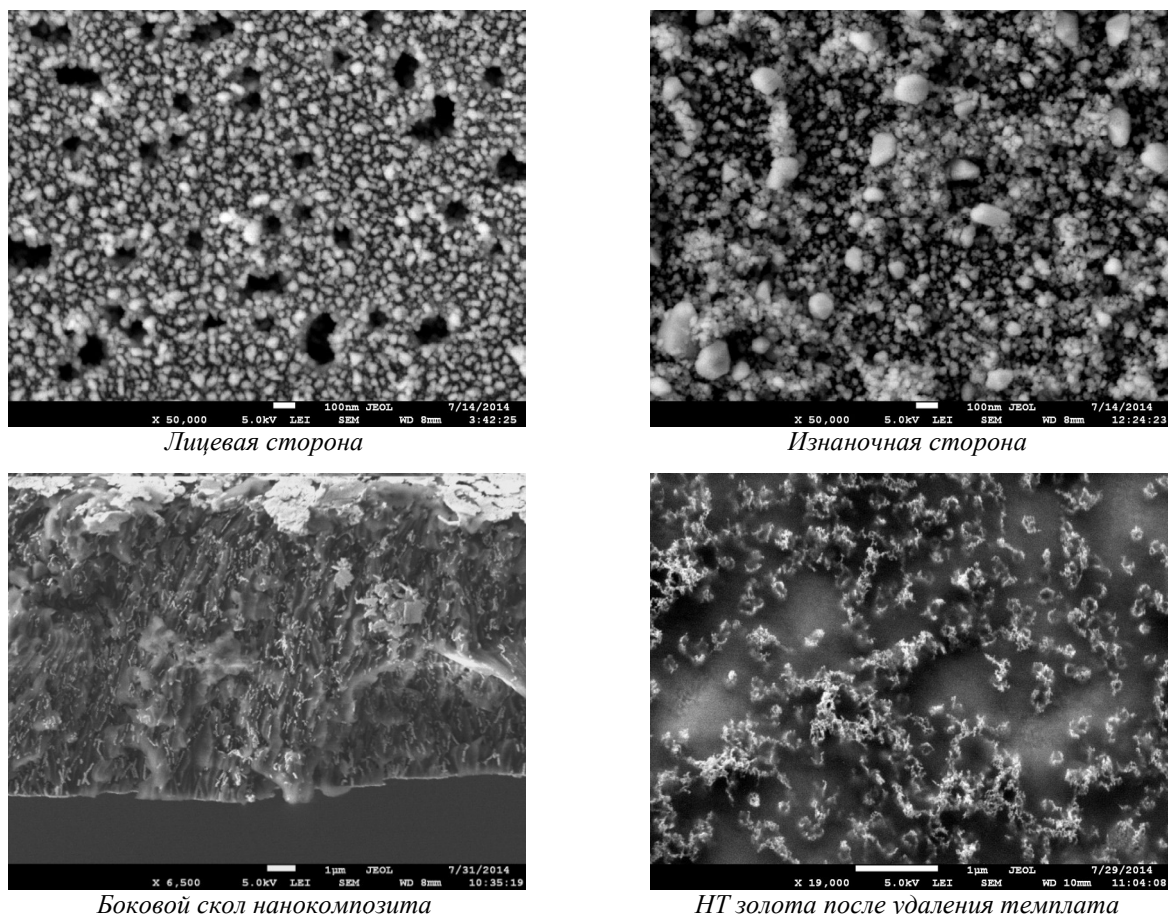


Рисунок 1. РЭМ снимки композита состава Au/ПЭТФ ТМ

ЭДС спектр НТ после удаления полимерной матрицы (рис. 2а) указывает, что синтезированные в каналах ПЭТФ ТМ наноструктуры полностью состоят из золота. Достоверность количественного анализа достигалась путем снятия пяти спектров в различных областях одного образца. На внешних стенках нанотрубок были обнаружены следовые количества (0,92 %) серебра (продукты стадии активации).

Кристаллическая структура НТ золота подтверждается данными рентгеновской дифракции (рис. 2б).

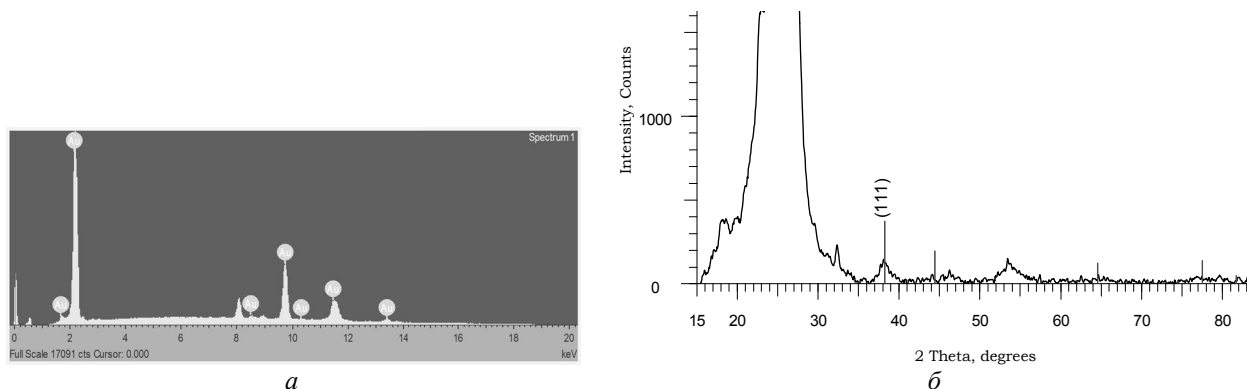


Рисунок 2. ЭДС спектр НТ золота после удаления темплата (а) и дифрактограмма композита (б)

На представленной дифрактограмме отчетливо видны пики (111), (200), (220) и (311), характерные для кубически центрированной (*fcc*) кристаллической решетки образца золота (образец PDF N 4–784). При этом доминирующий пик при  $2(\theta) = 38,134^\circ$  указывает на ориентацию Au(111). Аморфное гало в регионе  $15\text{--}35^\circ$  и при  $53^\circ$  является характеристическим для полимерного темплата (ПЭТФ).

Значения параметров ГЦК ячейки для композита Au/ПЭТФ, а также данные о размерах кристаллитов (областей когерентного рассеяния, ОКР) и их ориентации в исследуемом образце представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

## Рентгенометрические характеристики структурного состояния композита Au/ПЭТФ

| 2( $\theta$ ), град | <i>hkl</i> | FWHM, град | Размер кристаллитов, нм | Средний размер, нм | Параметр ячейки <i>a</i> , Å |
|---------------------|------------|------------|-------------------------|--------------------|------------------------------|
| 38,140              | 111        | 1,071      | 8,20                    | 7,31±1,07          | 4,0801                       |
| 44,423              | 200        | 1,545      | 5,80                    |                    |                              |
| 64,251              | 220        | 1,335      | 7,34                    |                    |                              |
| 77,735              | 311        | 1,349      | 7,90                    |                    |                              |

Выбор модельной реакции восстановления *n*-нитрофенола (4-NP) до *n*-аминофенола (4-AP) в присутствии боргидрида натрия (рис. 3а) в первую очередь обусловлен простотой спектрофотометрического анализа кинетики реакции: исходный реагент имеет максимум поглощения при 400 нм, в то время как продукт реакции — при 299 нм.

В присутствии наночастиц металлов реакция имеет псевдо-первый порядок при условии избытка восстановителя ( $\text{NaBH}_4$ ) [18], что позволяет исследовать кинетику реакции по изменению количества исходного реагента. Уменьшение интенсивного поглощения прямо пропорционально уменьшению количества 4-NP, поэтому в расчетах принимали  $(C_t/C_0) = (A_t/A_0)$ . При этом следует отметить, что в отсутствие катализатора Au/ПЭТФ образование 4-AP не наблюдалось даже при увеличении продолжительности реакции до 120 ч. На рисунке 3б представлены графические зависимости изменения концентрации 4-NP от времени проведения реакции при различных температурных режимах.

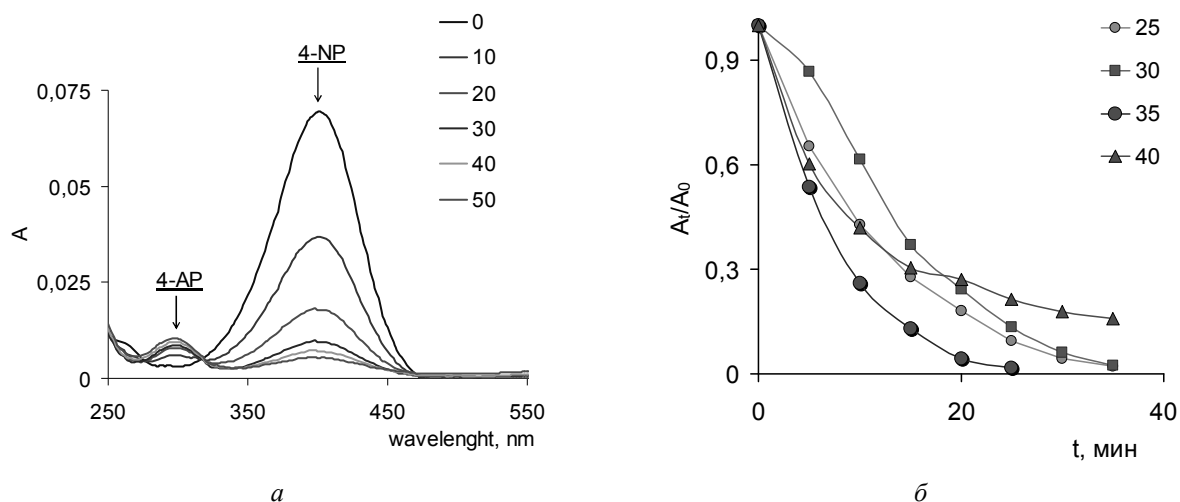


Рисунок 3. Типичный график зависимости оптической плотности модельной системы от продолжительности реакции для Au/ПЭТФ (а) и изменение концентрации 4-NP в зависимости от температуры реакции (б)

Эффективность катализаторов ПЭТФ/Au оценивали по изменению константы скорости реакции и по степени конверсии 4-NP в 4-AP. Нами были построены графические зависимости  $\ln(A_t/A_0) = f(t)$ , линейный характер которых позволяет рассчитывать константу скорости реакции как угол наклона прямой. В таблице 2 представлены значения константы скорости реакции восстановления 4-NP на поверхности и в объеме исследуемых образцов композитов.

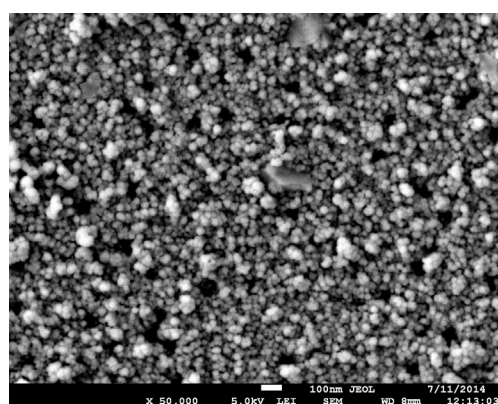
При этом интересен тот факт, что при температуре свыше 35 °C наблюдается понижение каталитической активности композита, что выражается в снижении константы скорости реакции и в степени конверсии исходного реагента 4-NP. Предполагаем, что такие неожиданные изменения активности композитов могут быть вызваны структурными изменениями в самих образцах Au/ПЭТФ. Нами были проведены повторные рентгенометрические и микроскопические исследования поверхности катализаторов после первого цикла тестирования для всех рассматриваемых температурных режимов. Дан-

ные рентгеноструктурного анализа указывают, что при повышении температуры тестирования наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов с  $7,31 \pm 1,07$  до  $10,35 \pm 3,7$  нм. Увеличение размеров активных центров на поверхности композита по сравнению с исходным образцом (рис. 1а) также подтверждается снимками РЭМ (рис. 4).

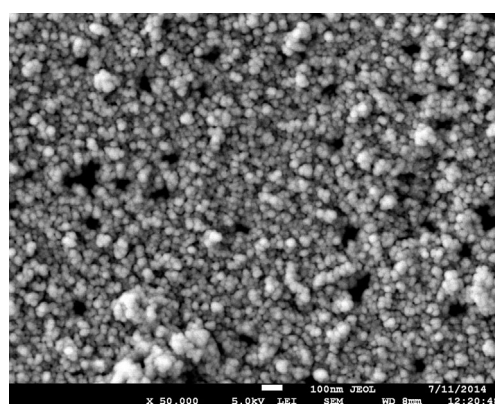
Т а б л и ц а 2

**Структурные и кинетические параметры каталитически активных Au/ПЭТФ  
после тестирования при различных температурах**

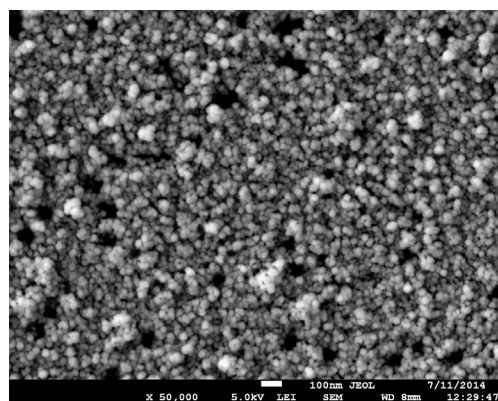
| $t, ^\circ\text{C}$ | $2(\theta)$ ,<br>град | $hkl$ | FWHM,<br>град | Размер<br>кристаллитов, нм | Средний<br>размер, нм | Параметр<br>ячейки $a$ , Å | $k \times 10^{-2}$ ,<br>мин <sup>-1</sup> | Степень<br>конверсии<br>4-NP, % |
|---------------------|-----------------------|-------|---------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|
| 25                  | 38,221                | 111   | 1,045         | 8,40                       | $6,99 \pm 1,6$        | 4,0786                     | 10,00                                     | 77,88                           |
|                     | 44,546                | 200   | 1,914         | 4,68                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 64,540                | 220   | 1,278         | 7,68                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 77,491                | 311   | 1,481         | 7,18                       |                       |                            |                                           |                                 |
| 30                  | 38,080                | 111   | 1,193         | 7,36                       | $7,46 \pm 1,8$        | 4,0754                     | 8,97                                      | 76,7                            |
|                     | 44,320                | 200   | 1,816         | 4,93                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 64,892                | 220   | 1,097         | 8,96                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 77,540                | 311   | 1,237         | 8,60                       |                       |                            |                                           |                                 |
| 35                  | 38,179                | 111   | 0,883         | 9,94                       | $9,44 \pm 3,4$        | 4,0829                     | 15,32                                     | 84,2                            |
|                     | 44,340                | 200   | 1,587         | 5,65                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 64,540                | 220   | 1,177         | 8,34                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 77,416                | 311   | 0,769         | 13,83                      |                       |                            |                                           |                                 |
| 40                  | 38,240                | 111   | 1,001         | 8,77                       | $10,35 \pm 3,7$       | 4,0798                     | 6,00                                      | 72,57                           |
|                     | 44,320                | 200   | 1,503         | 5,96                       |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 64,670                | 220   | 0,687         | 14,29                      |                       |                            |                                           |                                 |
|                     | 77,437                | 311   | 0,859         | 12,38                      |                       |                            |                                           |                                 |



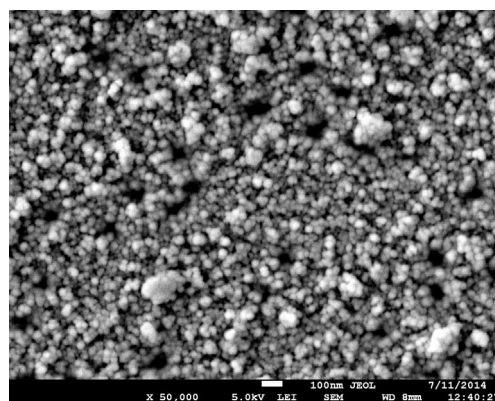
25 °C



30 °C



35 °C



40 °C

Рисунок 4. РЭМ микрофотографии поверхности композитов Au/ПЭТФ  
после первого цикла тестирования при различных температурных режимах

Одной из важнейших проблем разработки наноразмерных катализаторов является их регенерация, так как достаточно проблематично отделить наночастицы от реакционной среды по окончании реакции. В этом плане весьма удобным является закрепление металлических наночастиц на твердой подложке или использование композитных форм катализаторов. Нами была исследована стабильность композитных катализаторов на основе нанотрубок золота и ПЭТФ ТМ при их испытании в течение 6 последовательных циклов (без проведения процедуры регенерации) при температуре 35 °С.

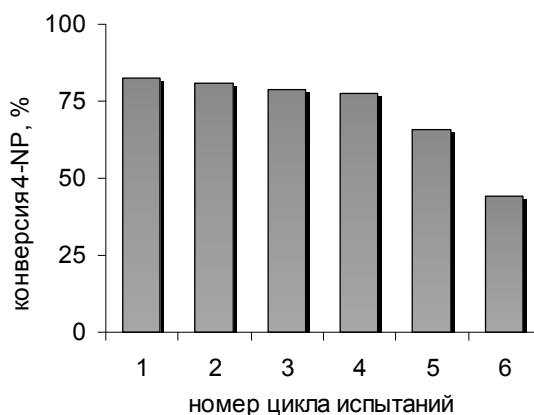


Рисунок 5. Эффективность композитов Au/ПЭТФ при проведении серии последовательных испытаний при T=35 °С

Как видно из представленных данных, эффективность катализатора остается практически неизменной при проведении 4 циклов испытаний и уменьшается на 20 % и 46,4 % после проведения 5 и 6-го циклов испытаний.

#### Заключение

Полученные в данной работе результаты однозначно указывают на огромный потенциал применения композитов состава Au/ПЭТФ в качестве гетерогенного катализатора реакции восстановления *n*-нитрофенола при достаточно низких температурах. Исследуемый композитный катализатор показал устойчивую регенерацию в течение 4-х последовательных циклов испытаний и может быть в дальнейшем использован как в лабораторной, так и промышленной практике.

#### Список литературы

- 1 Hoek E.M.V., Tarabara V.V. Encyclopedia of Membrane Science and Technology. — John Wiley and Sons Ltd, 2014. — 2390 p.
- 2 Yang Yu. et al. Gold nanotube membranes have catalytic properties // Microporous and mesoporous materials. — 2012. — Vol. 153. — P. 131–136.
- 3 Siwy Z., Trofin L., Kohli P., Baker L.A., Trautmann C., Martin C.R. Protein biosensors based on biofunctionalized conical gold nanotubes // J. Am. Chem. Soc. — 2005. — Vol. 127. — P. 5000–5001.
- 4 Minghui Y., Fengli Q., Yongjun L. et al. Direct electrochemistry of hemoglobin in gold nanowire array // Biosensors and Bioelectronics. — 2007. — Vol. 23(3). — P. 414–420.
- 5 Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B., Shirkova V.V. Ion track membranes providing heat pipe surfaces with capillary structures // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B. — 2003. — Vol. 208. — P. 133–136.
- 6 Schönenberger C., van der Zande B.M.I., Fokink L.G.J. Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101 (28). — P. 5497–5505.
- 7 Chakarvarti S.K., Vetter J. Template synthesis a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review // Radiation Measurements. — 1998. — Vol. 29. — P. 149–159.
- 8 Mashentseva A.A., Zdorovets M.V., Aubakirov B.N., Borgekov D.B. PET track-etch membranes in electroless template-assisted synthesis of silver nanostructures // Russian physic journal. — 2012. — Vol. 55(12/2). — P. 220–223.
- 9 Машенцева А.А., Аубакиров Б.Н., Здоровец М.В. Некоторые аспекты осаждения серебра в каналы трековых мембран на основе ПЭТФ // Вестн. Евраз. ун-та. — 2012. — № 2. — С. 84–92.
- 10 Боргеков Д.Б., Машенцева А.А. и др. Структура нанотрубок золота, синтезированных в каналах трековых мембран // Вестн. Национ. инж. акад. РК. — 2014. — № 51. — С. 87–92.

- 11 Машенцева А.А., Здоровец М.В., Аубакиров Б.Н., Русакова А.В., Горин Е.Г. Применение трековых технологий для bottom-up синтеза 3D-наноструктур // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2012. — № 2 (65). — С. 23–30.
- 12 Козловский А., Шлимас Д., Сайфуллин М., Кадыржанов К.К. Исследование особенностей темплатного синтеза поли-металлических наноструктур Co/Ni // Вестн. Евраз. ун-та. — 2014. — № 2 (99). — С. 225–230.
- 13 Yerimbetova D., Kozlovskiy A., Kadyrzhayev K. et al. Synthesis and properties of Ni/Co nanostructures ordered arrays // X-th International conference on Ion implantation and other applications of ions and electrons. — Kazimierz Dolny, Poland, 2014. — P. 113.
- 14 Mashentseva A., Borgekov D. et al. Synthesis, structure, and catalytic activity of Au/Poly(ethylene terephthalate) composites // Acta Phys. Pol. A. — 2014. — Vol. 125. — P. 1263.
- 15 Wirtz M., Martin C.R. Template-fabricated gold nanowires and nanotubes // Adv. Mater. — 2003. — Vol. 15. — P. 455–458.
- 16 Ahn W., Taylor B. et al. Electroless Gold Island Thin Films: Photoluminescence and Thermal Transformation to Nanoparticle Ensembles // Langmuir. — 2008. — Vol. 24 (8). — P. 4174–4184.
- 17 Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. — Wiley-VCH, 2007. — 477 p.
- 18 Gu S., Wunder S. et al. Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. — 2014. — Vol. 118 (32). — P. 18618–18625.

А.А.Машенцева, Д.Б.Боргеков, Д.Т.Ниязова, А.А.Мигунова

## Алтын нанотүтікшелері мен ПЭТФ тректік мембраналарының негізіндегі нанокомпозитті материалдардың құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу

Мақалада химиялық темплаттық синтез әдісімен алынған алтын нанотүтікшелері мен ПЭТФ тректік мембраналарының негізіндегі композитті материалдардың практикадағы қолданылуы және синтез мүмкіншіліктері қарастырылған. Синтезделген композиттердің кристалдық құрылымы заманауи физика-химиялық әдістермен зерттелген. Натрий боргидридінің қатысуымен *p*-нитрофенолдың *p*-аминофенолға дейін тотықсыздануы модельдік реакциясының мысалында 25–40 °C температуралары аралығында Au/ПЭТФ құрамды композиттердің каталитикалық белсенділігі зерттелді. Au/ПЭТФ катализаторларының тиімділігі реакцияның тұрақты жылдамдығының өзгеруі және *p*-нитрофенолдың *p*-аминофенолға өзгеру дәрежесі бойынша анықталды. Реакцияны 35 °C-ден жоғары температурада жүргізгенде композиттердің белсенділігінің айтарлықтай төмендейтіні анықталды, бұл үлгілердің құрылымдық өзгерістерімен шартталуы мүмкін, атап айтқанда, кристаллиттердің орташа өлшемдерінің 7,31±1,07 нм-ден 10,35±3,7 нм-ге дейін өсуі. Сынақтың алғашқы 4 циклі барысында синтезделген композитті катализаторлардың тиімділігі өзгермейді, ал сынақтың 5 және 6-шы циклін өткізгеннен кейін олардың тиімділігі 20 және 46,4 % төмендейді.

A.A.Mashentseva, D.B.Borgekov, D.T.Niyazova, A.A.Migunova

## Study of the structural features of nanocomposite materials based on PET track-etched membranes and gold nanotubes

This paper describes the possibility of the synthesis and practical application of composite materials based on PET track-etched membranes and gold nanotubes synthesized by electroless template technique. The crystal structure of the synthesized composites was elucidated by advanced physical-chemical methods. Catalytic activity of studied composites Au/PET was evaluated with model testing system such as reduction of *p*-nitrophenol (4-NP) to *p*-aminophenol (4-AP) in the presence of sodium borohydride in the temperature range 25–40 °C. Au/PET catalysts efficiency was evaluated via reaction constant rate as well as conversion degree of 4-NP to 4-AP. It was found that above 35 °C there activity of the composites is decreased due to structural changes of the samples i.e. by increasing of the average crystallite size from 7,31±1,07 up to 10,35±3,7 nm. The effectiveness of the synthesized composite catalyst remained largely unchanged during the four consecutive test cycles and was reduced by 20 and 46.4 % after the 5-th and 6-th of test cycles respectively.

## References

- 1 Hoek E.M.V., Tarabara V.V. *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, John Wiley and Sons Ltd, 2014, 2390 p.
- 2 Yang Yu. et al. *Microporous and mesoporous materials*, 2012, 153, p. 131–136.
- 3 Siwy Z., Trofin L., Kohli P., Baker L.A., Trautmann C., Martin C.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p. 5000–5001.
- 4 Minghui Y., Fengli Q., Yongjun L. et al. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 23(3), p. 414–420.
- 5 Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B., Shirkova V.V. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 2003, 208, p. 133–136.

- 6 Schönenberger C., van der Zande B.M.I., Fokkink L.G.J. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101 (28), p. 5497–5505.
- 7 Chakarvarti S.K., Vetter J. *Radiation Measurements*, 1998, 29, p. 149–159.
- 8 Mashentseva A.A., Zdorovets M.V., Aubakirov B.N., Borgekov D.B. *Russian physic journal*, 2012, 55(12/2), p. 220–223.
- 9 Mashentseva A.A., Aubakirov B.N., Zdorovets M.V. et al. *Bull. of Eurasian University*, 2012, 2, p. 84–92.
- 10 Borgekov D.B., Mashentseva A.A. et al. *Herald of National Engineering academy of RK*, 2014, 51, p. 87–92.
- 11 Mashentseva A.A., Zdorovets M.V., Aubakirov B.N., Russakova A.V., Gorin E.G. *Bull. of the Karagandy University, Ser. Chemistry*, 2012, 2(65), p. 23–31.
- 12 Kozlovskiy A., Shlimas D., Saifullin M., Kadyrzhanov K.K. *Bull. of Eurasian University*, 2014, 2(99), p. 225–230.
- 13 Yerimbetova D., Kozlovskiy A., Kadyrzhanov K. et al. *X-th International conference on Ion implantation and other applications of ions and electrons*, Kazimierz Dolny, Poland, 2014, p. 113.
- 14 Mashentseva A., Borgekov D. et al. *Acta Phys. Pol. A*, 2014, 125, p. 1263.
- 15 Wirtz M., Martin C.R. *Adv. Mater.*, 2003, 15, p. 455–458.
- 16 Ahn W., Taylor B. et al. *Langmuir*, 2008, 24(8), p. 4174–4184.
- 17 Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, 2007, 477 p.
- 18 Gu S., Wunder S. et al. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(32), p. 18618–18625.

A.M.Pudov<sup>1</sup>, E.S.Mustafin<sup>1</sup>, Kh.B.Omarov<sup>1</sup>, R.Z.Kasenov<sup>1</sup>,  
I.M.Pudov<sup>1</sup>, D.Havlichek<sup>2</sup>, K.A.Sevostyanova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

<sup>2</sup>*Charles University, Czech Republic*

(E-mail: edigemus@mail.ru)

## Automatic industrial water treatment plant for the production of steam for boiler room JSC «Road construction materials», Karaganda

In the laboratory of Engineering Profile «Physicochemical Methods of Investigations» in the Karaganda State University named after Ye.A.Buketov scheme of water softening was developed, on the basis of which JSC «Road construction materials» manufactured by experienced industrial water treatment plant for boiler for production of steam. Research indicates that this installation successfully replace traditional water softeners and are promising for conducting water treatment in boiler rooms without hot separation of water.

**Key words:** steam, boiler room, chemical methods of water softening, hardness salts, industrial water treatment plant.

The application of hard water is unacceptable in some industries, for example in heat-and-power engineering, for example in boilers and heating devices is formed scum, which impairs heat transfer. Therefore the rigidity is one of the water quality parameters that must be controlled.

Special methods of water softening are applied in need of use of a water source with high hardness. The softening can be carried out by the transferring of hardness salts in soluble or coordination complex with the addition of chemical reagents, distilled water, ion exchange method, the electrolysis with the use of coagulants or flocculants.

The essence of chemical methods of water softening consists in the transferring of  $\text{Ca}^{2+}$  ions and  $\text{Mg}^{2+}$  in compounds with limited solubility: calcium carbonate  $\text{CaCO}_3$  and magnesium hydroxide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Criteria of a choice of a concrete method of solution purification are total hardness of crude (softened) water, the cost and availability of precipitation reagents, the use of coagulants and flocculants. When softening the water by salt precipitation, hardness salts is converted into next soluble compounds: calcium carbonate, magnesium hydroxide, trisubstituted phosphates.

Depending on the precipitator, ways of processing are called lime application, a codeswitching, phosphate coating. The main reason why to applied hard water, such much attention is paid to decrease in rigidity, mitigation, consists in ability of hydroxides, carbonates and hydrocarbonates of calcium and magnesium, double salts of these metals to form the slightly soluble compounds which are postponed on heat exchange surfaces, on walls of processing equipment and pipelines to put the forcing pumps out of operation. Water softening is much cheaper than:

- demineralization;
- regular cleaning or replacement of equipment;
- constant fuel consumption for the production of hot water, heat, steam.

The methods of its mitigation instrumental solutions and technological schemes are follow from the properties of salts causing the water hardness. The water filling boiler water treatment plant and being the head carrier is softened for 1–2 mEq/l [1]. In the table 1 is showing qualitative classification of water by hardness.

Table 1

Qualitative classification of water by hardness

| Water characteristics    | Concentration $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ,<br>mg-equ/l | Hardness of water<br>ppm $\text{CaCO}_3$ | German degrees of hardness<br>dH (dGH) |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Very soft water          | 0–1.4                                                           | 0–70                                     | 0–4                                    |
| Soft water               | 1.8–2.8                                                         | 88–140                                   | 5–8                                    |
| Water of medium hardness | 3.2–4.2                                                         | 158–210                                  | 9–12                                   |
| Pretty hard water        | 4.6–6.3                                                         | 228–315                                  | 13–18                                  |
| Hard water               | 6.6–10.5                                                        | 332–525                                  | 19–30                                  |
| Very hard water          | $\geq 10.5$                                                     | $\geq 525$                               | $\geq 30$                              |

In the laboratory of Engineering Profile «Physicochemical Methods of Investigations» in the Karaganda state University named after Ye.A.Buketov scheme of water softening was developed, on the basis of which JSC «Road construction materials» manufactured by experienced industrial water treatment plant for boiler for production of steam.

Scheme water softening involves three processing method related to a single process line:

- the combined HEDPA (1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid);
- sodium silicate;
- electrolysis soluble aluminum electrodes.

**The combined forms** stable complexes with almost all cations, including cations of alkali and alkaline earth metals. Salt deposition on the surface of the heat exchanger leads to a significant waste of fuel and water resources. The use of chelating agents, dissolving scale, allows for periodic chemical cleaning of the equipment, and the addition of phosphate chelating agents inhibits salt deposition.

The unique ability of phosphate-based chelating agents to show the effect of substoichiometric allows through the introduction of micro-doses to avoid sludge formation even in supersaturated solutions.

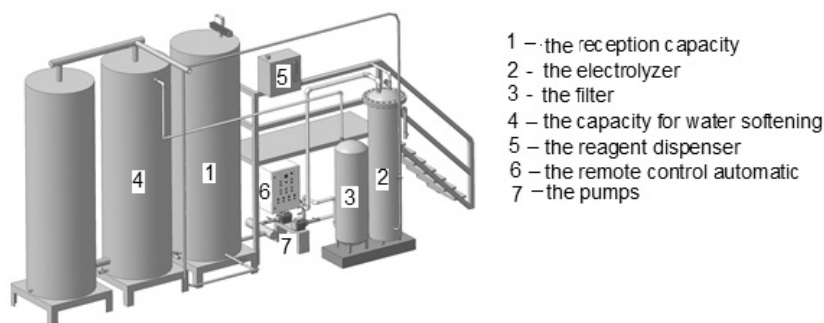
**Sodium silicate** also softens water by binding cations  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the insoluble silicates.

The alkali metal silicates at a concentration of 10–25 mg/l — effective high-temperature corrosion inhibitors, regardless of the thickness in the internal metal surface of the heating layer of rust build a solid, dense, but quite thin (20  $\mu\text{m}$ ) protective layer.

**Electrolyze.** Currently, the most effective water purification methods are electrochemical. In contrast to purely chemical, physical and mechanical range, improve electrochemical methods water quality parameters most widely. Method of electrochemical treatment of water by processing the package parallel soluble electrodes (electrocoagulation method) is widely used for waste water, industrial and natural waters, including drinking water [2].

#### *Experimental part*

This causes various technical results: an increase in the degree of water purification from impurities, suspended particles, water disinfection, improvement of its chemical properties and other. Treatment of water in stagnant mode (static conditions) allows in a single volume all kinds of electrocoagulation processes: polarization, electrochemical, hydrodynamic and concentration of coagulation. All three ways were united in a single technological cycle for increase capacity, reduce reagent consumption and electricity. On the picture is showing automatic industrial water treatment plant scheme:



Picture. Automatic industrial water treatment plant scheme

Water treatment plant belongs to the group of electrochemical water purifiers and consists of:

- tank heated and bubbling source water dispenser reagent No. 1 (complexone);
- flotation cell containing the cell with the electrode system of soluble aluminum electrodes, bubbling, with dispenser reagent No. 2 (sodium silicate);
- filter cleaning softened water (porous granules);
- tank storage of the treated water;
- the automatic control system of technological cycle.

In the JSC «Road construction materials for boiler feed water for steam production the water from two sources wells and wells in the storage reservoir was used. Water from the two sources was investigated on quality indicators, also for comparison was investigated water resulting from the operation of the plant.

Data source and softened water from well (Table 2, 3).

Qualitative indicators of source water

pH — 6.79; Color — no color; Odour — odourless; Sediment — no sediment

|                                           |           |      |
|-------------------------------------------|-----------|------|
| Hardness of water, mg-equ/dm <sup>3</sup> | general   | 6.50 |
|                                           | carbonate | 3.60 |
|                                           | permanent | 2.90 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Solids content, mg/dm <sup>3</sup> | 617 |
|------------------------------------|-----|

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| The amount of mineral substances, mg/dm <sup>3</sup> | 727 |
|------------------------------------------------------|-----|

In the table 2 is showing the ionic composition of the source water:

Table 2

The Ionic composition of the source water

| Cations                      | mg   | mg-equ | % mg-equ | Anions                        | mg    | mg-equ | % mg-equ |
|------------------------------|------|--------|----------|-------------------------------|-------|--------|----------|
| Na <sup>+</sup>              | 90   | 3.91   | 38       | Cl <sup>-</sup>               | 77    | 2.16   | 21       |
| K <sup>+</sup>               | 1.0  | 0,03   | 0        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 216   | 4.50   | 43       |
| Ca <sup>2+</sup>             | 86   | 4.30   | 41       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 220   | 3.60   | 34       |
| Mg <sup>2+</sup>             | 27   | 2.20   | 21       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 10,5  | 0.17   | 2        |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.50 |        |          | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.03  |        |          |
| Total                        |      |        |          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | <3.0  |        |          |
|                              |      |        |          | Total                         | 10,43 | 100    |          |

Qualitative indicators of softened water after the processing in the unit

pH — 9.4; Color — no color; Odour — odourless; Sediment — no sediment

|                                           |           |      |
|-------------------------------------------|-----------|------|
| Hardness of water, mg-equ/dm <sup>3</sup> | general   | 3.60 |
|                                           | carbonate | 3.60 |
|                                           | permanent | 0.00 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Solids content, mg/dm <sup>3</sup> | 820 |
|------------------------------------|-----|

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| The amount of mineral substances, mg/dm <sup>3</sup> | 904 |
|------------------------------------------------------|-----|

In the table 3 is showing the ionic composition of softened water after the processing in the unit:

Table 3

The ionic composition of softened water after the processing in the unit

| Cations                      | mg   | mg-equ | % mg-equ | Anions                        | mg    | mg-equ | % mg-equ |
|------------------------------|------|--------|----------|-------------------------------|-------|--------|----------|
| Na <sup>+</sup>              | 350  | 15.22  | 81       | Cl <sup>-</sup>               | 126   | 3.55   | 19       |
| K <sup>+</sup>               | 1    | 0,03   | 0        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 192   | 4.00   | 21       |
| Ca <sup>2+</sup>             | 45   | 2.25   | 12       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 165   | 2.70   | 15       |
| Mg <sup>2+</sup>             | 16   | 1.35   | 7        | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 7.4   | 0.12   | 1        |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 1.00 | 0.06   |          | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.45  |        |          |
| Total                        |      |        |          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 24    | 68.2   | 44       |
|                              |      |        |          | Total                         | 18.57 | 100    |          |

Data source and softened water from the water-conduit well (Table 4, 5).

Qualitative indicators of source water

pH — 6.6; Color — no color; Odour — odourless; Sediment — no sediment

|                                           |           |       |
|-------------------------------------------|-----------|-------|
| Hardness of water, mg-equ/dm <sup>2</sup> | general   | 14.36 |
|                                           | carbonate | 3.80  |
|                                           | permanent | 10.56 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Solids content, mg/dm <sup>3</sup> | 923 |
|------------------------------------|-----|

|                                                      |      |
|------------------------------------------------------|------|
| The amount of mineral substances, mg/dm <sup>3</sup> | 1231 |
|------------------------------------------------------|------|

In the table 4 is showing the Ionic composition of the source water:

Table 4

**The Ionic composition of the source water**

| Cations                      | mg   | mg-equ | % mg-equ | Anions                        | mg    | mg-equ | % mg-equ |
|------------------------------|------|--------|----------|-------------------------------|-------|--------|----------|
| Na <sup>+</sup>              | 132  | 5.74   | 38       | Cl <sup>-</sup>               | 103   | 2.9    | 21       |
| K <sup>+</sup>               | 1.0  | 0.03   | 0        | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 805   | 16.76  | 43       |
| Ca <sup>2+</sup>             | 255  | 12.73  | 41       | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 232   | 3.8    | 34       |
| Mg <sup>2+</sup>             | 66   | 5.43   | 21       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 29.1  | 0.47   | 2        |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0.50 | 0.01   | 0        | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.03  | 0      | 0        |
| Total                        |      |        |          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | <3.0  |        |          |
|                              |      |        |          | Total                         | 23.93 | 100    |          |

Qualitative indicators of softened water after the processing in the unit

pH — 8.7; Color — no color; Odour — odourless; Sediment — no sediment

Hardness of water, mg-equ/dm<sup>3</sup>

general 6.96

carbonate 3.80

permanent 3.16

Solids content, mg/dm<sup>3</sup> 925

The amount of mineral substances, mg/dm<sup>3</sup> 1507

In the table 5 is showing the Ionic composition of softened water after the processing in the unit.

Table 5

**The Ionic composition of softened water after the processing in the unit**

| Cations                      | mg  | mg-equ | % mg-equ | Anions                        | Mg    | mg-equ | % mg-equ |
|------------------------------|-----|--------|----------|-------------------------------|-------|--------|----------|
| Na <sup>+</sup>              | 390 | 18.5   | 68.7     | Cl <sup>-</sup>               | 125   | 3.88   | 14.4     |
| K <sup>+</sup>               | 1.0 | 0.03   | 0.1      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 576   | 17.03  | 63.3     |
| Ca <sup>2+</sup>             | 145 | 7.2    | 26.7     | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 298   | 5.72   | 21.3     |
| Mg <sup>2+</sup>             | 25  | 1.2    | 4.5      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 25.6  | 0.26   | 1.0      |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0,0 |        |          | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.0   |        |          |
| Total                        |     |        |          | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | <3.0  |        |          |
|                              |     |        |          | Total                         | 26,89 | 100    |          |

In the water treatment pilot plant it happen the following physico-chemical changes:

- almost completely disappears constant component of water hardness, due to the transition in the sediment part of the anions;
- the pH increases towards alkalinity;
- the carbonates become bicarbonate;
- the cations Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> is replaced by Na<sup>+</sup> cations.

Obtained after processing in the installation of water:

- hard become soft;
- alkaline;
- colorless;
- odorless;
- no sediment;
- boils without scale;
- suitable for use in steam boilers.

Research indicates that this installation successfully replace traditional water softeners and are promising for conducting water treatment in boiler rooms without hot separation of water.

**References**

- 1 Methodical instructions on silicate treatment make-up water network path on CHP (heat-electric generation plant). — Moscow, 1983. — P. 25–27.
- 2 Patent RU 2203226 C02F 1/463, publ. 27.04.2003.

А.М.Пудов, Е.С.Мұстафин, Х.Б.Омаров, Р.З.Қасенов,  
И.М.Пудов, Д.Хавличек, К.А.Севостьянова

### **Қарағанды қ. «Дорстройматериалы» АҚ бу жасауға арналған қазан үшін автоматты өндірістік су дайындау қондырғысы**

Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ физика-механикалық зертханасында суды жұмсарту схемасы жасалды, оның негізінде «Дорстройматериалы» АҚ бу өндірісі бойынша қазанға арналған тәжірибелі өндірістік су дайындау қондырғысын жасап шығарды. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде осындай қондырғылар су жұмсартудың дәстүрлі үлгісін табысты алмастыратыны және қазандарда ыстық су бөлусіз суды дайындауды жүргізу үшін келешегі бар екені анықталды.

А.М.Пудов, Е.С.Мустафин, Х.Б.Омаров, Р.З.Касенов,  
И.М.Пудов, Д.Хавличек, К.А.Севостьянова

### **Автоматическая промышленная установка водоподготовки для котельной по производству пара АО «Дорстройматериалы» г. Караганды**

В ЛИП «ФХМИ» КарГУ им. Е.А.Букетова была разработана схема умягчения воды, на основании которой в АО «Дорстройматериалы» изготовили опытную промышленную установку водоподготовки для котельной по производству пара. В результате проведенных исследований было установлено, что подобные установки с успехом заменяют традиционные схемы умягчения воды и являются перспективными для ведения водоподготовки в котельных без горячего водоразбора.

Ma Fengyun<sup>1</sup>, M.I.Baikenov<sup>2</sup>, G.G.Baikenova<sup>3</sup>,  
A.B.Tateeva<sup>2</sup>, A.A.Muratbekova<sup>2</sup>, N.E.Makanova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Xinjiang University, Urumqu, China;  
<sup>2</sup>Ye.A.Buketov Karaganda State University;  
<sup>3</sup>Karaganda Economic University  
(E-mail: almatateeva@mail.ru)

## The calculation of the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the light fraction of primary coal tar with the boiling point 175 °C

The calculation of the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of primary coal tar fractions with the boiling point 175 °C is given in this article. Quantitative data of the elemental composition of primary coal tar fractions were used. The presence of hydroxyl and carboxyl groups (COOH, OH) in the primary coal tar fractions has been determined by means of acetate method and neutralization with alkalis. It is shown that dephenolized fraction obtained from hydrogenation product of primary coal tar fractions with boiling point 175 °C is an effective donor and a hydrogen carrier. This fraction also is capable to inhibit polymerization processes, stabilizing the radicals formed as a result of hydrogenation processes.

**Key words:** primary coal tar, thermodynamic calculation, hydrogenation, heavy hydrocarbon feedstock, nanocatalysts, Gibbs energy, coal chemical process, thermodynamic functions.

In the hydrogenation process of heavy hydrocarbon feedstock (HHF) the most important task is to increase the yield of liquid products by transferring hydrogen compounds, which give partially their hydrogen atoms to the reaction mixture [1]. Such compounds are called hydrogen donor. As it is known as hydrogen donor can be different solvents, fractions of coal tar, petroleum, heavy oil and its fractions. Thermodynamic calculations allow to establish the optimal degree of saturation with hydrogen donor molecules [2].

It was shown that the hydrogen content in composition of the donor strongly influences on the values of its thermodynamic functions and authors concluded that the effectiveness of H-donor is not determined by the amount of hydrogen in its composition, but by the values of thermodynamic functions [3].

For thermodynamic studies of coal chemical processes, in particular, for the hydrogenation processing of coal, primary coal tar and its fractions over a wide temperature interval, it is necessary to have data on the value of the thermodynamic functions such as heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs free energy. At present, there are no corresponding experimental data on the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of primary coal tar and its fractions, so in the literature, researchers pay more attention to the development of theoretical and practical methods of calculation [4].

It should be noted that the basis of the thermodynamic functions calculation of the hydrocarbon composition is the additive scheme for the study of model compounds' reactivity. Additive method for calculating of the thermodynamic functions of model compounds included in the fragmented structure of primary coal tar and its fractions was developed by Professor A.M.Gyulmaliev [5]. The proposed method is based on the additive system where for the calculation of the temperature dependence of the thermodynamic function in the temperature range from 298 to 1000 K of hydrocarbons of arbitrary structure is defined a set of parameters. According to the additive scheme thermodynamic function is:

$$\Phi_M = \sum_{\mu} f_{\mu},$$

where  $f_{\mu}$  is the value of the properties  $F$  attributable to  $\mu$ -th type of structure group.

The list of atomic groups used to calculate of hydrocarbons' thermodynamic functions and other organic molecules is given in [5]. For each group of atoms the values of  $C_p(T)$ ,  $\Delta H_{298}$  and  $\Delta S_{298}$ , are determined from the corresponding data for the known models. The calculation of the temperature dependence of fragments was carried out by a quadratic function:

$$C_p(C_i^j) = a + bT + cT^2,$$

where  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — coefficients.

The changes of enthalpy and entropy of the molecule as a function of temperature is calculated as follows:

$$\Delta H_M(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{p,M}(T) dT ;$$

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{298} + \Delta T_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{p,M}(T) d(\ln T) ;$$

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \alpha(T - 298) + \frac{\beta}{2}[T^2 - 298^2] + \frac{\gamma}{3}[T^3 - 298^3] ;$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{298} + \alpha \ln \frac{T}{298} + \beta(T - 298) + \frac{\gamma}{2}[T^2 - 298^2] ,$$

where,  $\alpha = \sum_{\mu} a_{\mu}$ ;  $\beta = \sum_{\mu} b_{\mu}$ ;  $\gamma = \sum_{\mu} c_{\mu}$ .

Gibbs free energy was calculated by the formula:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) .$$

The data of elemental composition of primary coal tar fraction have been used to calculate of thermodynamic functions of hydrocarbon composition of primary coal tar (PCT) fraction with boiling point 175 °C. The presence of hydroxyl and carboxyl groups (COOH, OH) in the fractions is determined by acetate method and neutralization with alkalis. The values of thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the initial fraction with boiling point 175 °C are given in Table 1.

Table 1

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass  
of initial fraction of primary coal tar with boiling point 175 °C**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi^{//}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 298    | 386.390                              | -437.579                     | 453.635                            | -421.181                                  | 453.635                                           |
| 300    | 388.709                              | -437.279                     | 456.228                            | -421.074                                  | 453.644                                           |
| 400    | 496.698                              | -419.793                     | 583.214                            | -418.202                                  | 470.276                                           |
| 500    | 589.116                              | -397.916                     | 704.266                            | -420.127                                  | 505.075                                           |
| 600    | 665.962                              | -372.369                     | 818.703                            | -426.674                                  | 547.905                                           |
| 700    | 727.237                              | -343.878                     | 926.163                            | -437.619                                  | 594.350                                           |
| 800    | 772.940                              | -313.163                     | 1026.429                           | -452.707                                  | 642.169                                           |
| 900    | 803.072                              | -280.950                     | 1119.361                           | -471.667                                  | 690.096                                           |
| 1000   | 817.633                              | -247.961                     | 1204.863                           | -494.218                                  | 737.360                                           |

$$C(p) = -3.55139E+01 \cdot (T - 298) + 7.28480E-01 \cdot (T^2 - 298^2)/2 - 3.61606E-04 \cdot (T^3 - 298^3)/3.$$

The values of thermodynamic functions (heat capacity of the process, enthalpy, entropy, Gibbs energy) of the hydrocarbon fraction of PCT at 270 °C obtained from the hydrogenation of PCT fraction in the presence of nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH,  $Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$  in the temperature range from 298 K to 1000 K, are shown in Tables 2–4. The conditions of hydrogenation PCT fraction at 175 °C are given as well.

Table 2

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass  
of PCT fraction at 270 °C by the addition of nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi^{//}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 298    | 351.083                              | -1049.861                    | 761.207                            | -1125.120                                 | 761.207                                           |
| 300    | 352.735                              | -1049.633                    | 763.561                            | -1125.628                                 | 761.215                                           |
| 400    | 429.355                              | -1037.344                    | 875.812                            | -1152.792                                 | 776.045                                           |
| 500    | 494.186                              | -1023.612                    | 978.803                            | -1183.092                                 | 806.439                                           |
| 600    | 547.227                              | -1008.780                    | 1073.771                           | -1216.126                                 | 843.186                                           |
| 700    | 588.481                              | -993.195                     | 1161.376                           | -1251.585                                 | 882.469                                           |
| 800    | 617.945                              | -977.200                     | 1242.011                           | -1289.209                                 | 922.443                                           |
| 900    | 635.620                              | -961.140                     | 1315.930                           | -1328.770                                 | 962.119                                           |
| 1000   | 641.507                              | -945.362                     | 1383.308                           | -1370.063                                 | 1000.923                                          |

Table 3

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass  
of PCT fraction at 270 °C by the addition of nanocatalysts  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi^{//}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 298    | 348.229                              | -1142.471                    | 797.127                            | -1228.434                                 | 797.127                                           |
| 300    | 349.868                              | -1142.248                    | 799.462                            | -1229.014                                 | 797.135                                           |
| 400    | 425.754                              | -1130.283                    | 910.790                            | -1259.721                                 | 811.844                                           |
| 500    | 489.750                              | -1116.951                    | 1012.890                           | -1293.474                                 | 841.984                                           |
| 600    | 541.857                              | -1102.609                    | 1106.968                           | -1329.873                                 | 878.415                                           |
| 700    | 582.074                              | -1087.611                    | 1193.668                           | -1368.606                                 | 917.343                                           |
| 800    | 610.402                              | -1072.313                    | 1273.375                           | -1409.413                                 | 956.937                                           |
| 900    | 626.840                              | -1057.069                    | 1346.336                           | -1452.064                                 | 996.211                                           |
| 1000   | 631.389                              | -1042.234                    | 1412.720                           | -1496.348                                 | 1034.597                                          |

Table 4

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass  
of PCT fraction at 270 °C by the addition of nanocatalysts  $\beta$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi^{//}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 298    | 362.176                              | -784.806                     | 648.989                            | -826.624                                  | 648.989                                           |
| 300    | 364.041                              | -784.555                     | 651.418                            | -826.908                                  | 648.997                                           |
| 400    | 450.746                              | -770.624                     | 768.326                            | -843.077                                  | 664.396                                           |
| 500    | 524.691                              | -754.289                     | 877.087                            | -862.910                                  | 696.187                                           |
| 600    | 585.876                              | -735.991                     | 978.352                            | -886.085                                  | 734.877                                           |
| 700    | 634.300                              | -716.174                     | 1072.465                           | -912.327                                  | 776.465                                           |
| 800    | 669.963                              | -695.279                     | 1159.634                           | -941.387                                  | 818.985                                           |
| 900    | 692.866                              | -673.749                     | 1239.992                           | -973.034                                  | 861.361                                           |
| 1000   | 703.008                              | -652.024                     | 1313.629                           | -1007.047                                 | 902.962                                           |

Analysis of the results of thermodynamic functions calculation given in Tables 5–8 showed that the addition of nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH to the process of PCT fraction hydrogenation with boiling point 175 °C increases the value of the specific heat from 351 to 641.5 J/mol<sup>1</sup> K<sup>-1</sup>. When using the nanocatalysts Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the value of the specific heat rises from 348.2 to 631.3 J/mol<sup>1</sup> K<sup>-1</sup>, in the process with the participation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is observed the same situation. The value of the heat capacity range from 362 to 703 J/mol<sup>1</sup> K<sup>-1</sup>, the values of entropy and chemical potential increase, while negative values of Gibbs energy rises. In the temperature range from 298 to 1000 K, the heat capacity, entropy and Gibbs energy are increasing in absolute value, and the enthalpy of the selected temperature range is increased to the positive side. The increase of entropy and rise of the negative value of enthalpy to positive side in the studied temperature range allows to draw a conclusion about the positive impact of nanocatalysts on the hydrocarbon composition of broad fraction 270 °C toward the increasing of low-molecular substances' yield.

Table 5

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition  
of the dephenolized organic mass of PCT fraction at 175 °C**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi^{//}, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 298    | 386.390                              | -437.579                     | 453.635                            | -421.181                                  | 453.635                                           |
| 300    | 388.709                              | -437.279                     | 456.228                            | -421.074                                  | 453.644                                           |
| 400    | 496.698                              | -419.793                     | 583.214                            | -418.202                                  | 470.276                                           |
| 500    | 589.116                              | -397.916                     | 704.266                            | -420.127                                  | 505.075                                           |
| 600    | 665.962                              | -372.369                     | 818.703                            | -426.674                                  | 547.905                                           |
| 700    | 727.237                              | -343.878                     | 926.163                            | -437.619                                  | 594.350                                           |
| 800    | 772.940                              | -313.163                     | 1026.429                           | -452.707                                  | 642.169                                           |
| 900    | 803.072                              | -280.950                     | 1119.361                           | -471.667                                  | 690.096                                           |
| 1000   | 817.633                              | -247.961                     | 1204.863                           | -494.218                                  | 737.360                                           |

The values of the thermodynamic functions of the dephenolized hydrocarbon composition of initial fraction at 175 °C and dephenolized distillate fraction at 270 °C obtained from hydrogenate in the presence of nanocatalysts are shown in Tables 6–8.

Table 6

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass of dephenolised fraction at 270 °C by the addition of nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi'', J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 298    | 361.377                              | -285.803                     | 258.580                            | -211.279                                  | 258.580                                        |
| 300    | 363.430                              | -285.553                     | 261.004                            | -210.782                                  | 258.588                                        |
| 400    | 458.966                              | -271.232                     | 378.973                            | -187.944                                  | 274.072                                        |
| 500    | 540.608                              | -253.681                     | 490.416                            | -168.967                                  | 306.307                                        |
| 600    | 608.356                              | -233.454                     | 595.180                            | -153.645                                  | 345.816                                        |
| 700    | 662.211                              | -211.108                     | 693.181                            | -141.762                                  | 388.520                                        |
| 800    | 702.172                              | -187.197                     | 784.371                            | -133.094                                  | 432.373                                        |
| 900    | 728.239                              | -162.278                     | 868.716                            | -127.415                                  | 476.233                                        |
| 1000   | 740.413                              | -136.906                     | 946.195                            | -124.495                                  | 519.413                                        |

Table 7

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass of dephenolised fraction at 270 °C by the addition of nanocatalysts  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi'', J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 298    | 356.919                              | -357.815                     | 300.241                            | -295.707                                  | 300.241                                        |
| 300    | 358.966                              | -357.575                     | 302.636                            | -295.292                                  | 300.249                                        |
| 400    | 454.237                              | -343.713                     | 419.285                            | -276.550                                  | 315.554                                        |
| 500    | 535.546                              | -326.650                     | 529.639                            | -261.548                                  | 347.443                                        |
| 600    | 602.895                              | -306.949                     | 633.446                            | -250.099                                  | 386.552                                        |
| 700    | 656.284                              | -285.172                     | 730.571                            | -241.998                                  | 428.840                                        |
| 800    | 695.711                              | -261.880                     | 820.934                            | -237.028                                  | 472.275                                        |
| 900    | 721.179                              | -237.636                     | 904.485                            | -234.965                                  | 515.720                                        |
| 1000   | 732.685                              | -213.003                     | 981.187                            | -235.583                                  | 558.489                                        |

Table 8

**Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass of dephenolised fraction at 270 °C by the addition of nanocatalysts  $\beta$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

| $T, K$ | $C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta H, kJ / mol \cdot K$ | $S, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta G, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $\Delta \Phi'', J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 298    | 362.231                              | -290.791                     | 69.202                             | -159.832                                  | 69.202                                         |
| 300    | 364.388                              | -290.540                     | 71.632                             | -158.956                                  | 69.210                                         |
| 400    | 464.575                              | -275.881                     | 190.538                            | -117.219                                  | 84.790                                         |
| 500    | 549.803                              | -257.581                     | 303.639                            | -79.478                                   | 117.353                                        |
| 600    | 620.071                              | -236.300                     | 410.318                            | -45.573                                   | 157.382                                        |
| 700    | 675.381                              | -212.700                     | 510.248                            | -15.301                                   | 200.735                                        |
| 800    | 715.731                              | -187.444                     | 603.233                            | 11.569                                    | 245.309                                        |
| 900    | 741.122                              | -161.194                     | 689.146                            | 35.281                                    | 289.917                                        |
| 1000   | 751.554                              | -134.612                     | 767.903                            | 56.092                                    | 333.838                                        |

It was shown that the increase of the Gibbs energy's negativity and enthalpy leads to rise of the donor ability of paste former [6, 7]. Analysis of the results presented in Table 8 shows that the calculated thermodynamic functions Gibbs free energy and enthalpy of the selected fraction as a hydrogen donor, are correlated with the calculated thermodynamic functions for individual substances such as tetralin, decalin. Analysis of the results presented in Table 8 shows that the calculated thermodynamic functions Gibbs free energy and enthalpy of the selected fraction as a hydrogen donor, correlates with the calculated thermodynamic func-

tions for individual substances such as tetralin, decalin. However, the values of enthalpy and Gibbs energy presented in the Table 8 do not correlate, as this figure is reduced for the individual substances and, in the case of the dephenolised PCT fraction with boiling point 270 °C increases (from negative value tends to the positive) in the chosen temperature range. Previously, the individual chemical composition of dephenolised PCT fractions at 175 °C was investigated [8], and established that there are various types of organic compounds such as cycloalkanes, aromatic and polyaromatic hydrocarbons in its structure. The presence of the alkyl substituents in the cycloalkane increases the donor ability and aromatic and polyaromatic hydrocarbons without alkyl substituents will serve as a hydrogen carrier better than the alkyl-substituted ones. In addition, the calculated values of the Gibbs energy presented in the Table 8 indicate that the transmission of hydrogen from a hydrogen donor to the carbon radicals is realized thermodynamically effectively when  $\Delta G < 0$ , that is, the donor must give hydrogen easily and to accept difficultly.

Thus, the thermodynamic functions of model organic compounds included in composition of the PCT fractions with boiling point 270 °C obtained from the hydrogenation of fraction with boiling point 175 °C before and after dephenolisation in presence of nanocatalysts  $\beta$ -FeOOH,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  have been calculated. According to the presented results of thermodynamic calculations, dephenolized broad fraction obtained from the hydrogenation PCT fraction with boiling point 175 °C is an effective donor and a carrier of hydrogen, i.e., capable to inhabit polymerization processes, stabilizing the radicals which are formed as a result of hydrogenation processes.

### References

- 1 Gudun K.A., Ma Feng Yun. Hydrogenation model mixture of anthracene with benzothiophene // Chemistry solid fuel. — 2010. — № 2. — P. 56–59.
- 2 Kalechits I.V. Modeling of coal liquefaction. — Moscow: IVTAN, 1999. — 229 p.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. — 2006. — № 1. — P. 148–150.
- 4 Romantsova I.I., Gagarin S.G. Thermodynamics of hydrogen transfer in model of polycyclic systems // Chemistry solid fuel. — 1982. — № 1. — P. 74–76.
- 5 Gyulmaliev A.M., Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya. et al. Electronic structure and activity of iron and nickel catalysts for the hydrogenation of coal // Chemistry solid fuel. — 2009. — № 5. — P. 34–41.
- 6 Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical Foundations of Chemistry of coal. — Moscow: Moscow State Mining University, 2003. — 550 p.
- 7 Gagarin S.G. Phenomenological transformation kinetics of pyrene during hydrogenation over an aluminum-cobalt-molybdenum catalyst // Chemistry solid fuel. — 1987. — № 3. — P. 113–114.
- 8 Akhmetkarimova Zh.S. Catalytic hydrogenation of the primary light fraction of coal tar: The thesis for the degree of Doctor of Philosophy (PhD) 6D060600 — Chemistry. — 2014. — 148 p.

Ма Фэн Юнь, М.И.Байкенов, Г.Г.Байкенова,  
А.Б.Татеева, А.А.Мұратбекова, Н.Е.Мақанова

### Соңғы қайнау температурасы 175 °C біріншілік тас көмір шайыр жеңіл фракциясының көмірсутектік құрамының термодинамикалық функцияларының есебі

Мақалада соңғы қайнау температурасы 175 °C біріншілік тас көмір шайыр фракциясының көмір-сутектік құрамының термодинамикалық функцияларының есебі қарастырылған. Біріншілік тас көмір шайыр (БТШ) фракциясының элементтік құрамының сандық деректері және сілтілерді бейтараптау, ацетатты әдістің көмегімен анықталған БТШ фракциясында карбоксилді және гидроксилді топты ( $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ) сандық анықтау нәтижелері қолданылған. Соңғы қайнау температурасы 175 °C фенолсыздандырылған БТШ фракция гидрогенизатынан алынған фенолсыздандырылған кең фракция тиімді донор және сутек тасымалдаушы, яғни гидрогенизация процесі нәтижесінде, түзілетін радикалдарды тұрақтандыра отырып, полимерлену процесі жылдамдығын төмендете алатыны анықталды.

Ма Фэн Юнь, М.И.Байкенов, Г.Г.Байкенова,  
А.Б.Татеева, А.А.Муратбекова, Н.Е.Маканова

**Расчет термодинамических функций углеводородного состава  
легкой фракции первичной каменноугольной смолы  
с концом кипения 175 °С**

В статье проведен расчет термодинамических функций углеводородного состава фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 175 °С. Для расчета были использованы количественные данные элементного состава фракции ПКС и результаты количественного определения карбоксильных и гидроксильных групп (COOH, OH) во фракции ПКС, установленные с помощью ацетатного метода и нейтрализации щелочами. Показано, что обесфеноленая широкая фракция, полученная из гидрогенизата обесфеноленной фракции ПКС с концом кипения 175 °С, является эффективным донором и переносчиком водорода, т.е. способна ингибировать процессы полимеризации, стабилизируя радикалы, которые образуются в результате гидрогенизационных процессов.

B.Kh.Mussabayeva, D.E.Iminova, L.O.Orazzhanova, A.N.Sabitova

*Shakarim State University of Semey  
(E-mail: binur60@mail.ru)*

## Structure of catalysts with gold nanoparticles

Catalyst by an immobilization of gold nanoparticles in a matrix of amphoteric cryogel on the basis of methacrylic acid and a dimethylaminoethylmethacrylate (MAK/DMAEM) were synthesized. The structure of cryogel and catalyst was investigated by the method of scanning electronic microscopy.

*Key words:* amphoteric cryogel, gold nanoparticles, catalyst, structure, scanning electronic microscopy.

Nowadays, the catalysis chemistry nanoparticles or colloidal solutions of nanodimensional particles of metals rapidly develops. It is connected with their high specific surface that approaches a catalysis to homogeneous type as well as with the existence on a surface of nanoparticles of considerably bigger share of atoms of metal, than in the ordinary heterogeneous catalyst. The term «nanocatalysis» which is considered as peculiar «bridge» between a heterogeneous and homogeneous catalysis [1] has been introduced.

Activity of the catalysts with gold nanoparticles is unique as allows to work at ambient temperature and even below. Already, scientists have achieved a certain progress in the development of competitive methods of production of a significant amount of the catalyst based on gold nanoparticles and have created reliable methods of their storage for ensuring appropriate durability of catalysts under the demanded service conditions [1–5].

Characteristic morphological feature of the cryogels which are formed in superficially frozen environment is their macroporosity and as growth of each crystal of the freezing solvent happens up to close contact with a side of other crystal, after thawing of system of a macrotime at the created gel material become interconnected. The formed cryogels usually have macroporous or supermacroporous structure that gives to such materials a unique set of physical and chemical properties, and also allows to use them for the solution of a number of biomedical and technological tasks. Cryogels are perspective material for creation of catalytic reactors of flowing type. When using cryogels as carriers of the immobilized catalysts the macroporous structure of cryogels provides diffusive and unhindered transport of substrate by the immobilized operating beginning and branch of products from it.

Besides, polyamphoteric cryogels are capable to restore ions of precious metals when heating with formation of nanoparticles [6, 7].

Among the modern methods of research of microstructures of catalysts there is the X-ray spectral analysis. The X-ray spectral analysis is carried out by means of the modern equipment — a raster electronic microscope. The low-vacuum electronic microscope of JSM-6390 LV («JEOL», Japan) with system of the X-ray spectral microanalysis of INCA ENERGY 250 is intended for visualization micro- and nanostructures of a surface of various samples; studying of morphology of a surface of a sample; measurements of the sizes, forms, orientations of objects; studying of element structure of samples; map developments of distribution of chemical elements on the area of a sample; supervision of features of structure of material.

The goal of this work is preparation catalysts with gold nanoparticles and research of a microstructure of catalysts by the method of scanning electronic microscopy.

Synthesis of catalysts with gold nanoparticles was carried out on the basis of «Institute of polymeric materials and technologies» of Almaty, the microstructure was investigated on the basis of «Test regional laboratory of the engineering profile “Scientific Center of Radio Ecological Researches”» of Shakarim State University of Semey.

### *Experimental part*

Firstly, the amphoteric cryogel on the basis of methacrylic acid and a dimethylaminoethylmethacrylate (MAA/DMAEM) in the ratio 1:1 was synthesized. For this purpose the reactionary mix consisting of MAA, DMAEM and methylenebisacrylamide (MBAA) was dissolved in water then cooled the initial monomeric mix (IMM) to 0 °C, further the tetramethylenediamin (TMED) was added and reactionary mix was blown nitrogen within 10 min. Then added 0,1 ml of 10 % of solution of persulphate of ammonium to reactionary mix and spilled in vessels of a cylindrical form. Cryopolymerization was carried out in the cryostat at –12 °C

within 48 hours. After defrosting cryogels were washed out by the distilled and bidistilled water within 2 days with replacement of water in each 4 hours.

The gold nanoparticles stabilized by cryogel were prepared by the following technique. 2 ml of working solution of gold ( $\text{HAuCl}_4$  with concentration of Au 100 mg/l) was dissolved in 18 ml of bidistilled ultraclear water. Then lowered the dry weighed cryogel in solution and heated solution on a water bath within 30 minutes. Change of a color of cryogel was resulted.

Investigated a microstructure of the synthesized cryogel, and also the cryogel containing gold NPs, a X-ray spectral method on a low-vacuum raster electronic microscope of JEOL firm (Japan). For this purpose cryogels were dried up in vacuum drying before full drying. Increasing the received pictures of cryogels, photographed a microstructure, and also measured the size of the prepared gold nanoparticles.

### Results and discussion

Determination of the synthesized cryogel composition was carried out by a spectrophotometric method on the Specord 210 Plus spectrophotometer (Germany).

For this purpose the samples of cryogel which are previously weighed and bulked up in water were placed in solution of dyes with concentration  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l. As dyes methylene blue (MB) and methyl orange (MO) were chosen. As a part of the methyl orange there is a sulfonate group which is capable to interact with a tertiary amino group of DMAEM, and as a part of the methylene blue there is a tertiary amino group capable to interact with the MAA carboxyl group.

For quantitative electrostatic interaction of acid and main groups of cryogel with molecules of dyes value pH solution of dye was maintained so that the functional group of cryogel was completely loaded opposite to a dye charge. For this purpose pH solution of the methyl orange was supported at pH=4.8, and methylene blue at pH=9.18.

The composition of amphoteric cryogel determined by a spectrophotometric method — by amount of the adsorbed anion and cationic dyes cryogel — corresponds to composition of initial monomeric mix and is equal to equimolar composition (Table).

Table

Results of spectrophotometric research of interaction of cryogels with dyes

| Specific adsorption, $G \cdot 10^{-6}$ , mol/g |               | Share of carboxyl groups, % | Share of amino groups, % |
|------------------------------------------------|---------------|-----------------------------|--------------------------|
| Methylene blue                                 | Methyl orange |                             |                          |
| 1.73                                           | 1.74          | 49.84                       | 50.16                    |

The microstructure of the cryogel synthesized by us studied by us by method of the X-ray spectral analysis with increase in 150 and 600 times is presented in Figure 1.

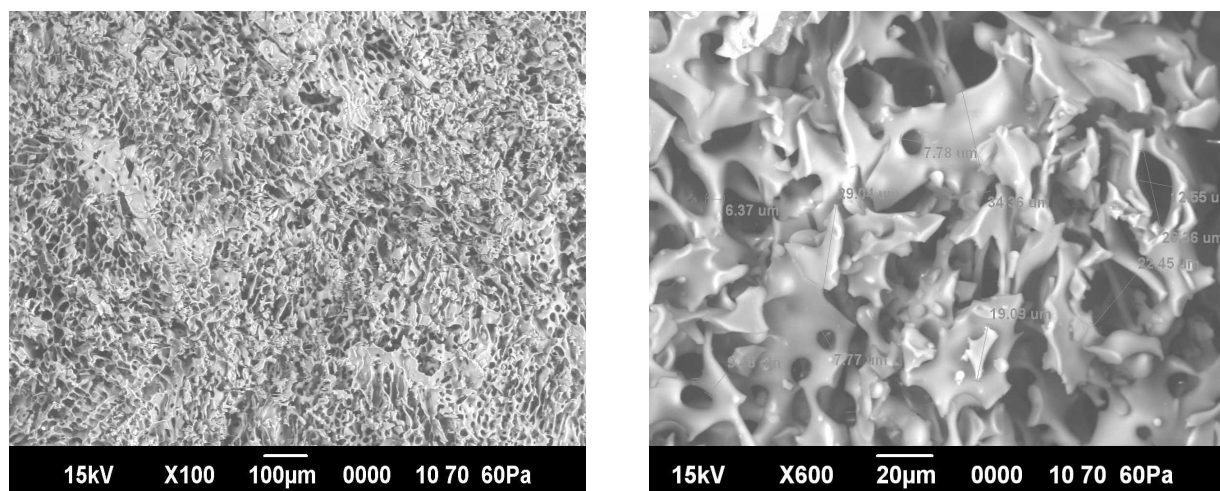


Figure 1. Microstructure of MAA/DMAEM (1:1) cryogel

From figures it is visible that cryogel has porous structure, the size of pores of cryogel makes from 7,7 nm to 26,36 nm.

As a result of a gold immobilization colourless cryogel was colored in crimson color (Fig. 2), characteristic for colloidal gold nanoparticles.

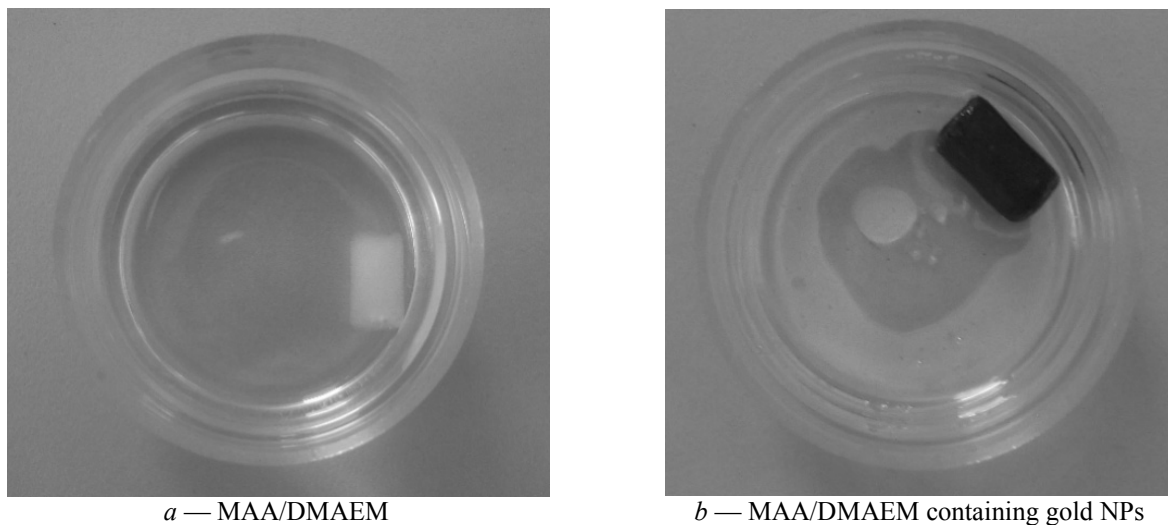


Figure 2. Change of coloring of cryogel after heating in  $\text{HAuCl}_4$  solution within 30 minutes

The microstructure of cryogel was investigated by a X-ray spectral method on a low-vacuum raster electronic microscope of JEOL firm (Japan). For this purpose cryogel in vacuum drying dried up before the full drying. Then cryogel was placed on a microscope. Increasing the received cryogel pictures, photographed a microstructure and measured the size of the received gold nanoparticles. The photo of a microstructure of the catalyst is given in Figure 3.

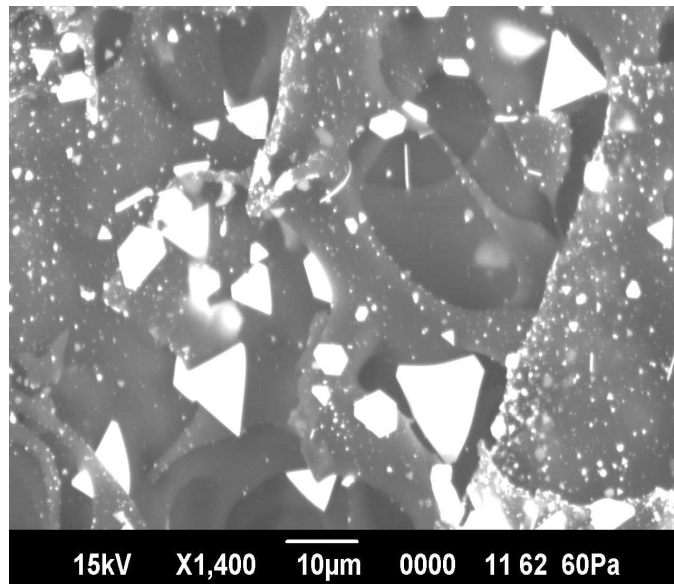


Figure 3. Microstructure of catalyst with gold nanoparticles

To be convinced how gold nanoparticles in cryogel were distributed, a longitudinal section from the middle was made and investigated. As a result the following picture was received (Fig. 4).

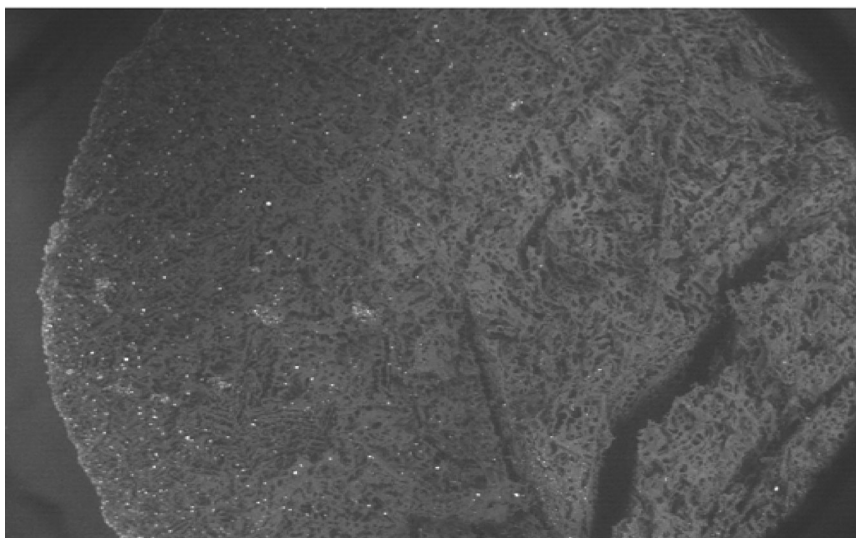


Figure 4. The microphoto of a longitudinal section of cryogel with gold nanoparticles

When mapping elements it is possible to see uniform distribution of gold nanoparticles (Fig. 5).

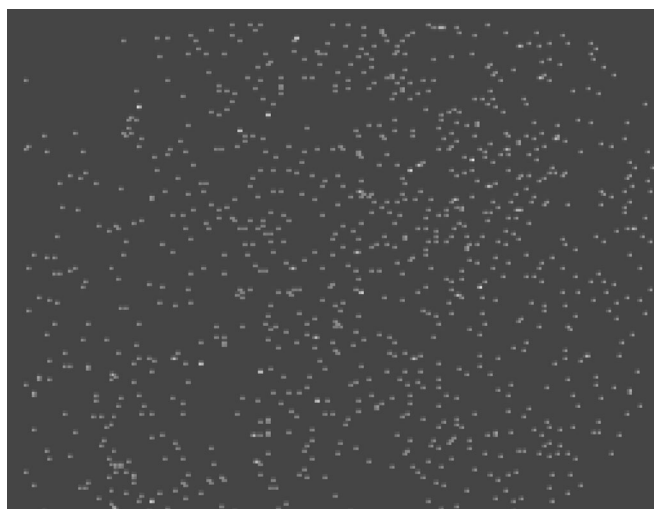


Figure 5. Distribution of gold NPs in volume of cryogel

### Conclusion

Thus, the MAA/DMAEM amphoteric cryogel of composition 1:1 was synthesized. Cryogel has porous structure, the size of cryogel pores makes from 7.7–26.36 nm.

The gold nanoparticles stabilized by cryogel were synthesized. The prepared gold nanoparticles have a triangular form and are evenly distributed in volume of cryogel.

The received samples were approved as flowing catalysts for *p*-nitrophenol reduction reaction. For what cryogel with gold nanoparticles was placed in a glass tube and through it passed a substrate, sodium borohydride and bidistilled water. Concentration of *p*-nitrophenol and *p*-aminophenol was determined by spectrophotometric method after each transmission of a substratum via the catalyst to a complete reduction of *p*-nitrophenol. According to the preliminary data for the catalyst with gold NPs high values of conversion, activity and stability are characteristic.

### References

- 1 Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Budko I.I. Nanodimensional particles in a catalysis: preparation and using in reactions of hydrogenation and reduction (review) // *Izvestiya VolgGTU*. — 2014. — No. 7(134). — P. 5–44.

- 2 *Bhattacharjee S., Dotzauer D.M., Bruening M.L.* Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131. — P. 3601–3610.
- 3 *Jun Zhou, Qing Yang.* Facile Synthesis of Monodisperse Noble-Metal Nanoparticles and High Catalytic Performance for Organic Reactions in Both Water and Oil Systems // *Chem. Asian J.* — 2012. — Vol. 7. — P. 2045–2050.
- 4 *Sungho Park, In Su Lee, Jaiwook Park.* A magnetically separable gold catalyst for chemoselective reduction of nitro compounds // *Org. Biomol. Chem.* — 2013. — Vol. 11. — P. 395–399.
- 5 *Wenhao Fang, Qinghong Zhang, Jing Chen, Weiping Deng, Ye Wang.* Gold nanoparticles on hydrotalcites as efficient catalysts for oxidant-free dehydrogenation of alcohols // *Chem. Commun.* — 2010. — Vol. 46. — P. 1547–1549.
- 6 *Mattiasson B., Kumar A., Galaev I.Yu.* Macroporous polymers: Production, Properties and Biotechnological/Biomedical Application. — Eds., CRC Press, Boca Raton, 2010. — 513 p.
- 7 *Kudaibergenov S., Nueraje N., Khutoryanskiy V.* Amphoteric Nano-, Micro- and Macrogels, Membranes and Thin Films // *Soft Matter.* — 2012. — Vol. 8. — P. 9302–9321.

Б.Х.Мұсабаева, Д.Е.Иминова, Л.К.Оразжанова, А.Н.Сабитова

### Алтын нанобөлшектері бар катализаторлардың құрылысы

Алтын нанобөлшектерін метакрил қышқылы мен диметиламиноэтилметакрилат (МАК/ДМАЭМ) негізінде алынған амфотерлі криогель матрицасына иммобильдеу арқылы катализатор алынды. Катализатор құрылысы сканирлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді.

Б.Х.Мусабаева, Д.Е.Иминова, Л.К.Оразжанова, А.Н.Сабитова

### Структура катализаторов с наночастицами золота

Синтезирован катализатор путем иммобилизации наночастиц золота в матрицу амфотерного криогеля на основе метакриловой кислоты и диметиламиноэтилметакрилата (МАК/ДМАЭМ). Структура катализатора исследована методом сканирующей электронной микроскопии.

К.М.Мамраева, Р.Б.Шащанова

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті  
(E-mail: mamrayeva@mail.ru)*

## Көмірдің термодырауына минералды қоспалардың әсері

Органикалық шикізаттың басқа түрлерімен салыстырғанда көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сонымен бірге әр түрлі химиялық заттармен композициондық материалдар алуда манызы өте зор. Өйткені көмірдің құрамында әр түрлі мақсаттарда қолданылатын дайын өнімдердің бірқатары бар. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылымының физикалық, химиялық, техникалық қасиеттерін білу қажет. Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді.

*Кілт сөздер:* шикізат, көмір, деструкция, зерттеу, салмақ, температура.

Қазақстанда энергетикалық аз күкіртті, фосфоры төмен көмірдің мол қоры бар, ол химиялық өнімдерді алу үшін технологиялық шикізат ретінде пайданылады. Көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде келешегі мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылысын, физика-химиялық және техникалық қасиеттерін білу қажет. Мақалада Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді. Ол көмірлердің петрографиялық құрамында витринит тобы, оның каолинит топшасы басым.

Шұбаркөл тас көмір кен орны Тенгіс ауданында орналасқан және үш көмір горизонтында орналасқан: жоғары, орта, төменгі. Көмірдің ең көп кездескен негізгі массасы жоғары горизонта орналасқан. Көмірдің термиялық деструкция механизмін авторлар [1–8] әдебиетте қарастырған. Қыздырудың оңтайлы кестесі таңдалды. 470–482 °С температура аралығында деструкция процесі жедел өтеді. Ұшқыш заттар 434–450 °С температура аралығында бөліне бастайды. Көмірдің пластикалық массасынан туынды газ бөліну айналымы 530–600 °С аралығында байқалады.

Минералды қоспалар ретінде металлургия өндірісінің қалдықтары — натрий карбонаты, феррофосфор, феррохром, пирит және пирротин алынады. Көмір қазбаларындағы органикалық заттар олардың физика-химиялық қасиеттерінің негізгі факторы болып табылады. Көмірдің минералды бөлігі инертті қоспа емес және көп жағдайда көмірді өндеген кезде ықпалы зор. Көмірдің минералды бөлігі кокс түзуге әсер етеді, минерал қоспаның санымен құрамы жағу құрылғының жануы әдісіне, конструкциясына тәуелді [1].

Кейбір минералды заттардың көмірдің термиялық деструкция процесінде катализатордың рөлін атқаратыны белгілі болды.

Көмірді қолдану үшін көмірдің сапасын бағалау керек. Ол үшін минералды қоспалар және органикалық заттарды зерттеу негізінде жүзеге асуы мүмкін. Минералды заттар көмірді өндегенде әсер етеді. Қазіргі кезде көмірді зерттеу әдістері жеткіліксіз [2].

Органикалық шикізаттан басқа түрлерімен салыстырғанда көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде келешегі мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сонымен бірге әр түрлі химиялық заттармен композициондық материалдар алуда манызы өте зор. Өйткені көмірдің құрамында әр түрлі мақсаттарда қолданылатын дайын өнімдердің бірқатары бар. Сондықтан көмірді жоғары деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылымын физикалық, химиялық, техникалық қасиеттерін білу қажет.

Жұмыста Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді. Зерттелген көмірлердің петрографиялық құрамында витринит тобы, оның каолинит топшасы басым. Витринит — көмірдегі құрылымсыз гелифицирленген тығыз негізгі масса, ал басқалары — микрокомпоненттер мен минералды қосындылар.

Каолинит эластикалық қасиетін жоғалтқан, қалдық деформацияға ие емес сынғыш компонент болып табылады.

Шұбаркөл кен орындағы көмірді кокстеу және деструкция арқылы сұйық өнімді бөліп алу өте өзекті болып табылады.

Жұмыстың мақсаты:

- көмірдің термиялық ыдырау механизмін қарастыру;
- көмірдің термиялық өңдеудегі қатты заттарға сапасын алдын ала баға беруі;
- минералды қоспалардың құрамын және олардың көмірдің физика-химиялық қасиетіне әсерін зерттеу.

Алдын ала бағалау үшін әр түрлі мақсатта Шұбаркөл көмірінен жартылай кокс — кокстың екі көмір сынамасына келесі сипаттама берілді:

|          |                 |                 |                 |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-сынама | 50–100 мм класы | $W^2 = 12,8 \%$ | $A^d = 10,8 \%$ |
| 2-сынама | 6–50 мм класы   | $W^2 = 13,2 \%$ | $A^d = 5,5 \%$  |

Термоөңдеудегі соңғы температураның ықпалын бағалау үшін (жартылай кокстағы) лабораториялық жағдайда 1 кг салмақтағы сынаманы металдан жасалған ретортада град/мин жылдамдықта 500 °C, 700 °C және 900 °C дейінгі температура аралығына қыздырып тәжірибе жасалды. Соңғы температурада 20 мин ұсталды. Содан кейін реторта пештен шығарылып, суытылды.

Сынама таза көмірден, тау жынысынан, сланцтан тұрады. Нәтиже сенімді болу үшін термоөңделген көмірді, сынаманы салыстырмалы аз мөлшерде қолмен сұрыптап алынды, кокстеуге тек көмір кесектері ғана алынды.

Ұқыпты ұсақталған 50–100 мм класс өкілдері алынды, тәжірибе үшін 7 мм жоғары класс өкілдері іріктелді. Көмір мен жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері төменде көрсетілген. Қыздыру және пиролиз процесі кезінде ұзын жалынды көмір пластикалық күйге өтпейді және бірікпейді.

Нәтижесінде көмір кесектерінде жарық пайда болады. Жарықтарға аз ғана физикалық әсер еткенде ірі кесектер одан әрі ұсақталады. 50–100 мм класына тең мөлшерде 40 мм, 25–40 мм және 13–25 мм класына және бірдей мөлшерде (8,6–9,0) класына 7–13 мм және 7 мм аз мөлшерде бөлшек-тетеді. 6–50 мм класын кокстеген кезде коксте ірі кесектер толығымен жойылады (> 40 мм) және 10,8 % 7 мм аз класы түзіледі. 1-кестеде жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері келтірілді.

Кокстеудің температурасын жоғарлатқан кезде пиролиз процесі жүреді ұшқыш заттар қабатта азаяды, тығыздығы үлкейеді және жартылай кокс — кокстың беріктігі артады. Электр кедергісінің үлесі азаяды, 1050 °C температурада реакцияға қабілеттілік деңгейі 7,8–9,3 мл/г аралығында болады.

Кокстың реакцияға қабілеттілік көрсеткіші қарапайым тас көмір коксіне қарағанда 12–15 есе жоғары. Электркедергісінің үлесі де жоғары: 900 °C-та алынған кокс 2–2,6 есе, 700 °C-та кокс 1,8·10 – 2,0·10 тең. Бұл мәліметтердің барлығы Шұбаркөл көмірінің коксының жоғары сапалығын көрсетеді, яғни электртермиялық өндірісте қолданылатын тотықтырғыш ретінде пайдалануға болады.

Фосфордың мөлшері аз. Кейбір сынамада тіпті табылмаған. Бұл қасиетті феррокорытпаны (темірдің өзге бір элемент пен қорытпасының) өндірісінде арнайы коксты тотықтырғыш ретінде қолдануға болады (1-кесте):

1 - к е с т е

#### Жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері

| Термоөңдеу температурасы, °C | Кластар, мм |       |       |      |      |
|------------------------------|-------------|-------|-------|------|------|
|                              | > 40        | 25–40 | 13–25 | 7–13 | 7    |
| 1. Алынған класс             |             |       |       |      |      |
| 50–100 мм                    | 57,1        | 30,7  | 9,4   | 2,8  | –    |
| 500                          | 48,1        | 28,1  | 15,5  | 4,4  | 3,3  |
| 700                          | 26,1        | 44,3  | 18,5  | 6,8  | 4,3  |
| 900                          | 28,3        | 29,1  | 25,0  | 8,6  | 9,0  |
| 2. Алынған класс             |             |       |       |      |      |
| 6–50 мм                      | 5,2         | 27,9  | 40,4  | 26,5 | –    |
| 500                          | –           | 28,8  | 36,9  | 24,6 | 9,7  |
| 700                          | –           | 32,4  | 34,1  | 25,5 | 8,0  |
| 900                          | –           | 20,5  | 36,9  | 31,8 | 10,8 |

Зерттелген көмірдегі кокстың беріктілігі төмен. Бірақ бұл өзін жақсы тотықтырғыш ретінде жақсы қырынан көрсеткен жартылай коксының денгейінде, бұл жағдай арнайы коксты де осы мақсатта қолдануға кедергі келтірмеуі керек.

Термиялық өңделген қатты өнімнің қасиеті 50–100 мм және 6–50 мм кластарының екі көрсеткіштей ғана айрмашылығы бар: ірілігі және күлділігі, 6–50 мм класының күлділігі төмен 6,2–9,2 % тең, керісінде 12,6–17,8 % жоғары.

Ұзын жалынды көмірден арнайы кокс алуға болады, электротермиялық процестерде тотықтырғыш ретінде қолданады. Бұл бағытта әрі қарай зерттеулер жүргізілуі керек. [3] жұмыста қоңыр көмірдің термиялық өзгерісін дериватографиялық, элементтік, рентгеноқұрылымдылық және ЭПР-спектроскопиялық талдау арқылы зерттелді. Төменгі молекулалық өнімдерді ұзумен қатар күрделі өзгерістер нәтижесінде көмірдің ұшпайтын қалдықтары түзіледі. Көміртегінің мөлшері 160–300 °C температура аралығында азаяды.

Көмірдің 100–200 °C температура аралығындағы термиялық деструкциясының негізгі өнімі пирогенетикалық су болып табылады [4]. Екінші кезеңде (160–360 °C) ОМК оттегімен байытылады. Қатты қалдықтың органикалық массасынан 360–480 °C оттегі, көміртегі, сутегі бөлінеді. Ең аз қатысында Н/С 420 °C ароматты емес көмірсутектердің бөлінетіні көрсетіледі. Төртінші кезеңде салыстырмалы жоғары жылдамдықта қатты фазадан сутегі бөлініп шығады [5], сағатына 9–10 % тең, нәтижесінде шайыр бөлінеді. 470–482 °C температура аралығында максимум ұшқыш заттардың бөлінетіні авторлармен [6] белгіленді. Эндоэсердің максимумнан кейін ДТА қисығы лезде жоғары жартылай кокс түзілу температурасына дейін көтеріледі. Осы температура 487–505 °C-ка дейін болады. 530–600 °C температура аймағындағы эндотермиялық әсер екіншілік газ бөлінуімен түсіндіріледі [7].

[8] авторлары сланц деструкциясын инертті ортада зерттеді. Қыздыру сатысында ылғал бөлінеді. Бұл процесс 120 °C температурада аяқталады. Ұшқыш заттардың 120–250 °C температура аралығында шығымының азаюы, органикалық заттардың негізгі құрылымының деструкциясының басталмағанын куәландырады.

520 °C жоғары температурада кокстелу және минералды компоненттердің ыдырауы байқалады.

Әдеби мәліметтерді талдаған кезде, көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспаларды қолдану жайында мәліметтер кездеспейді.

Көптеген көмірді өңдеу мәселелері зерттеушілердің назарын аударуда. Бұл жағдай көмір ресурсының, басқа қазбаларға қарағанда, жағдайының жоғарылығымен және жер қойнауындағы газ бен мұнайдың азаюына байланысты.

Қазіргі кезде өндірісте көмір өнімінің үздіксіз және экономикалық эффективті қолдану әдісінің жоқтығына байланысты. Әрине, бұл көмірдің құрамымен құрылысының ерекшелігімен түсіндіріледі.

Сол себепті көмірдің химиялық өңдеу сұрақтары әрқашан өзекті.

Көмірді химиялық өңдеу түрлі деструктивті процесс секілді өтеді. Бұлардың ішіндегі болашағы бар тотығу тотықсыздану деструкция, жеке түрі ретінде көмірді кокстеу процесі болып табылады. Жылдан жылға әр түрлі өндіріс саласында химиялық шикізат ретінде қолданылатын кокстың жетіспеушілігіне байланысты көмірді кокстеу мәселесі көкейкесті болып есептеледі. Көмірді кокстеу процесінде көп мөлшерде кокс газы мен кокс шайыры бөлінеді. Бұл өнімдердің мөлшері термиялық деструкция процесінің нәтижесіне тәуелді және көмірдің қасиетіне байланысты. Шұбаркөл кен орындағы көмірді кокстеу процесі кезінде пайдаланылған көмірдің үлгісіне байланысты 1100 °C-та 6,0–11,8 % шайыр және 315–338 кг/м<sup>3</sup> газ бөлінеді.

Кокстелінген газ құрамы:

- 14–18 % метан;
- 59 %-ке дейін сутегі;
- 13,5 % дейін көміртегі оксиді;
- 0,4–0,6 % күкіртсутегіден тұрады.

Бұл газды күкірттен тазартқаннан кейін процесіндегі энергия көзі ретінде пайдалануға болады.

Құрамында 50 % дейін сутегі бар газды күкірттен терең тазарту арқылы Фишер–Тропш синтезінде шикізат ретінде бұдан сұйық синтетикалық жанармай және басқа да химиялық өнімдер алуға болады. Бензол жеңіл көмірсутегі, фенол, бетон н/в қолды өңдеу өндірісінде қолданылатын пластификатор, көмірдің ұсақ флотациясы кезіндегі флотореагент, лак пен бояу өндірісінде еріткіш алу кезінде шикізат ретінде құнды өнім кокстелінген шайыр болып табылады.

Кокс өнімдерінің газды фазаларын зерттеу жоғары температурада кокстеу процесінің негізгі өнімдері кокстелінген газ, пирогенетикалық су, нафталин, аммиак, күкірт, сутек, бензол көмірсутектері және шайыр.

Орта есеппен газ камерасынан шыққан бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы, келесі химиялық өнімдердің мөлшерінде, г/м<sup>3</sup>, болады (2-кесте):

2 - к е с т е

Бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы

|                                           |             |
|-------------------------------------------|-------------|
| Су буы пирогенетикалық және ылғалды шихта | 250–450     |
| Шайыр буы                                 | 80–150      |
| Бензолды көмірсутегі                      | 30–40       |
| Аммиак                                    | 8–13        |
| Нафталин                                  | 10-ға дейін |
| Күкіртсутек                               | 6–40        |
| Циансутек                                 | 0,5–2,5     |

Коксты газ құрамына күкірткөміртегі, тиофен және оның гомологтары, 0,4–0,6 г/м<sup>3</sup> дейін жеңіл пиридин негіздерінен фенол, антрацен және басқа өнімдері кіреді. Кокс газын өңдеген кезде цехтағы құрылғыда сұйық кокстеу өнімдері бөлінеді, одан таза кокс газын алады.

Отын құрамы (қ.ж.) конденсацияланбаған компоненттер (сутегі, көміртегінің оксиді мен диоксиді, азот және т.б.) және күкіртсутек, қанықпаған көмірсутектер, азот оксидтері т.б. қалдық заттар бөлінеді. Зерттеу барысында көмірдің деструкциясына пирит қоспалары оң ықпал етеді, көмірдің қарқынды ыдырауы 30 °С төмендейді.

#### Әдебиеттер тізімі

- 1 Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Исаева Л.Н. Термохимические превращения на отдельных стадиях процесса термоокислительной деструкции бурого угля // ХТТ. — 2002. — № 6. — С. 34–40.
- 2 Русчев Д.Д. // ХТТ. — 2003. — № 5. — С. 25–30.
- 3 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. — М.: Металлургия, 1984. — 200 с.
- 4 Крытина С.М., Ковалев К.Е., Саранчук В.И., Исаева Л.Н. Исследование термического разложения горючих сланцев // ХТТ. — 2003. — № 4. — С. 16–21.
- 5 Симонова В.В., Исаева Л.Н., Шендрик Т.Г. Влияние химических особенностей углей Западного Донбасса на их превращения при термодеструкции // ХТТ. — 2001. — № 2. — С. 24–30.
- 6 Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б. Комплексная химическая переработка углей Казахстана // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 4. — С. 73–78.
- 7 Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шашанова Р.Б. Получение и применение продуктов комплексной химической переработки углей Казахстана // Наука и ее роль в современном мире: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2010. — С. 308–311.
- 8 Крапчин И.П., Кузьмина Т.И. Экономическая оценка эффективности технологий производства газа и брикетированного топлива из углей // ХТТ. — 2012. — С. 69–73.

К.М.Мамраева, Р.Б.Шашанова

#### Влияние минеральных примесей на термодеструкцию углей

Для установления характера превращения угля в процессах гидрогенизации важное место занимает исследование процессов, протекающих при их термической переработке на основе данных физико-химических методов анализа. Для идентификации существующих и разработки новых способов переработки углей с целью получения газообразного и жидкого топлива необходимы данные о закономерностях разложения угольной массы в различных условиях. С этой целью изучено влияние минеральных компонентов на термическую деструкцию угля Шубаркольского месторождения. Присутствующие в составе угля глинистые минералы оказывают крекирующие действия, тем самым увеличивая глубину превращения сырья.

K.M.Mamraeva, R.B.Shashchanova

## **Influence of mineral impurities on thermo degradation of coals**

For an establishment of character of transformation of coal in hydrogenization processes the important place occupies research of the processes proceeding at their thermal processing on the basis of given physical and chemical methods of the analysis. Data is necessary for identification existing and working out of new ways of processing of coals for the purpose of reception of gaseous and liquid fuel about laws of decomposition of coal weight in various conditions. Influence of mineral components on thermal destruction of coal of the Shubarkol deposit is with that end in view studied. Present at coal structure clay minerals render creaking actions, thereby increasing depth of transformation of raw materials.

### **References**

- 1 Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Isaeva L.N. *ChSS*, 2002, 6, p. 34–40.
- 2 Rushev D.D. *ChSS*, 2003, 5, p. 25–30.
- 3 Sklyar M.G. *Physical and chemical bases of sintering of coals*, Moscow: Metallurgy, 1984, 200 p.
- 4 Krypina S.M., Kovalev K.E., Saranchuk V.I., Isaeva L.N. *ChSS*, 2003, 4, p. 16–21.
- 5 Simonova V.V., Isaeva L.N., Shendrik T.G. *ChSS*, 2001, 2, p. 24–30.
- 6 Mamraeva K.M., Moldybaev A.B. *Bull. of the Karaganda Univ., Ser. Chemistry*, 2009, 4, p. 73–78.
- 7 Mamraeva K.M., Moldybaev A.B., Shashchanova R.B. *The science and its role in a modern kind*, Mater. International Scientific-practical conf., Karaganda, 2010, p. 308–311.
- 8 Krapchin I.P., Kuzmina T.I. *ChSS*, 2012, p. 69–73.

S.O.Kenzhetayeva<sup>1</sup>, S.Sh.Abdygalimova<sup>2</sup><sup>1</sup>*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*<sup>2</sup>*Zh.N.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda  
(E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)*

### **Investigation of influence of colloids formation process on parameters of rare metals extraction**

It was established that the introduction of aliphatic alcohols into the extraction system as a modifier during the extraction of rare metals led to structural changes in the organic phase. It was shown that structural reorganization of the organic phase led to a decrease in metal recovery and reduction of the process selectivity with increasing concentrations of alcohol. It was found that metal extractability increased at a certain ratio of the concentration of alcohol/extractant.

*Key words:* extraction, rare metals, modifier, colloidal structures, aliphatic alcohols.

The extraction method has received the great practical importance in recent years. There are many works devoted to its application for solving various problems of analytical chemistry and chemical technology. Extraction is a complex physical-chemical process. Rational practical use of extraction is not possible without understanding the chemical basis of the method. You can responsibly say that now an understanding of chemistry of the main extraction processes is achieved. Moreover, there are significant opportunities of priori estimate of the behavior of metals in extraction systems.

Research on liquid-liquid extraction widely used in hydrometallurgy of nonferrous, rare and rare earth metals is carried out at the Chemical and Metallurgical Institute (National Center on complex processing of mineral raw materials). Technological schemes are elaborated. However, disintegration of the organic phase into two immiscible liquids in the extraction process is observed in a number of cases. From the standpoint of the process, the formation of the third phase leads to difficulties in the work of extraction equipment designed for the homogeneity of the organic phase. As a consequence, modifiers are introduced to eliminate these negative phenomena in the extraction system.

The influence of certain substances introduced as the third component on the mutual solubility of liquids and the solubility of solids in liquids is described in the literature. The action of the third component that improves the solubility is known as solubilization. According to the theory of Winsor, the effectiveness of a solubilizing additive depends on the  $R$  (the relations of affinity) which is equal  $A_{co}/A_{cw}$ , where  $A_{co}$  is the value expressing affinity for supplements to low-polarity phase;  $A_{cw}$  is affinity of the additive to the more polar phase.

According to Winsor, the maximum increase in solubility per mole of introduced additives is achieved if the  $R$  value is close to one, i.e. when the affinity of the third component added to both phases is the same. If two liquids both polar and non-polar are not mixed and  $R$  value for the added third substance is greater than one, the substance when added to the system proceeds to a greater extent in the non-polar phase and dissolution of the polar substance occurs predominately in a non-polar phase. When  $R < 1$  dissolution of the non-polar phase substance occurs in the polar phase as adding a solubilizing agent. Thus the amount of additive required to homogenize the system for  $R < 1$  and  $R > 1$  is greater than at  $R = 1$ .

Recent publications [1] suggest that the colloids formation process can occur in such extraction systems if modifiers, having surface-active properties, are introduced into the system for better separation of the organic and aqueous phases in the extraction process. In the process of application of such modifiers can be realized a so-called «micelle» extraction mechanism, comprising transferring the extracted component into the organic phase as a part of colloids particles.

This paper is restricted to reveal laws of micellar mechanism and establish the effect of the resulting colloidal structures on technological parameters of the extraction of rare metals (rhenium) by amines. In studies performed by us previously [2, 3] to prevent the third phase formation, the extraction of rhenium by amines was carried out in the presence of fatty alcohols. Aliphatic alcohols used are surfactants, their surface activity  $g = -(\partial\tau/\partial s) > 0$ . According to the Duclos-Traube's rule surface activity in homologous series of alcohols in an aqueous medium at the solution-air interface is increased by 3.2 times at increasing the hydro-

carbon chain by one  $\text{CH}_2$ -group [4]. In the organic phase the surface activity of alcohols decreases with increasing length of the hydrocarbon radical (reversing the Duclos-Traube's rule).

Investigation of the rhenium extraction by synthesized amines [5, 6] in the presence of various aliphatic alcohols allowed making several conclusions: extracting of a metal depends on the structure of the modifier added, and the concentration of the latter. If we display a graphic dependence of the distribution coefficient of rhenium on the molar ratio of the initial concentrations of alcohol and extractant  $U = [\text{alcohol}]_{\text{ref.}} / [\text{extractant}]_{\text{ref.}}$  at the extraction from the sulfuric acid solutions (Fig. 1), it is possible to visually follow the differences in behavior of modifiers depending on the length of their hydrocarbon radicals.

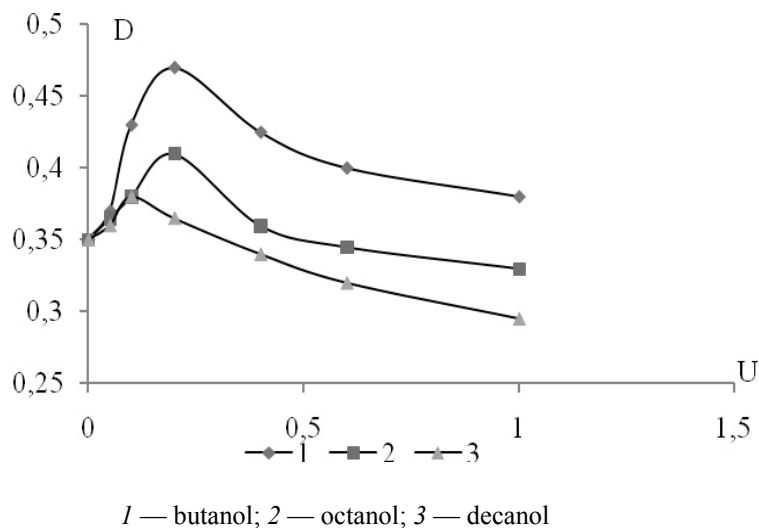


Figure 1. The dependence of the distribution coefficient of rhenium at the extraction by amines on the molar ratio of the starting concentrations of alcohols and the extractant

So, for butanol and octanol  $U_{\text{opt.}} = 0.2$ , for decanol  $U_{\text{opt.}} = 0.1$ , i.e. with a decrease in surface activity in a non-aqueous medium, the maximum increment of the distribution coefficient decreases. It should be noted that the dependence of the distribution coefficient  $U$  passes through a maximum in all cases, which is apparently due to the associative processes in the organic phase.

The obtained dependences on the physico-chemical parameters (conductivity and viscosity) on the ratio of  $U$  (Fig. 2, 3) are an indirect confirmation of the structural changes in the organic phase.

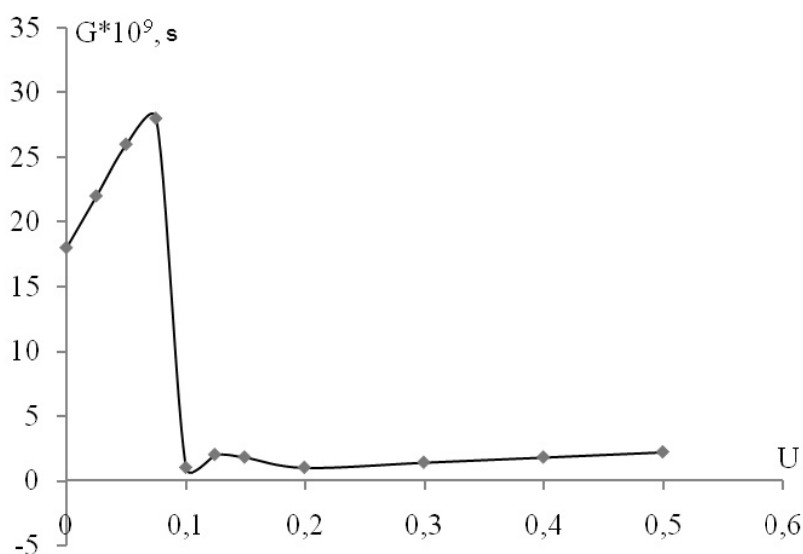


Figure 2. The dependence of the electrical conductivity of the system on the concentration of octanol

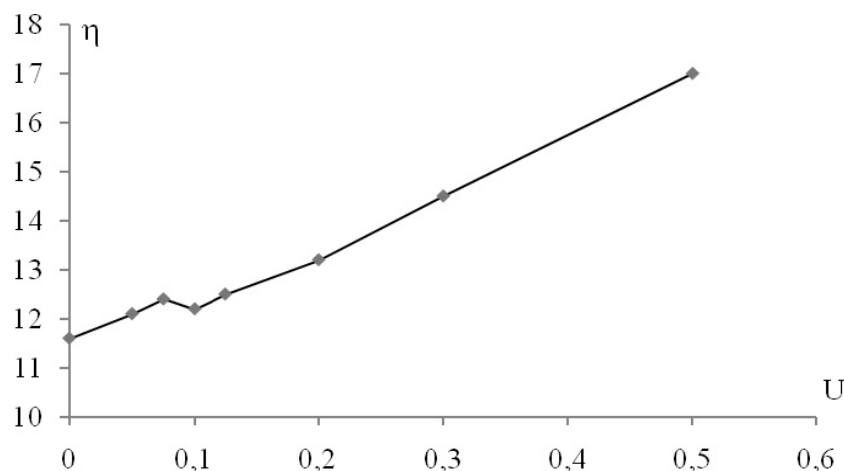


Figure 3. The dependence of viscosity on the concentration of octanol

The inflection point, corresponding to the maximum of metal recovery is obvious on the provided dependence of the system conductivity at different contents of alcohol. It should be noted that the effect of concentration of alcohol is clearly exhibited. The observed facts can be explained by the existence of associates with low-order chain structure at low concentrations of alcohol in the organic phase. Increasing the size of the associates determines the increase in conductivity. From this we can expect a further increase in the conductivity of the solution, however, drop in conductivity indicating clear trend of conversion of chain associates in a complex structures or a microemulsion (micelles) or vesicles. Results of the study of viscous properties of the system are in good agreement with the above structural changes. Given that the viscosity is a structure-sensitive characteristic of the system, there is an acute narrow maximum in the dependence  $\eta = f(U)$  indicates the structural reorganization of the organic phase.

Thus, it can be argued that in practical extraction systems in the presence of aliphatic alcohols colloids formation is possible. If at low concentrations of alcohol associates produced in the extract stimulate metal recovery, then a picture changes at increasing the modifier concentration. Experimental data shows that, apparently, the transition into a more complex structure leads to a deterioration in the metal recovery. Apparently resulting particles contain a large fraction of the molecules of the extractant and partially molecules of the extracted compound.

Next, we tried to find out the distribution of the alcohol both in aqueous and organic phases at introduction of the aliphatic alcohol into the extraction system. As it turned out, the concentration of octanol introduced had values exceeding its solubility in water (see Table).

Table

**Distribution of the modifying additive at the extraction of rhenium by amines from solutions**

| $U$  | $C_{\text{octanol}}, \text{mol/l}$ | $C_{\text{octanol}} \cdot 10^3, \text{mol/l},$<br>organic medium | $C_{\text{octanol}} \cdot 10^3, \text{mol/l},$<br>aqueous medium |
|------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 0,10 | 0,01                               | 7,81                                                             | 2,19                                                             |
| 0,20 | 0,02                               | 15,89                                                            | 4,11                                                             |
| 0,30 | 0,03                               | 23,85                                                            | 6,15                                                             |
| 0,40 | 0,04                               | 31,79                                                            | 8,21                                                             |

It is believed that the transition of alcohol into the aqueous phase is not due to its solubility. It is due to formation of direct micelles in the aqueous phase. Therefore an increase in the metal distribution coefficient is not only because of solubilization of metal inside the polar core of the inverse colloidal structures formed, but also due to changes of the transfer mechanism in the result of formation of colloidal structures as in the organic and aqueous phases.

To elucidate the role of the nature of alcohols considered on the speed of the extraction process kinetic curves were obtained (Fig. 4). Comparison of the results allowed explaining the high rate of extraction in the presence of butanol because of its high surface activity.

As regards addition of octanol into the extraction system, this fact of an accelerating action should be associated with the ability of this alcohol to stronger «loosen» the interfacial area due to the size of the hydrocarbon radical. We can note that all investigated systems achieve the equilibrium state quickly, and the rate of mass transfer increases in the presence of additives. In our opinion, the adsorption of alcohols at the interface involves reducing the concentration of metal in the interfacial region. In the leaching solutions of raw rhenium-containing material along with these ions concomitant iron ions are present. Elucidation of solubilization effect on the activity of these metals indicated that the separation factor at  $C_{Re} = 0,1$  mol/l,  $C_{Fe(III)} = 0,01$  mol/L in the presence of butanol decreases from  $\beta = 12,98$  (when  $U = 0,025$ ) to  $\beta = 8,91$  (when  $U = 0,05$ ), i.e. the difference in position of  $U_{opt}$  is leveled.

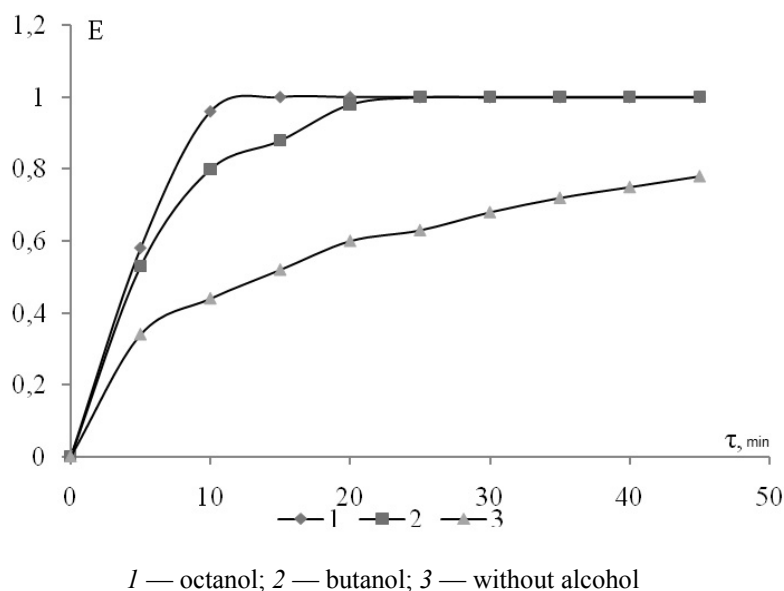


Figure 4. Kinetic curves of rhenium extraction by amines in the presence of modifying additives

It follows that the iron ions can solubilize in a polar nucleus of a micellar unit without dehydration. As it is well known [7], the limiting stage of a typical extraction of iron (III) is a dehydration step of a metal aqua complex. A similar effect of butanol is possible due to its surface activity, which is the highest value among the alcohols used in the work (reversing the Duclos-Traube's rule). Being adsorbed at the interface, butanol facilitates formation of reverse micelles in the organic phase. Obviously, an alcohol, forming hydrogen bonds with water, carries it into the organic phase. The presence of water in the organic phase is one of the essential aspects of the formation of colloidal structures. Consequently, it is not possible to achieve a high rate of separation coefficient at the micellar extraction, a metal target will be contaminated with impurity ions. The use of alcohol with longer hydrocarbon radical, e.g. octanol which activity will decrease at the interface, leads to a reduction in the amount of water entrained by an alcohol molecule. However, as already indicated above, not only different structures of modifiers added, but also their concentrations affect the extractability of the metal. Increasing the concentration of alcohol reduces the separation factor, which is probably due to increased solubilization of extractable metal ions. In this connection it is advisable the presence of a small amount of alcohol ( $U = 0,025$ ) in the extraction system, where separation of metals is possible.

Summarizing all the above data, it can be concluded that at the extraction of rare metals introduction of modifying additives into the extraction system, in particular the aliphatic alcohols leads to structural changes in the organic phase, affecting the distribution coefficients. It is found that the kinetics of the extraction process is dependent on the structure of the modifier and its concentration.

## References

- 1 Osseo-Asare K. Solution chemistry and separation process in precious and rare metal systems // *Colloids Surf.* — 1990. — Vol. 50, No. 1. — P. 373–381.
- 2 Abdygalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E. The use of primary aliphatic amines for extracting of rhenium from wastewater // *Pure Water: Int. Sci.-Pract. Conf.* — Kemerovo, 2009.

- 3 *Abdygalimova S.Sh., Dyusembayeva S.E.* The method of rhenium extraction by liquid extraction. Conclusion upon the issuance of an innovative patent. Reg. #2013/0360.1.
- 4 *Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A.* Colloid chemistry. — Moscow: Moscow State Univ. Publ., 1982. — 348 p.
- 5 *Abdygalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E.* Obtaining of organic reagents for the rhenium extraction // Theoretical and experimental chemistry: IV Int. Sci. Conf. — Karaganda, 2010.
- 6 *Abdygalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E., Kenzhetayeva S.O.* Synthesis of new organic extractants for the extraction of rhenium // Proceedings of the I-st International Kazakhstan-Russian Conference on Chemistry and Chemical Technology. — Tomsk, 2011. — P. 301–303.
- 7 *Attwod D., Florence A.T.* Surfactant systems. Their chemistry, pharmacy and biology. — London, New York: Chaptan and Hall., 1983. — 779 p.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Әбдіғалымова

### **Сирек металдарды экстракциялау параметрлеріне коллоид түзілу үрдістерінің әсерін зерттеу**

Сирек металдарды бөліп алуда экстракциялайтын жүйеге модификатор ретінде алифаттық спирттерді енгізу органикалық фазадағы құрылымдық өзгерістерге әкелетіні анықталды. Спирттің концентрациясы артқан сайын органикалық фазаның құрылымдық өзгерістері металдың бөліп алынуын төмендететіні, сонымен қатар үрдістің селективтігі төмендейтіні көрсетілді. Спирт/реагент концентрациясының белгілі ара қатынастарында металдың экстракциялануы артатыны анықталды.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Абдығалимова

### **Исследование влияния процессов коллоидообразования на параметры экстракции редких металлов**

Установлено, что введение алифатических спиртов в качестве модификатора в экстракционную систему при извлечении редких металлов приводит к структурным изменениям в органической фазе. Показано, что с увеличением концентрации спирта структурные реорганизации органической фазы приводят к уменьшению извлечения металла, а также к снижению селективности процесса. Доказано, что при определенном соотношении концентрации спирт/экстрагент возрастает экстрагируемость металла.

К.С.Ибишев<sup>1</sup>, Б.Ш.Сәрсембаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ж.Н.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды;

<sup>2</sup>Қазтұтынуодағы Қарағанды экономикалық университеті  
(E-mail: bolat\_s@mail.ru)

## Жоғары вольтты импульстық разрядты қолдану арқылы құрамында теллура-ионы бар электролиттен наномөлшерлі теллур ұнтағын электрохимиялық синтездеу

Электролизді жоғары вольтты импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы теллура-ион катодтық сипатының заңдылықтары тәжірибені көп факторлы жоспарлау әдісімен зерттелді. Алғаш рет жоғары вольтты импульстық разрядпен әсер ету режимінде көпзарядты теллур анионы элементтік күйге дейін электрохимиялық тотықсызданып ток бойынша жоғары шығымдылықпен алынатындығы анықталды. Процесс бөлме температурасында бір сатыда өтеді. Алынған элементтік теллурдың ұнтағының өлшемі 41-ден 88 нм дейінгі аралығында.

*Кілт сөздер:* жоғары вольтты разряд, электролиттік ұяшық, анод-катод, теллура-ион, ток бойынша шығымдылығы.

Ғылым мен техниканың дамуына байланысты, арнайы берілген қасиеттері бар элементтер мен олардың қосылыстарын өндіріп алудың маңыздылығы арта түсуде. Мұндай материалдарға әр түрлі салаларда қолданылатын, бірқатар өзіндік қасиеттері бар теллурды да жатқызуға болады.

Соңғы жылдары теллурды қолдану саласы айтарлықтай кеңуде, атап айтар болсақ: космостық техника, автоматика, электроника, металлургия, жартылай өткізгіштік техника, нанотехнология және т.б.

Теллурды алудың перспективалық әдістерінің біріне электрохимиялық әдістерді жатқызуға болады, бірақ теллурдың анионы (теллура-ион) құрылысының ерекшелігіне байланысты электрохимиялық «қиын тотықсызданатын» иондарға жатады.

Аталған анионның құрылымы октаэдрлік ( $\text{TeO}_4^{-2}$ ) болғандықтан, ол жоғарғы разрядты анионға жатады, сондықтан катодтық поляризацияланған электродтың қос қабатына ене алмайды [1].

Міне, осы себептен, теллура-ионын катодтық тотықсыздандыру процесін қарқындату мақсатында тұрақты токты электролиз бен жоғары вольтты импульстық разрядты қосарластыра жүргізетін жаңа әдіс ұсынылады.

Зерттеу жұмыстарын өзіміз дайындаған зертханалық қондырғыда жүргіздік. Қондырғының сыртқы түрі 1-суретте көрсетілген.



1-сурет. Қондырғының сыртқы бейнесі

Тәжірибелерді жүргізу үшін алты факторлы эксперимент жоспарын қолдандық. Оған сәйкес ток тығыздығын, электролиттегі теллур-ионының концентрациясын, күкірт қышқылының концентра-

циясын, сондай-ақ разрядтық қондырғының электродтарындағы кернеуді және уақытты өзгерту арқылы әр түрлі тәжірибелер жүргізілді. Жоспардағы ( $X_6$ ) факторының орны бос қалды (ваканттық фактор).

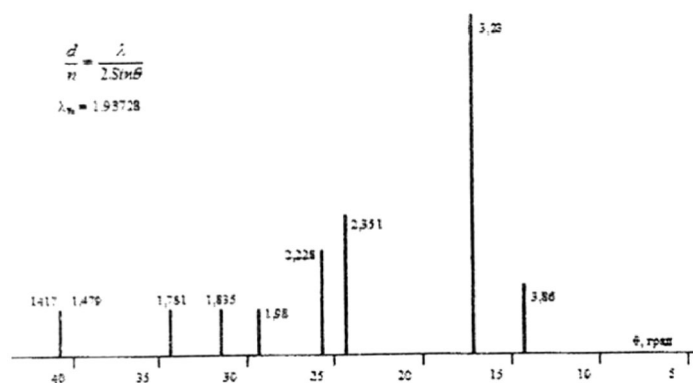
Бақыланатын көрсеткіш ретінде элементтік теллурдың ток бойынша шығымдылығы алынды ( $W$ , %).

Электролиз аяқталғаннан соң катодтық тұнбаны жуып, кептіргеннен кейін оған рентгенфазалық талдау жүргізу арқылы идентификация жасадық, ал фильтраттан қалған теллурды анықтап, одан кейін элементтік теллурдың ток бойынша шығымдылығын есептедік. Көп факторлы жоспарды қолдану арқылы алынған тәжірибелік мәліметтерді [2, 3] жұмыстарда көрсетілген әдістеме арқылы өңдеуге болады.

Факторлардың деңгейлері үйлесімділігінің қайталанбаушылығы қажетті мәліметтерді алу мақсатында жүргізілетін тәжірибелерді өңдеуде қолданылатын басты қасиет болып табылады. Мұндай өңдеудің мәні тәжірибелік мәліметтерді факторлардың деңгейі бойынша топтастыру болып табылады. Бұл жағдайда сұрыптау жасалып отырған бір фактордың деңгейінен басқа, әрбір тандалған барлық деңгейдегі факторлар тек қана бір рет кездеседі.

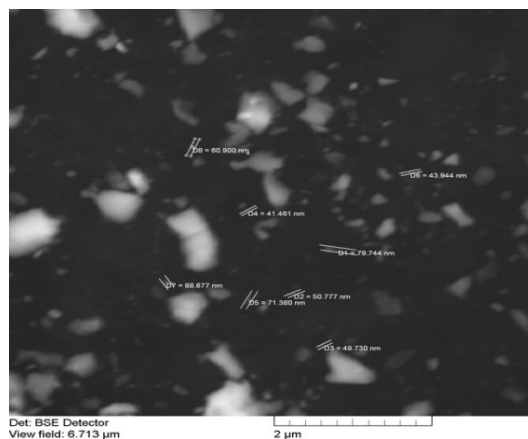
Өңдеудің келесі сатысында тандалған сұрыптаулардың орташа арифметикалық мәнін есептейміз. Одан кейін зерттеліп отырған факторлардың алынған жеке тәуелділіктері математикалық теңдеумен сипатталады.

Теллурдың рентгенограммасына Те 4-0455 американдық картотека бойынша идентификация жасадық (2-сур.).



2-сурет. Элементтік теллурдың штрихрентгенограммасы

Алынған элементтік теллурдың өлшемі «TESCAN» маркалы электрондық микроскоптың көмегімен анықталды. 3-суреттен көріп отырғанымыздай, алынған элементтік теллурдың өлшемі 41–88 нм аралығында болады екен.



3-сурет. Элементтік теллурдың өлшемдері

Жеке тәуелділіктерді біріктіру және статистикалық көпфакторлық тәуелділіктерді сипаттау М.М.Протодяконов ұсынған теңдеу арқылы жүргізілді [4].

$$Y_n = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}}, \quad (1)$$

мұнда  $Y_n$  — жалпы қорытынды функция;  $Y_i$  — жеке функция;  $\prod_{i=1}^n$  — барлық жеке функциялардың көбейтіндісі;  $Y_{cp}$  — барлық есепке алынған жалпы қорытынды функцияның мәнінен бір санға кіші жеке функция;  $n$  — жеке функциялар саны.

С.В.Беляев өзінің мақаласында жеке тәуелділікті табудың басқаша әдісін ұсынады [5]. Тек бұның айырмашылығы нүктелік жеке тәуелділіктер және жалпы орта шамасы тәжірибе нәтижелерінің орташа геометриялық мәнін есептеу арқылы алынады.

Бұл әдіс бойынша зерттеу нәтижелерін өңдеу мына іздеп отырған қорытындылаушы теңдеуді алуға мүмкіндік береді:

$$Y = Y_{cp}^{1-n} \prod_{i=1}^n Y_i. \quad (2)$$

Егер теңдеудің екі жағын (1) логарифм десек, мына төмендегідей жеке функциялардың логарифмдерінің қосындысы ретіндегі қорытындылаушы теңдеуді аламыз:

$$\ln Y = (1-k) \ln Y_{cp} + \sum_{i=1}^k \ln Y_i. \quad (3)$$

Бұл теңдеу тәжірибе нәтижелерін орташа арифметикалық есептеу арқылы алынған теңдеуге (4) сәйкес келеді:

$$Y = (1-k)Y_{cp} + \sum_{i=1}^k Y_i. \quad (4)$$

Өзіміздің зерттеу тәжірибелеріміздің мәліметтерін өңдеуді орташа геометриялық сұрыптауды есептеу арқылы жүргіздік.

Тәжірибе шарттары, нәтижелері ( $W_3$ ) және есебі ( $W_7$ ) төмендегі кестеде көрсетілген.

К е с т е

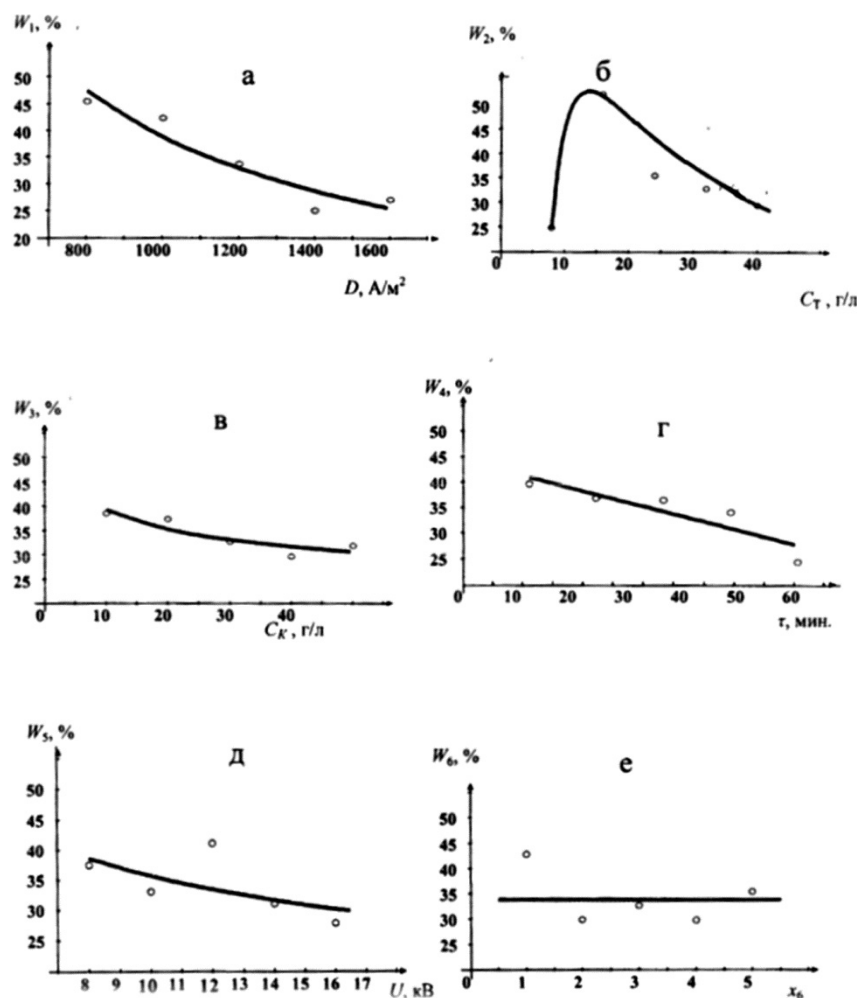
Тәжірибе жоспары\*

| №  | $aD, \text{А/м}^2$ | $C_{Te}, \text{г/л}$ | $C_k, \text{г/л}$ | $t_{л}, \text{мин}$ | $U, \text{кВ}$ | $X_{B6}$ | $Wa_3, \%$ | $W_3, \%$ |
|----|--------------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------|----------|------------|-----------|
| 1  | 2                  | 3                    | 4                 | 5                   | 6              | 7        | 8          | 9         |
| 1  | 800                | 8                    | 10                | 12                  | 8              | 1        | 62,25      | 55,17     |
| 2  | 800                | 24                   | 30                | 36                  | 12             | 3        | 58,47      | 58,17     |
| 3  | 800                | 16                   | 20                | 24                  | 10             | 2        | 72,75      | 83,40     |
| 4  | 800                | 40                   | 50                | 60                  | 16             | 5        | 23,15      | 27,00     |
| 5  | 800                | 32                   | 40                | 48                  | 14             | 4        | 31,49      | 39,06     |
| 6  | 1200               | 8                    | 30                | 24                  | 16             | 4        | 18,93      | 23,22     |
| 7  | 1200               | 24                   | 20                | 60                  | 14             | 1        | 32,77      | 32,87     |
| 8  | 1200               | 16                   | 50                | 48                  | 8              | 3        | 52,94      | 46,95     |
| 9  | 1200               | 40                   | 40                | 12                  | 12             | 2        | 32,55      | 31,86     |
| 10 | 1200               | 32                   | 10                | 36                  | 10             | 5        | 41,25      | 42,04     |
| 11 | 1000               | 8                    | 20                | 48                  | 12             | 5        | 43,83      | 26,56     |
| 12 | 1000               | 24                   | 50                | 12                  | 10             | 4        | 42,03      | 56,01     |
| 13 | 1000               | 16                   | 40                | 36                  | 16             | 1        | 64,48      | 49,56     |
| 14 | 1000               | 40                   | 10                | 24                  | 14             | 3        | 40,73      | 40,50     |
| 15 | 1000               | 32                   | 30                | 60                  | 8              | 2        | 28,12      | 36,42     |
| 16 | 1600               | 8                    | 50                | 36                  | 14             | 2        | 16,46      | 15,84     |
| 17 | 1600               | 24                   | 40                | 24                  | 8              | 5        | 31,65      | 37,84     |
| 18 | 1600               | 16                   | 10                | 60                  | 12             | 4        | 36,72      | 36,02     |
| 19 | 1600               | 40                   | 30                | 48                  | 10             | 1        | 28,51      | 20,78     |
| 20 | 1600               | 32                   | 20                | 12                  | 16             | 3        | 27,15      | 29,46     |

| №  | $aD$ , А/м <sup>2</sup> | $C_{Te}$ , г/л | $C_K$ , г/л | $t_{л}$ , мин | $U$ , кВ | $X_{B6}$ | $W_{a3}$ , % | $W_{3r}$ , % |
|----|-------------------------|----------------|-------------|---------------|----------|----------|--------------|--------------|
| 1  | 2                       | 3              | 4           | 5             | 6        | 7        | 8            | 9            |
| 21 | 1400                    | 8              | 40          | 60            | 10       | 3        | 11,00        | 16,80        |
| 22 | 1400                    | 24             | 10          | 48            | 16       | 2        | 22,11        | 34,07        |
| 23 | 1400                    | 16             | 30          | 12            | 14       | 5        | 42,10        | 47,97        |
| 24 | 1400                    | 40             | 20          | 36            | 8        | 4        | 25,52        | 29,90        |
| 25 | 1400                    | 32             | 50          | 24            | 12       | 1        | 38,48        | 29,30        |

\*Ескерту. ( $W_{a3}$ ) және ( $W_{3r}$ ) — тәжірибелердің және есептеулердің нәтижелері; ( $W_p$  — ток бойынша шығымдылығы, %;  $D$ , А/м<sup>2</sup> — ток тығыздығы;  $C_{Te}$ , г/л-ертіндідегі теллура-ионның мөлшері;  $C_K$ , г/л — ертіндідегі күкірт қышқылының мөлшері;  $t$ , мин — уақыт;  $U$ , кВ — разрядтық қондырғының электродтарындағы кернеу;  $X_6$  — ваканттық фактор.

Тәжірибе нәтижелерінің орташа геометриялық мәнін есептеу арқылы теллурдың ток бойынша шығымдылығының әрбір зерттеліп отырған фактор бойынша нүктелік тәуелділіктері алынды. Ол тәуелділіктер төмендегі 4-суретте көрсетілген.



4-сурет. Ток бойынша шығымдылыққа ( $W_0$ ) зерттелетін факторлардың жеке нүктелік тәуелділіктері

Алынған жеке тәуелділіктерді сипаттайтын алгебралық теңдеулер төменде көрсетілген:

$$\ln W_1 = 9,8545 - 8,9689 \cdot 10^{-1} \ln D; \quad (5)$$

$$\ln W_2 = 9,9877 - 2,0196 \ln C_{Te} + \ln (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}); \quad (6)$$

$$\ln W_3 = 4,0291 - 1,5564 \cdot 10^{-1} \ln C_K; \quad (7)$$

$$\ln W_4 = \ln (44,2723 - 0,2769\tau); \quad (8)$$

$$\ln W_5 = 4,3938 - 3,5513 \cdot 10^{-1} \ln U. \quad (9)$$

Теңдеудің екі бөлігіндегі жеке тәуелділіктерді потенциалдау арқылы мына теңдеулерді алдық:

$$W_1 = 19043,86 D^{-0,89689}; \quad (10)$$

$$W_2 = 21757,19 C_{Te}^{-2,0196} \cdot (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}); \quad (11)$$

$$W_3 = 56,2103 C_K^{-0,15564}; \quad (12)$$

$$W_4 = (44,2723 - 0,2769 \tau); \quad (13)$$

$$W_5 = 80,9474 U^{-0,35513}. \quad (14)$$

Орташа геометриялық таңдауды есептеу арқылы алынған жиынтық теңдеу жеке функциялардың логарифмдарының қосындысы түрінде көрсетіледі. Сонда көпфакторлы теңдеу мына түрде болады:

$$\ln W = 14,1682 - 8,9689 \cdot 10^{-1} \ln D - 2,0196 \ln C_{Te} + \ln (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}) - 1,5564 \cdot 10^{-1} \ln C_K + \ln (44,2723 - 0,2769 \tau) - 3,5513 \cdot 10^{-1} \ln U. \quad (15)$$

Потенциалдағаннан кейін мынандай теңдеу аламыз:

$$W = 1,4559 \cdot 10^6 D^{-0,89689} \cdot C_{Te}^{-2,0196} \cdot (-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_{Te}) \times C_K^{-0,15564} (44,2723 - 0,2769 \tau) \cdot U^{-0,35513}. \quad (16)$$

Алынған теңдеулердің барабарлығы сызықтық емес көптік корреляциялық коэффициенттерінің  $R = 0,810$  мәні және  $t_R = 10,32 > 2$  маңыздылығымен дәлелденді.

Қорытындылай келгенде, біз алты валентті теллур ионын жоғары вольтты импульстық разрядты қолдану арқылы электрохимиялық тотықсыздандыру мүмкіндігін зерттедік.

Нәтижесінде теллурат-ион наномөлшерлі элементтік теллурға дейін тотықсызданатындығы анықталды.

#### Әдебиеттер тізімі

- 1 Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. — Алма-Ата: Наука, 1989. — 170 с.
- 2 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. — Алма-Ата: Наука, 1977. — 37 с.
- 3 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — Алма-Ата: Наука, 1981. — 117 с.
- 4 Протоdjаконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования эксперимента. — М.: Наука, 1970. — 76 с.
- 5 Беляев С.В. О взаимосвязи методов усреднения результатов математического планирования эксперимента с формой обобщения частных зависимостей // Вестн. АН КазССР. — 1986. — № 2. — С. 63–67.

К.С.Ибишев, Б.Ш.Сәрсембаев

### Электрохимический синтез наноразмерных порошков теллура из электролитов, содержащих теллурат-ион, с применением высоковольтного импульсного разряда

По методике многофакторного планирования эксперимента изучены закономерности катодного поведения теллурат-иона при электролизе с одновременным воздействием на процесс высоковольтного импульсного разряда. Впервые установлено, что многозарядный анион теллура электрохимически восстанавливается до элементарного состояния в режиме высоковольтного импульсного разряда с высоким выходом по току. Процесс протекает в одну стадию и при комнатной температуре. Размер полученного порошка элементарного теллура колеблется в интервале от 41 до 88 нм.

K.S.Ibishev, B.Sh.Sarsembaev

### Electrochemical synthesis of nanosized powders of tellurium from electrolytes containing tellurium ions by using a highvoltage pulse discharge

By the method of multifactor planning of experiment the laws of behavior of tellurate ions at the cathode were studied under electrolysis with simultaneous exposure on the process a highvoltage pulse discharge. For the first time it was established that multiply charged anion of tellurium electrochemically reduced to elemental state in the regime of high-voltage pulse discharge with high current output. The process takes place in one step at room temperature. Size of obtained elemental tellurium powder ranges from 41–88 nm.

---

References

- 1 Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. *Electrochemistry of Selenium, Tellurium and Polonium*, Alma-Ata: Nauka, 1989, p. 170.
- 2 Malyshev V.P. *Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment*, Alma-Ata: Nauka, 1977, p. 37.
- 3 Malyshev V.P. *Probabilistic and deterministic planning of experiments*, Alma-Ata: Nauka, 1981, p. 117.
- 4 Protodyakonov M.M., Teder R.I. *The method of rational planning of experiment*, Moscow: Nauka, 1970, 76 p.
- 5 Belyaev S.V. *Bull. of AS KazSSR*, 1986, 2, p. 63–67.

С.Д.Фазылов<sup>1</sup>, М.А.Абдыкалыков<sup>1</sup>, О.А.Нуркенов<sup>1</sup>, М.Г.Мейрамов<sup>1</sup>, А.Б.Татеева<sup>2</sup>,  
Ж.С.Ахметкаримова<sup>1</sup>, Ж.Б.Сатпаева<sup>1</sup>, А.Е.Аринова<sup>1</sup>, Н.Ж.Рахимжанова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

(E-mail: iosu8990@mail.ru)

## Технологии комплексного использования углепродуктов как рациональный путь повышения экономической эффективности работы угледобывающих предприятий

В статье рассмотрены вопросы повышения эффективности использования казахстанских углей, проблемы перестройки топливно-энергетического баланса страны в направлении сбережения нефти. Представлены технологии ближнего и дальнего зарубежья производства жидких продуктов из угля. Рассмотрены проблемы эффективной утилизации тонкодисперсных отходов угольной промышленности, переработки огромных запасов твердых горючих ископаемых в полезную продукцию. Представлены перспективы и проблемы комплексного использования продуктов угольного производства, разработки и внедрения новых перспективных технологий их переработки.

**Ключевые слова:** уголь, каменноугольная смола, нефть, сланец, газ, гидрогенизация, вторичное использование отходов, твердые горючие ископаемые.

Республика Казахстан располагает значительными запасами углей различных марок. В республике выявлено свыше 300 месторождений и углепроявлений ископаемых углей, а также высококачественных горючих сланцев. Общие геологические запасы и прогнозные ресурсы углей Республики Казахстан оцениваются в 150 млрд т (из «Концепции развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года» — разработана на основании Протокольного решения заседания Правительства Республики Казахстан от 7 сентября 2007 года № 28 [1]). Балансовые запасы углей категорий А+В+С1+С2, по состоянию на 1 января 2007 года, составляют 33,6 млрд т, в том числе каменных углей 21,3 млрд т, бурых углей 12,3 млрд т. Забалансовые запасы угля по бассейнам и месторождениям Республики Казахстан, по состоянию на 1 января 2007 года, составляют 28,6 млрд т, в том числе каменных углей 3,2 млрд т, бурых углей 25,4 млрд т. Большая часть подсчитанных запасов (63 %) представлена каменными углями Карагандинского, Экибастузского, Тенгиз-Коржанкольского бассейнов, Кушокинского, Борлинского, Шубаркольского, Каражаринского и ряда других месторождений.

По данным международных официальных долгосрочных прогнозов (VISION 2050), запасов угля в мире при нынешних темпах потребления хватит на 300–500 лет, нефти и газа — на 20–50 лет, запасов урана — на 60–70 лет [2] (см. табл.).

Т а б л и ц а

**Мировое потребление угля в сравнении с другими видами топлива (VISION 2050)**

| Страны                     | Мир, млн т н.э. | США, % | ЕС-15, % | Россия, % | Китай, % |
|----------------------------|-----------------|--------|----------|-----------|----------|
| Все виды топлива           | 9977,7          | 23,1   | 14,9     | 6,2       | 11,4     |
| Твердое ископаемое топливо | 2336,0          | 23,2   | 9,4      | 4,7       | 28,1     |
| Нефть                      | 3482,7          | 25,6   | 17,2     | 3,7       | 6,4      |
| Природный газ              | 2112,4          | 26,0   | 16,3     | 15,1      | 1,3      |
| Атомное топливо            | 80,4            | 30,6   | 33,8     | 5,1       | 0,6      |
| Гидро                      | 227,4           | 9,6    | 12,8     | 6,2       | 8,4      |
| Геотермальное              | 43,5            | 30,1   | 7,9      | 0,1       | —        |
| Ветер/ солнце              | 7,2             | 27,4   | 37,8     | —         | —        |
| Биомасса                   | 1089,0          | 6,7    | 5,2      | 0,6       | 19,7     |

Данная проблема особенно актуальна в связи с быстрым ростом затрат на добычу и переработку нефти, с необходимостью экономить её ресурсы, с постоянно увеличивающимся спросом на моторное топливо. Поэтому основной акцент в мире делается на развитие угольной энергетики, доля кото-

рой в теплоэнергетике Казахстана составляет 94 % и возрастет до 96 % после ввода в эксплуатацию строящейся Балхашской ТЭС с предполагаемой мощностью 2, 64 млн кВт.

Уголь является важнейшим органоминеральным образованием, который обладает разнообразными свойствами. Это предопределяет возможность его широкого использования практически во всех отраслях народного хозяйства. В связи с развивающимся в мире энергетическим кризисом перестройка топливно-энергетического баланса страны в направлении сбережения нефти, переработка огромных запасов твердых горючих ископаемых в полезную продукцию особенно в настоящее время очень перспективны. Для повышения эффективности использования казахстанских углей необходимы разработка и внедрение новых перспективных технологий их переработки.

Общеизвестно, что наиболее рациональный путь повышения экономической эффективности работы угледобывающего комплекса заключается в переработке рядовых углей в целевые продукты на месте добычи. Однако что можно понимать под термином «целевые продукты»? Уголь является настолько богатым сырьем, что перечень получаемых из него продуктов составляет более пятисот наименований. Какие из них необходимо производить? Ответ на этот вопрос и определяет всю дальнейшую деятельность по переходу к глубокой переработке углей на месте добычи. Рассмотрим эту проблему на конкретных примерах. Не будем касаться проблем, связанных с коксующимися углями, находящими устойчивый сбыт. Наиболее эффективные угольные предприятия Казахстана добывают в основном угли марок Д, ДГ и Г. Это так называемые «молодые» угли, которые характеризуются пониженной теплотой сгорания и не пользуются высоким спросом.

Вместе с тем, многие из этих углей имеют низкую зольность и могли бы использоваться без обогащения. Итак, с одной стороны, Казахстан имеет значительный ресурс молодых углей. Но что сегодня имеет спрос на рынках? На внутреннем рынке идет постепенное формирование спроса на высококачественные угли, но этот процесс должен быть простимулирован поставщиками угля. Пока только на основе корпоративных соглашений между энергетиками и угольщиками может быть сформирован цивилизованный рынок энергетических углей.

На мировом же рынке есть только один критерий ценности угля, как и любого топлива, — цена одной мегакалории. Отсюда вывод, чем выше теплота сгорания угля, тем меньше транспортная составляющая в цене калории и, как это ни парадоксально, ниже себестоимость киловатт-часа электроэнергии и гигакалории ( $10^9$  калорий) тепла за счет снижения внутренних затрат электростанции на сжигание угля. Таким образом, на рынке ходовым товаром является высококалорийное, низкосольное, желательно бездымное, но реакционноспособное твердое топливо.

Насколько устойчива эта тенденция? Анализ показывает, что при среднем росте цены на энергию стоимость мегакалории, полученной из нефти, выросла с 78,5 цента в 1973 г. до 533 центов в 1981 г. и сегодня составляет 214 центов. Для природного газа не наблюдается синусоидальных колебаний, как для нефти. Цена мегакалории, полученной из газа, неуклонно растет и сегодня составляет 324 цента. Для энергии, получаемой из угля, после колебаний в 1973–1981 гг. отмечается устойчивое снижение цены, и она составляет сегодня 126 центов за мегакалорию. Таким образом, легко объясняется наращивание добычи угля в ведущих странах. Кроме того, большим и устойчивым спросом пользуются и жидкие топлива, включая моторные. Растет спрос на тяжелые органические жидкости типа битумов и пеков. Резко возросли спрос и цены на органические оксигенаты, прежде всего фенолы, крезолы, ксиленолы.

Определив начальный перечень продуктов, следует остановиться на вопросе о том, по какой технологии возможно производство этих продуктов. Главным критерием выбора технологии переработки углей, с получением целевых продуктов, является гарантия того, что их себестоимость будет по крайней мере не выше получаемых из альтернативного сырья.

Выбор должен быть основан на оценке существующих технологий по следующим параметрам:

- наличие существующего и прогнозного спроса на продукцию в Казахстане, в России и за рубежом;
- возможность быстрой реализации в промышленных масштабах;
- экономическая эффективность и экологическая чистота;
- величина удельных капиталовложений и привлекательность для потенциальных инвесторов как в Казахстане, так и за рубежом.

На сегодняшний день известны более 60 технологических разработок переработки углей, начиная от простейшей сортировки и обогащения и заканчивая получением углеродных волокон, графена и новых форм углерода (фуллеренов). Однако все эти технологии имеют различную степень готов-

ности к внедрению. Хорошо бы организовать в Казахстане производство бакминстер-фуллеренов и продавать их, упаковывая в кожаные кейсы. При цене сырого бакибола \$50 за грамм стоимость такого кейса составит четверть миллиона долларов. В этом плане перспективными являются исследования, проводимые учеными ТОО «Absolutecology» (Караганда) и КазНУ (Алматы), по фуллереновым соединениям. Однако не все, даже освоенные в промышленности, технологии могут быть легко внедрены в экономических условиях Казахстана. Основываясь на данные о состоянии разработок в промышленно-развитых странах, отметим наиболее освоенные и перспективные технологии переработки угольного материала.

*Производство жидких продуктов из угля по технологии нового поколения.* Идея получения жидкого топлива из твердых углей давно занимала умы ученых-химиков. Пожалуй, она возникла одновременно с изобретением двигателя внутреннего сгорания (т.е. в конце XIX в.), который стал основной движущей силой, заменившей тягловых животных. Разнообразное жидкое топливо — бензин, керосин, солярка — получалось путем крекинга нефти. Скважины, из которых била нефть, уходили уже на многие километры в глубь земли и дно морей, и цена добычи ее росла из года в год. В обозримом будущем нефтяные реки обмелеют и совсем высохнут. Что же делать тогда? Снова переходить на лошадиную, верблюжью тягу? А резерв-то рядом — это уголь. Тайну превращения угля ученые открыли еще в первой половине XX века, тогда же родилась специальная наука — углехимия. Все достаточно просто: и уголь, и нефть состоят из углерода и водорода. Разница лишь в атомарной структуре. Академик Букетов в своем трактате «Нефть, уголь и вода в химии и энергетике» разъяснил, в чем суть: в угле соотношение водорода и углерода — 1:1, правда, атомный вес водорода — 1, а углерода — 12, и поэтому углерода больше, чем водорода, в 12 раз; в нефти соотношение этих двух элементов 1:2, т.е. 2 атома водорода приходятся на 1 атом углерода, по этой причине нефть в два раза легче угля и встречается только в жидком состоянии. Теперь всякому ясно, что, если в угле увеличить число атомов водорода в два раза, он превращается в нефть. Химики, чтобы не путать с природной нефтью, конечный продукт называли «синтетической нефтью». А процесс обогащения угля водородом называли «гидрогенизацией угля», иначе говоря «ожижением угля».

Химики всего мира освоили несколько способов «ожижения угля». Один из них, пожалуй, самый совершенный, предложил немецкий химик Бергиус еще в 1912 г. Заключается он в следующем: в герметически закрытой печи уголь в присутствии водорода нагревают до 400–500 градусов без доступа воздуха, не давая ему гореть, под давлением 500–700 атмосфер; для ускорения процесса в качестве катализаторов реакции в уголь добавляют железо, никель, кобальт, молибден и некоторые соли редких элементов, тонко измельченный уголь разбавляется жидкой нефтью; и в конце нефть начинает течь по трубам в виде жидкой массы. Можно сказать, азбука химии, если не считать, что при этом велики затраты электроэнергии на нагрев и приходится сооружать очень дорогое оборудование. И все-таки за рубежом еще до начала Второй мировой войны было построено 48 заводов, из которых почти половина работала по «методу Бергиуса». Тот, кто вырос в деревне, наверное, видел, как мелкий уголь смачивают водой для того, чтобы он лучше горел в печи. Кстати, и на производстве постоянно пользуются этим простым крестьянским способом. Этому есть и научное обоснование: в присутствии воды в процессе горения в топке образуется «оксид углерода» (т.е. обыкновенный угарный газ), и атомы водорода, находящиеся в газообразном состоянии, намного усиливают теплоотдачу. Зарубежные ученые Фишер и Тропш, неоднократно наблюдая за процессом обжига угля, догадались получить жидкое вещество, прогнав эти «угарные» и водородные газы через катализаторы. При этом чем больше был объем газов, тем больше получалось жидкости. А жидкость эта «синтетическая нефть». Из всего сказанного можно сделать вывод: что из угля не так уж сложно выработать жидкую нефть, а из остающихся отходов можно дополнительно получить парфюмерию, синтетические материалы и множество других вещей; из той же нефти выделить бензин, керосин, моторные масла... Словом, дело испытанное и весьма полезное! Не перевозя миллионы тонн угля на дальние расстояния, можно там же, где они добываются, синтезировать жидкое топливо и другие продукты химии. Почти шестьдесят процентов ожиженного угля дает чистый бензин, а также другие виды топлива. А оставшиеся отходы пригодятся при укладке асфальтовых дорог. Следовательно, появляется возможность полностью избавиться от ГРЭС, ТЭЦ, от всех тепловых котельных, которые загрязняют воздух. В процессе сгорания жидкого топлива, как установлено, вовсе не выделяются ядовитые вещества, значит, наносимый окружающей среде вред будет в сотни раз меньше. Нужен лишь оптимальный способ получения дешевого жидкого топлива. Эта проблема в начале XX в. завладела умами зарубежных ученых и породила сотни исследователей-фанатиков, посвятивших ее решению всю свою

жизнь. Но, к всеобщему огорчению, предложенные ими методы получения жидкого топлива не получили должного распространения, так как при этом бензин и другие виды топлива обходились в три раза дороже, чем при перегонке природной нефти. Ожижение угля производилось только по крайней необходимости.

Например, по прямому указанию Адольфа Гитлера во время Второй мировой войны немецкие химики, используя бурый уголь Рурского бассейна, из-за нехватки нефтепродуктов вынуждены были производить более 4,5 млн т бензина на заводах, срочно построенных возле Мюнхена. Специалисты подсчитали, что в годы войны немецкие танки, самоходные установки и военные автомобили обеспечивались на 75 % жидким топливом, полученным с этих заводов. В трактате Е.А.Букетова «Нефть, уголь и вода в химии и энергетике» указано, что в 1940–1943 гг. такие же заводы действовали в Японии, Италии, Англии, Франции, они произвели 7–8 млн т «синтетической нефти».

Еще один хороший пример. Во время блокады Южно-Африканской Республики ее власти тайно доставили туда немецких инженеров, которые работали на заводах Мюнхена. И они в течение нескольких месяцев сумели наладить производство жидкого топлива из местного угля. Между прочим, гигантский завод, построенный ими в те годы, работает по сей день. Советские химики тоже разработали технологию получения жидкого топлива из углей. По их проекту в середине 1980 гг. в Подмоскowie был построен небольшой завод, где ожижалось 5 т местных бурых углей в сутки.

В настоящее время разработаны более 30 вариантов процессов с применением метода гидрогенизации переработки угля в продукты топливного и химического назначения. Основные технологические параметры этих процессов подробно опубликованы в научной литературе [3–5]. Некоторые из перечисленных процессов осуществлены в промышленном и опытно-промышленном масштабе в 30–50-х гг. прошлого столетия в Германии, Великобритании, Японии и других странах. В Германии (г. Цайц) методом прямой гидрогенизации перерабатывается примерно 0,5 млн т в год смолы полукоксования углей в компоненты моторных топлив, смазочные масла и парафин. В Эстонии жидкие продукты получают из смол газификации или пиролиза прибалтийских сланцев, а в России — из смол полукоксования каменного угля Черемховского месторождения. В ЮАР с 1983 г. действуют 3 завода САСОЛ с суммарной производительностью около 33 млн т/год по углю, или 4,5 млн т/год по моторным топливам. В основу технологии положена газификация угля по методу Лурги под давлением с последующим синтезом углеводородов по методу Фишера-Тропша.

В настоящее время наиболее интенсивно проводятся работы по созданию технологии гидрогенизации угля в Германии, Китае, США, Японии и России. Авторы [6] отмечают, что в середине 90-х гг. в Германии фирмами Veba Oil, Ruhrkohle A.G., Saarbergwerke A.G. и другими разработана и проверена в условиях опытно-промышленных установок «новая немецкая технология» гидрогенизации угля под давлением 20,0–30,0 МПа. Наиболее интенсивно работы по созданию технологии гидрогенизации III-го поколения в последние годы проводятся в Японии, где в рамках Государственной программы «Sunshain» фирмой Nippon Coal Oil Co., Ltd и корпорацией NEDO успешно эксплуатируется опытно-промышленная установка производительностью 150 т угля в сутки (г. Кашима). Процесс осуществляется под давлением 17–19 МПа в присутствии железосодержащего катализатора (3,0–5,0 % в расчете на сырье) [7].

Весьма перспективным методом получения жидких продуктов из углей — моторных топлив и сырья для органических синтезов — является прямая деструктивная гидрогенизация. Метод газификации угля в настоящее время остается единственным экономически приемлемым промышленным методом производства водорода, необходимого для гидрогенизации угля. Так, например, в Южно-Африканской Республике хорошо освоена технология САСОЛ, т.е. газификация угля и последующий синтез Фишера-Тропша для получения углеводородов, прежде всего жидких продуктов.

Такой путь очень дорог и мог быть реализован только в ЮАР, в условиях экономического эмбарго, когда госдотация на переработку угля достигала 19 долл. на тонну. Используя скрытый в этой дотации финансовый резерв, компания САСОЛ сумела развить химическое производство, снизив сегодня на 60 % производство синтетического бензина, который стал убыточным после снятия эмбарго. Его заменили дорогостоящие и выгодные для производства лаки, краски, пластики, волокна, взрывчатка и т.д. Понятно, что Казахстан не имеет возможности получать ежегодно около 500 млн долл. госдотации только на поддержание подобной технологии.

Эффективный путь использования молодых углей уже продемонстрирован в США. Для того чтобы сделать экономически целесообразной транспортировку углей на 2–3 тыс. миль из штата Вайоминг до потребителей, была разработана технология и в 1992 г. построен первый демонстрационный

завод по мягкому пиролизу 300 тыс. т угля в год. Эта технология позволяет получить бездымное высококалорийное твердое топливо и жидкое малосернистое топливо. Капитальные удельные вложения на уровне 65 долл. на тонну переработки и затраты на переработку, составляющие около 6 долл. на тонну, дают возможность иметь высокую рентабельность производства.

Привлекательность этой технологии настолько высока, что 12 проектов по внедрению технологии ведутся одновременно не только в США, но и в Китае, Индонезии, Австралии, Пакистане, Польше, Чехии, Филиппинах и даже в России. В США ведутся работы по строительству завода производительностью 4,5 млн т в год и планируется довести через 10 лет объем переработки до 75 млн т в год [6, 7].

На сегодняшний день выполнен значительный объем работ по проекту. Переработка угля по технологии мягкого пиролиза, или, как ее называют в США, — LPC, заключается в сушке и последующем нагреве угля до 550 °С в инертной среде. В результате получается бездымное высококалорийное топливо-полукокс, легкий мазут. Мазут может разделяться на бензин, крезол, дизтопливо и битум. Если раньше ставилась задача получить максимальный выход продуктов из угля, например бензина, то сегодня ставится задача получать оптимальное количество продукта при минимальных затратах. Главное условие этого подхода — что добавленная стоимость должна превышать сумму затрат на ее получение как минимум на 15–20 %.

Китай проводит широкомасштабные работы в области получения жидкого топлива гидрогенизацией углей. В Китае разработаны собственные технологии прямого ожижения угля с использованием оригинальных каталитических систем. Так, по технологии Shenhua выход масел достигает 57–58 % при достаточно высоком выходе более тяжелых продуктов, перерабатываемых в дизельное топливо. Группой Shenhua в 2004 г. в автономном округе Внутренняя Монголия на севере страны построено первое в мире промышленное предприятие по производству жидких топлив методом прямого ожижения угля мощностью 5 млн т угольной нефти в год. По имеющимся планам затем будут пущены еще 4 производственные линии, которые ежегодно будут перерабатывать 15 млн т угля [8].

Казахстан обладает значительным потенциалом развития угольной энергетики в этом направлении, имея объективные предпосылки:

- геологические запасы и прогнозные ресурсы углей Республики Казахстан оцениваются в 150 млрд т. Сейчас среди государств СНГ Казахстан идет на третьем месте по запасам (после России и Украины) и на первом — по добыче угля на душу населения;

- научные предприятия, оснащенные исследовательскими установками и уникальными оборудованием и проводящие исследования в области каталитической гидрогенизации углепродуктов.

Однако сегодня республика заинтересована не только в его извлечении и экспортной продаже в качестве сырья, но и в сбыте продукции более высокого передела. В этом направлении Правительством, Министерством индустрии и новых технологий РК ведется целенаправленная работа по обеспечению трансферта и внедрению инновационных технологий глубокой переработки угля, разработке законодательных актов по стимулированию их внедрения в отрасли.

*Проблемы эффективной утилизации тонкодисперсных отходов угольной промышленности.* Экономическое состояние конкурентоспособности предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых во многом зависит от полноты использования ресурсов. В энергетике Казахстана применяют в основном низкосортные угли валовой добычи и отсева, низкая эффективность использования которых сдерживает объемы их реализации. Наряду с увеличивающейся зольностью и влажностью угля рост содержания мелкозернистых частиц в объеме поставляемого угля отрицательно влияет на его качество и, как следствие, на стоимость. Часть тонкодисперсных отходов представлена шламами обогащения, образующимися в процессах добычи и обогащения, отсевами, штыбами.

Существующая экологическая напряженность в добывающих и перерабатывающих регионах Казахстана во многом связана с местами складирования твердых горючих отходов. В угольной промышленности Казахстана ежегодно в результате добычи и обогащения каменных углей образуется значительное количество твердых и жидких углеродсодержащих отходов (шлам, отсев), складированных в отвалах и шламохранилищах, достигающих до 30 % от общего объема угледобычи. Кроме того, за последнее время выросла зольность добываемого угля, которая повысилась по Карагандинскому бассейну с 31,6 до 36,2 % [9,10]. Увеличение зольности угля вызвало уменьшение примерно на 10 % теплоты сгорания на ТЭС и соответствующий рост пылегазообразных выбросов. Для уменьшения этих негативных последствий требуется увеличение уровня переработки углепродуктов на обогачительных фабриках, который повысился в Казахстане с 25 до 36 %. Уровень переработки углеотхо-

дов ведущими странами составляет более 60 % — в США, 75 — в Австралии, 80 — в Германии, 90 % — в Великобритании [10].

*Перспективы и проблемы комплексного использования углепродуктов.* Одним из путей решения проблем комплексного использования продукции угледобывающих предприятий, на наш взгляд, является создание инновационных технологий глубокой переработки угля для получения продукции с высокой добавленной стоимостью. Основными методами химической переработки углей остаются пирогенетические превращения, деструктивная гидрогенизация, термическое растворение, газификация и окислительная деструкция. Разработанные в Казахстане, России и других странах технологии дают возможность производить из низкосортного и бурого угля соответствующие современным европейским стандартам бензины, дизельное и реактивное топливо, продукты углехимии.

Разрабатываются также нетрадиционные способы переработки угольного вещества с использованием, например, низкотемпературной плазмы или озона, получая при этом гамму ценных наноматериалов, среди которых полиароматические соединения для металлургии и фармацевтики.

На основе низкосортных углей предложены способы получения углеродных адсорбентов, на основе продуктов коксования — методы получения антрацена, фенантрена и карбазола для химической промышленности. Имеют перспективу разработанные способы использования золошлаковых отходов электростанций — продуктов горения топлива, для извлечения из них ценосферов, которые используют в производстве теплоизоляционных строительных блоков, микроконтейнеров для длительного хранения высокотоксичных, радиоактивных отходов. Увеличивается потребление углей для изготовления высокоуглеродистых, углеграфитовых, композиционных материалов, пластических масс.

Вопросами топливного и нетопливного использования углей, процессов обогащения, брикетирования, газификации, коксования углей и технологий по улучшению качества казахстанских углей занимаются многие предприятия и научно-исследовательские организации Республики Казахстан. Так, установлена возможность переработки углей Шубаркольского и Майкубенского месторождений в спецкокс для использования его в металлургической и фосфорной промышленности.

С целью организации производств моторного и котельного топлив, удобрений, стабилизаторов буровых растворов, активированных углей, ионитных сорбентов и других органических продуктов ищутся экономически выгодные и прогрессивные методы химической переработки углей. Наибольшее развитие в Казахстане получили исследования методов каталитической гидрогенизации и окислительной деструкции углей с целью получения моторных топлив и гуминовых веществ — продуктов широкого назначения.

Определяющую роль здесь играют инновационные способы модификации и переработки топливных ресурсов, позволяющие использовать достоинства угля, сводя к минимуму сложности его применения и экологические последствия использования в качестве топлива.

Исследования в данной области пошли по двум направлениям. Одно направление связано с разработкой специальных методов и технологий сухого измельчения угля, улучшающих возможность его сжигания. Прежде всего, это технология «микроугля», созданная в Институте теплофизики СО РАН [11, 12]. Преимуществами ультратонкого (35–40 микрон) помола являются значительное увеличение площади твердой поверхности, высокая интенсивность горения, эффект механической активации, снижение выбросов диоксида азота.

Возможные области применения микроугля: как основное топливо для небольших газомазутных котлов; использование вместо газа и мазута для воспламенения и розжига крупных котлов на твердом топливе; прямое сжигание в газотурбинных установках. Проблемами использования являются большие энергетические затраты на микропомол, малотоннажность существующих мельниц, взрывоопасность угольной пыли, высокая абразивность топлива. Вторым направлением является разработка методов и технологий производства водоугольного топлива (ВУТ).

Современные исследования и опытно-конструкторские разработки позволили создать новое угольное топливо — кавитационное водоугольное топливо (КаВУТ), имеющее небольшой размах дисперсности с модальной группой 75–150 микрон. Линия кавитационного водоугольного топлива различается, прежде всего, уровнем дисперсности твердой части топлива — угля и может быть доведена до ультрадисперсности с модальной группой менее 25–50 микрон до нановеличин, под условным названием «нануголь». Кавитационную технологию приготовления водоугольного топлива можно назвать революционной, поскольку меняется содержание технологий основных фаз полного угольного цикла в энергетике [13–15].

В последние годы активно исследуется возможность использования сверхкритических водных флюидов для утилизации в получении жидких углеводородов при конверсии низкосортных топлив (бурого угля) [16]. Эти процессы базируются на уникальных свойствах воды при сверхкритических параметрах ( $T > 374^\circ\text{C}$ ,  $P > 22,1$  МПа) — низкой вязкости, низкой диэлектрической проницаемости и высокой плотности. При  $T > 374^\circ\text{C}$  вследствие разрушения сетки водородных связей вода при давлении выше критического сохраняет газоподобное состояние и становится универсальным растворителем органических веществ и газов.

Вопросами топливного и нетопливного использования углей, процессов обогащения, брикетирования, газификации, коксования углей и технологий по улучшению качества казахстанских углей занимаются многие предприятия и научно-исследовательские организации Республики Казахстан. Так, установлена возможность переработки углей Шубаркольского и Майкубенского месторождений в спецкокс для использования его в металлургической и фосфорной промышленности. В регионе уже действует мини-завод по его выпуску [17].

Будучи в течение 12 лет директором Химико-металлургического института академик Е.А.Букетов заложил основу исследования в области углехимии Казахстана [17]. Для своих исследований он выбрал высокосольный бурый уголь, нетронутые запасы которого в казахстанских недрах исчислялись несколькими десятками миллиардов тонн. Эти угли плохо сгорали в топках обычных котлов, их редко использовали в городских ТЭЦ. Как раз эти низкокалорийные угли, не востребованные производством, намеревались использовать для получения дешевого бензина путем их органического синтеза.

К лету 1983 г. в исследования внесли существенные коррективы. Суть их заключалась в том, что водород стали вдувать в горячие пробы угля, и поэтому все подготовительные операции, предусмотренные старой технологией, — то есть сушка угля, смешивание его с мазутом — вовсе отпали. Экономия? Конечно, многократная! Было уже известно, что жидкое топливо можно получать при  $325^\circ\text{C}$ . Это надо было доказать экспериментально, а потом уж разработать технологию, приближенную к производству. Самое главное — научились в большом количестве вырабатывать водород, причем экономически выгодным путем.

Исследования академика Е.А.Букетова нашли свое продолжение в Институте органического синтеза и углехимии РК (ИОСУ РК) по химической модификации угольных продуктов и получению жидких продуктов из угля. В 1983 г. в ИОСУ РК впервые в Казахстане была организована лаборатория химии угля, которая успешно претворяла в жизнь идеи получения моторного, котельного топлива из угля с участием тяжелых нефтяных остатков. Учеными института (проф. Б.Т.Ермагамбетов, М.И.Байкенов, М.Г.Мейрамов) разработаны оригинальные технологии каталитической гидрогенизации углей Центрального Казахстана и методы механохимической, кавитационной, высокочастотной активации компонентов угольного материала [18]. Впервые на основе Усть-Каменогорского титаномагниевого комбината разработаны новые катализаторы для использования в процессах получения котельного топлива из углей Шубаркольского разреза. Котельное топливо, получаемое в процессе каталитической гидрогенизации, по своим физико-химическим характеристикам приближается к мазуту М-40.

Новизна разрабатываемой в ИОСУ РК технологии каталитической гидрогенизации углей:

- применение нетрадиционных восстановителей взамен дорогостоящих катализаторов платиновой группы;
- использование отходов металлургических производств;
- получение наноструктурированных катализаторов на углеродном сорбенте;
- применение элементов кавитационной и микроволновой технологии;
- низкая себестоимость конечной продукции.

В процессе гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья самая основная задача — это увеличение выхода жидких продуктов за счет передачи водорода в реакционную смесь. Такие соединения называются донорами водорода. В качестве донора водорода могут выступать различные растворители, фракции каменноугольной смолы, нефтепродукты, высоковязкая нефть и ее фракции. В этом плане перспективным оказалось использование в процессах гидрогенизации легкой фракции первичной каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка-Спецкокс» (к.к.  $175^\circ\text{C}$ ) в присутствии нанокатализаторов  $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в температурном интервале от 298 К до 1000 К. Удаление фенолов проведено экстракцией спиртовым раствором. Рассчитаны термодинамические функции, такие как теплоемкость процесса, энтропия, энтальпия и энергия Гиббса фракции первичной каменноугольной

смолы и обесфеноленной фракции первичной каменноугольной смолы. Термодинамические расчеты позволили установить оптимальную степень насыщенности водородом молекул доноров [19].

Другой группой ученых института (проф. З.Г.Акулова, А.К.Амерханова, А.Х.Жакина) на основе модифицированных углей разработаны новые эффективные катионнообменные и полиамфолитные сорбенты для очистки сточных вод и загрязненных почв от тяжелых металлов и для деминерализации шахтных вод. Широко изучены ионообменные и комплексообразующие свойства полученных продуктов модификации углей и гуминовых кислот [19–21]. К наиболее важным достижениям наших ученых в этой области можно отнести:

- гуминовые наноструктурированные композиционные полимерные материалы с участием наночастиц переходных металлов и углеродных нанотрубок (магнитные наносорбенты, нанодоброудобрения, почвоулучшатели и др.);
- новые высокоэффективные ионитные реагенты из углей для очистки сточных вод гидрометаллургии, для деминерализации шахтных вод и детоксикации техногенно-загрязненных почв;
- флотореагенты для металлургической индустрии, ингибиторы коррозии металлов;
- полимерные составы для укрепления угольно-породного массива, брикетированные угольные материалы.

По признанию ведущих специалистов развитых стран нанотехнологии являются фундаментом научно-технического развития в XXI веке, одним из наиболее перспективных и востребованных направлений науки, технологий и промышленности. За последние 5–6 лет объемы государственного финансирования исследований и разработок в разных зарубежных странах увеличились примерно в пять раз. Промышленные круги мира постепенно убедились в том, что нанотехнология создает новые возможности для развития бизнеса и конкуренции. В соответствии с существующими прогнозами мировой объем производства в области нанотехнологий через 10–15 лет должен превысить 1 трлн долл., что приведет к созданию 2 млн новых рабочих мест.

Государственная поддержка в сфере наноауки и нанотехнологий в РК позволит создать полноценную инфраструктуру для проведения научно-исследовательских, а затем и опытно-конструкторских работ для того, чтобы существенно сократить путь от исследований до внедрения разработок в производство. Наличие такой инфраструктуры позволит повысить конкурентоспособность казахстанской науки и станет базой для регионального научно-технического и серьезного технологического развития.

Развитие углехимической промышленности, благодаря расширению производственной цепочки и широкому ассортименту продукции, может укрепить развитие базовой химической промышленности, промышленной тонкой химии, химии материалов в самом Казахстане, а также снизить степень зависимости от импорта, одновременно регулировать и оптимизировать промышленную структуру, уменьшить уровень удара от депрессии нефтяной экономики.

### Список литературы

- 1 Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года. Разработана на основании Протокольного решения заседания Правительства Республики Казахстан от 7 сентября 2007 г. № 28. [ЭР]. Режим доступа: [http://adilet.zan.kz/rus/docs/P080000644\\_](http://adilet.zan.kz/rus/docs/P080000644_)
- 2 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля // Вестн. КазНУ. Сер. Химия. — 2012. — № 4(68). — С. 10–13.
- 3 Хорькова Н.Н. Синтетическое жидкое топливо на пороге 2000 года: Проблемы и их решения // Энергетика. Актуальные проблемы. — 1989. — № 2. — С. 64–70.
- 4 Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). — 1994. — Т. 38, № 5. — С. 100–104.
- 5 Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К. Производство жидких продуктов из угля по технологии нового поколения // Вестн. КазНУ. Сер. Химия. — 2012. — № 4(68). — С. 3–8.
- 6 Кричко А.А. Жидкое топливо из угля // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). — 1997. — Т. 8, № 6. — С. 16–22.
- 7 Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). — 2008. — Т. LI, № 6. — С. 44–52.
- 8 Фундаментальные исследования и инновации по химической технологии угля в Китае (по материалам междунар. конф. «Наука об угле и технологии его переработки – 2007») // Кокс и химия. — 2008. — № 3. — С. 13–15.

- 9 Шувалов Ю.В., Тарасов Ю.Д., Никулин А.Н. Обоснование рациональных технологий получения топливно-энергетического сырья на основе твердых горючих углеродсодержащих отходов // Горный информационно-аналитический бюлл. — 2011. — № 8. — С. 243–247.
- 10 Шувалов Ю.В., Никулин А.Н. Ресурсосберегающие технологии получения тепловой энергии на основе переработки твердых горючих углеродсодержащих отходов // Записки горного института. — 2007. — Т. 170, Ч. 1. — С. 139–141.
- 11 Alekseenko S.V. Efficient production and use of energy: Novel energy rationing technologies in Russia. Chapter 3 // Sustainable Energy Technologies / Ed. K.Hanjalic, R.Van de Krol, A.Lekic. — Springer, 2008. — P. 51–74.
- 12 Алексеенко С.В., Бурдуков А.П., Чернова Г.В., Чурашев В.Н. Энергоэффективные и экологически чистые технологии при реконструкции и модернизации угольной теплоэнергетики // Изв. РАН. Энергетика. — 2003. — № 2. — С. 52–63.
- 13 Матузов С.В. Сжигание кавитационного водоугольного топлива в низкотемпературном кипящем слое // Горение твердого топлива: Материалы VIII Всерос. конф. с междунар. участием. Ин-т теплофизики им. С.С.Кутателадзе СО РАН, 13–16 ноября 2012. — С. 61.1–61.5.
- 14 Долинский А.А., Халатов А.А. Водоугольное топливо: перспективы использования в теплоэнергетике и жилищно-коммунальном секторе // Пром. теплотехника. — 2007. — Т. 29, № 5. — С. 70–79.
- 15 Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике // Теплоэнергетика. — 2007. — № 1. — С. 35–45.
- 16 Востриков А.А., Федяева О.Н., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я. Превращение бурого угля под действием воды при сверхкритических параметрах // Химия твердого топлива. — 2007. — № 7. — С. 30–40.
- 17 Толымбеков М.Ж. Научные достижения учёных Химико-металлургического института имени Ж.Абишева // Наука и образование в Центральном Казахстане: Материалы междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2013. — С. 16–21.
- 18 Фазылов С.Д. Институту органического синтеза и углехимии Республики Казахстан — 30 лет // Наука и образование в Центральном Казахстане: Материалы междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2013. — С. 31–39.
- 19 Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Ма Фэн Юнь. Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2013. — № 1(69). — С. 44–48.
- 20 Аккулова З.Г. Химические реакции гуминовых кислот и углей // Вестн. КазНУ. Сер. химия. — 2008. — № 2. — С. 77–86.
- 21 Патент № 24747 РК. Способ получения сорбентов для очистки растворов от тяжелых металлов / Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. // Опубл. 17.10.2011. Бюлл. № 10.

С.Д.Фазылов, М.А.Әбдіқалықов, О.А.Нұркенов, М.Ғ.Мейрамов, А.Б.Татеева,  
Ж.С.Ахметқарімова, Ж.Б.Сәтпаева, А.Е.Арынова, Н.Ж.Рахымжанова

### **Көмір өнімдерін кешенді пайдалану технологиялары көмір өндейтін кәсіп жұмыстарының экономикалық тиімділігін арттыру жолы ретінде**

Мақалада Қазақстан көмірлерінің пайдалану тиімділігін жоғарлату мәселелері, мемлекеттің отынды-энергетикалық теңгерімі, мұнай сақтау бағытындағы проблемалар қарастырылған. Жақын және алыс шет ел өнеркәсіптердің сұйық өнімдерді көмірден алу технологиялары көрсетілген. Көмір өнеркәсібінің жұқа дисперсті шығындарын оңтайлы кәдеге жарату мәселелері, кең көлемді қатты отын шикізаттарды тиімді өнімдерге қайта өңдеу сұрақтары қарастырылған. Көмір өнімдерін кешенді пайдалану мәселелері мен келешегі айқындалып, оларды жаңа кәсіпке енгізу жолдары зерттелген.

S.D.Fazylov, M.A.Abdykalykov, O.A.Nurkenov, M.G.Meyramov, A.B.Tateyeva,  
Zh.S.Akhmetkarimova, Zh.B.Satpaeva, A.E.Arinova, N.Zh.Rakhimzhanova

### **Technology integrated use of coal products as a rational way to increase the economic efficiency of coal enterprises**

The questions of efficiency of Kazakh coal, the problem of restructuring the energy balance of the country in the direction of saving oil is review in this article. Near and far abroad technology production of liquid products from coal is submitting. The problems of effective utilization of fine coal waste industry, processing of vast reserves of solid fuels into useful products. The presents the prospects and problems of complex use of coal products, the development and introduction of new advanced technologies to process them.

#### **References**

- 1 The concept of development of the coal industry of the Republic of Kazakhstan for the period up to 2020. Developed based on the protocol decision of the meeting of the Government of the Republic of Kazakhstan dated September, 7, 2007, No. 28, [http://adilet.zan.kz/rus/docs/P080000644\\_](http://adilet.zan.kz/rus/docs/P080000644_)

- 2 Messerle V.E., Ustimenko A.B. *KazNU Bulletin. Chemical series*, 2012, 4(68), p. 10–13.
- 3 Khorkova N.N. *Energy. Actual problems*, 1989, 2, p. 64–70.
- 4 Krichko A.A., Maloletnev S.A., Hajiyeve S.N. *Russian Chemical Journal (J. Rus. Mendeleev's Chem. Society)*, 1994, 38, 5, p. 100–104.
- 5 Kairbekov Zh.K., Aubakirov Ye.A., Emel'yanova V.S., Myltykbaeva Zh.K. *KazNU Bull. Chemical series*, 2012, 4(68), p. 3–8.
- 6 Krichko A.A. *Russian Chemical Journal (J. Rus. Mendeleev's Chem. Society)*, 1997, 8, 6, p. 16–22.
- 7 Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya. *Russian Chemical Journal (J. Rus. Mendeleev's Chem. Society)*, 2008, LII, 6, p. 44–52.
- 8 *Coke and Chemistry*, 2008, 3, p. 13–15.
- 9 Shuvalov Yu.V., Tarasov Yu.D., Nikulin A.N. *Mountain information-analytical bull.*, 2011, 8, p. 243–247.
- 10 Shuvalov Yu.V., Nikulin A.N. *Notes of Mining Institute*, St. Petersburg: SPGGI, 2007, 170, 1, p. 139–141.
- 11 Alekseenko S.V. *Sustainable Energy Technologies*, Ed. K.Hanjalic, R.Van de Krol, A.Lekic, Springer, 2008, p. 51–74.
- 12 Alekseenko S.V., Burdukov A.P., Chernova G.V., Churashev V.N. *Izvestiya RAN. Energy*, 2003, 2, p. 52–63.
- 13 Matuzov S.V. *The burning of solid fuels: Proc. of VIII All-Russian conf. with international participation*, Institute of Thermophysics S.S.Kutateladze SB RAS, November, 13–16, 2012, p. 61.1–61.5.
- 14 Dolinskiy A.A., Khalatov A.A. *Prom. Firing*, 2007, 29, 5, p. 70–79.
- 15 Hodakov G.S. *Thermal Engineering*, 2007, 1, p. 35–45.
- 16 Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Psarov S.A., Dubov D.Yu., Sokol M.Ya. *Chemistry of solid fuel*, 2007, 7, p. 30–40.
- 17 Tolymbekov M.Zh. *Science and Education in Central Kazakhstan: Proc. of Int. Scient. Conf.*, Karaganda, 2013, p. 16–21.
- 18 Fazylov S.D. *Science and Education in Central Kazakhstan: Proc. of Int. Scient. Conf.*, Karaganda, 2013, p. 31–39.
- 19 Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Ma Fengyun. *Bull. of the Karaganda University. Ser. Chemistry*, 2013, 1(69), p. 44–48.
- 20 Akkulova Z.G. *KazNU Bull. Chemical series*, 2008, 2, p. 77–86.
- 21 Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K., Zhacina A.Kh., Utegenova A.S. *Patent number 24747 RK. Method for producing sorbents for cleaning solutions from heavy metals*, Publ. 17.10.2011, Bull. No. 10.

ӘОЖ 004:372:854

Г.Т.Көкібасова<sup>1</sup>, К.С.Жұмағұлова<sup>2</sup>, С.Р.Шибаетова<sup>1</sup>, М.С.Жүнісова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

<sup>2</sup>Қарағанды облыстық дарынды балаларға арнайы мамандандырылған «Дарын» мектеп-интернаты  
(E-mail: kokibasova@mail.ru)

## Білім сапасын арттыру факторы — оқушылардың жетістігін бағалауға жаңа көзқарастар

Мақалада қазіргі уақытта білімнің тұрақты даму жолының тиімділігін анықтауда өзекті мәселеге айналып отырған оқытудың сапасын жақсарту үшін қалыптастырушы бағалау жүйесі жөніндегі түсінік қарастырылған. Оқытудың жемісін бағалау тәсілін — Блумның жүйелеу әдісі әмбебап болып табылады және ол орта және жоғары мектептерде түрлі пәндерде табысты қолданылуы мүмкін деп көрсетілген. Мысал ретінде «Дарын» мектебінде оқытылатын химия сабағында Блум таксономиясы бойынша құрылған деңгейлік тапсырмалар ұсынылып отыр, онда 12 балдық жүйемен оқушылардың білім көрсеткіштерін бағалау келтірілген. Блум таксономиясы бойынша құрылған тапсырмалар оқушының құзыреттілігін қалыптастыруға бағытталған, сондықтан деңгейлі тапсырмаларды орындау оқушының таңдауына, еркіне беріледі және оқушы қандай деңгейді орындаса да, өзінің алатын бағасын біледі. Сондықтан қазіргі өзгермелі заманда жаңашыл мұғалімнен оқушыға тек қана білім беріп қоймай, оның танымдық қабілетін арттыру, шығармашылық қырын ашу, өзінің ойын еркін жеткізе отырып, жаңадан пікір туғызуға баулу, логикалық ойын дамыту талап етіледі.

*Кілт сөздер:* химияны оқыту, бағалау, Блум таксономиясы, критериалды бағалау, деңгейіндегі тапсырмалар, рейтингтік жүйе, оқыту үшін бағалау.

Білім сапасы білім беру мекемелеріндегі маңызды көрсеткіш болып табылады. Білім кеңінен алып қарағанда оқыту, тәрбие, дамытуды қарастырады, сондықтан оқыту сапасын бағалау — білім берудің сапасын бағалаудың маңызды құраушысы. Білім сапасын арттыру қоғамдық дамудың стратегиялық факторы ретінде қарастырылады. Білім сапасы білім беру жүйесінің интегралды сипаттамасы болып табылады, ол нормативті талаптар, әлеуметтік және жеке күтілетін нәтижеге жететін білімнің сәйкес дәрежесіне әсері бар құрылымды компоненттерінен тұрады:

- білім жүйесіндегі қызмет ету бағыты мен ресурстарының сапасы;
- білім үрдісін ұйымдастыру;
- білім жүйесі жетістіктерінің нәтижесі.

Білім сапасын бағалауда оқытудың әр кезеңінде оқушылардың жеке жетістіктерінің диагностикалау нысаны ретінде мына мәселелер қарастырылады: білім алу кезіндегі жетістіктері, түйінді құзыреттіліктері, әлеуметтік дағдылары, жеке даму деңгейі мен мектеп бітіруші түлектің социумы.

Бүгінгі күні білім беру жүйесіндегі бағалаудың жеткіліксіз жағы — ол білім, білік, дағдыны қалыптастыру өлшеуішіне ғана негізделгендігі. Педагог-практиктер оқушының жеке дара жетістікке жетудегі оқытудың жеке-бағытталған моделі мен бағалау жүйесінің арасындағы алшақтықты жақсы түсінеді.

Құзыреттілікке бағытталған білім парадигмасының одан әрі дамуы бағалаудың басқа түрлі баламалы әдістерін қолдануды талап етеді. Мысал ретінде «Назарбаев зияткерлік мектептері» АҚ критериалды бағалау технологиясы қолданылатынын атап өтуге болады.

Білім сапасын өлшеудің қазіргі уақытта критерийлері, көрсеткіштері, параметрлері толық қарастырылмағандығын ескеру керек. Бұл бағалаудың ескі әдістемелік қағидаттарынан тұратын көзқарастан туындайтынын атап өтуге болады. Яғни білім деңгейін бағалау кезінде түрлі факт, көрсеткіштер мен мәліметтерді қолдануда механикалық тұрғыда өңдеуде қиындық туғызатындығымен түсіндіріледі. Сондықтан барлық деңгейде бағалау жеңілдетілген схема бойынша жүргізіледі.

PISA халықаралық зерттеу нәтижелері оқушы жетістігін бағалауды ғана емес, білім берудің көптеген жақтарын өзгертуді қажет ететінін атап өтті. Мектеп өмірінде оқушының білім деңгейін бағалау кезінде туындайтын проблемаларды шеше алатынын алға тартады [1].

Заманауи мектептердің білім беру процесіндегі жеке дамуы — оқушылардың өзіндік дамуы мен өзіндік тануына деген бағдары білім жетістіктерін бағалаудың жаңа талаптарын қарастырады, ол мына мәселелермен байланысты:

- оқушылардың білім деңгейін бағалау үшін бақылау тексерістерінде білім материалдарын жаттап алып тапсырудан бас тарту, олардың құзыреттілікке бағытталған білім деңгейін бағалайтындай оқушылардың шығармашылық қабілеттерін ашатын көпөлшемді интегралды бағалауға көшу;
- оқушыны бағалауды олардың абсолютті, тіркелетін бағалары емес, балалардың білім алуға кешегі және бүгінгі жеке жетістіктері мен қабілеттерін салыстыра отырып бағалайтын көрсеткіштерін бағалауға бағыттау;
- бағалау жүйесіне өзгеріс енгізу: жұмыс түрлеріне байланысты бағалау дифференциациясы, өзіндік және өзара, шындыққа жанасатын бағалау түрі, оқушылар үшін бағалау критерийлерінің ашықтығы.

Оқушылардың *жетістіктерінің объективті бағалау деңгейі* мына реттілікті қарастырады:

- оқушылардың оқу қызметі нәтижесіндегі жеткен жетістіктері жөнінде объективті ақпарат алу және білім стандартының талаптарына сәйкес дәрежесі;
- мұғалім қызметінің тиімді және тиімсіз процесі;
- оқу үдерісін жүзеге асыру мақсатында оқушылардың жетістік деңгейін жоғарылату немесе төмендету себептерін анықтау.

Соңғы онжылдықта білім мақсатының мәнін анықтауда жеке-бағытталған тәсіл қолданылып келеді. Бұл тәсілді қолданудағы білімнің негізгі мақсаты қоғамда рухани мәдениеті жан-жақты дамыған жеке тұлға қалыптастыруға негізделген.

Оқытудың сапасын жақсарту үшін қалыптастырушы бағалау жүйесі жөніндегі түсінік қазіргі уақытта білімнің тұрақты даму жолының тиімділігін анықтауда өзекті мәселеге айналып отыр. 2012–2016 жылдарға арналған оқушылардың функционалды сауаттылығын дамыту бойынша Ұлттық жоспарды жүзеге асыру әрекеті төмендегі факторларды қарастырады:

- жаңа білімдік нәтижелер негізінде жетістіктерді қамтамасыз ететін педагогтардың дайындығы мен біліктілігі;
- білім алуға оқыту нәтижесін бағалау кезіндегі құралдардың түсініксіздігі.

Мектептің әр кезеңінде мұғалімнің бағалау функциясын жүзеге асыру тиімділігін қарастыратын сұрақты іздестіру бірінші орынға қойылады, осыдан жаңа типті мұғалім функциясы қалыптасады:

1. Қойылған мақсатқа сәйкес жетістікке жету үшін оқушы әрекетін ынталандыру, жұмыс барысында балаларға қолдау көрсетіп отыруды қамтамасыз ету, әр оқушы үшін жетістік жағдаятын жасау, жалпы оң эмоциялық орта қамтамасыз ету.

2. Алынған нәтижелерге оқушылармен бірге сараптама жасау.

3. Жаңа құрылымды мектептерде мұғалім оқушының тек жеке дара даму жолын дамытуға жағдай жасап қана қоймай, сонымен бірге бұл үдерісті жүзеге асыруда барлық оқушыларды ойлауға қабілетті субъект ретінде, өмірде өз орнын таба алатындай деңгейге жетуге үйрету керек.

Республика көлемінде шығармашыл ұстаздарға білім берудегі жүйелі бағалау құралы ретінде Блум таксономиясы кеңінен белгілі. Блум таксономиясы оқыту нәтижесін анықтайтын құрылымды ұсынады. Таксономия алдыңғы оқытылған білімге сүйене отырып, түсінудің неғұрлым күрделі деңгейін қарастырады. Оқытуды бағалау үшін жоо мен мектеп оқытушылары Блум таксономиясын белсенді түрде қолданады. Таксономияға деген қазіргі заман көзқарас ретінде, яғни белгілі бір объектінің ағаш пен оның тамырларына ұқсас көпсалалы құрылымы бар классификациясы ретінде, қарастыруға болады. Бұл құрылымының жоғарғы бөлігін біріктіретін біртекті классификациясы —

тамырлы таксон — барлық таксономияға қатысы бар бөлігі орналасады. Тамырдан төменгі таксондар жалпы классификация бөлігін құрастыратын ерекше құрылымды классификациядан тұрады. Заманауи биологиялық классификациялар мысал ретінде жеке ағзаларды (индивид) қарастыратын иерархиялық жүйені зерттейді, оның шыңы — бір көлемді таксон; иерархияның әр деңгейі мен шыңның аралығында жоғарыда тұрған бір таксонға бағынатын жеке таксондардан тұрады. Таксономияның орнықты проблемаларының бірі ретінде таксон болмысы әдісін анықтаудан тұрады. «Таксономия» мен «жүйелеу» терминдері көп жағдайда синоним ретінде айтылады, ал шындығында таксономия жүйелеудің бір бөлігі болып табылады [2].

Педагогикалық ғылымда түрлі таксономиялық модельдер қарастырылады. Бұл білім таксономиясы (білім құрылымы), оқыту мақсаттары, оқу материалының мазмұнды элементтері, оқу материалын меңгеру деңгейі (В.С.Аванесов, Б.Блум, В.П.Беспалько, П.С.Ильюшин, В.Г.Королева, В.Н.Максимова, М.Н.Скаткин, В.П.Симонов, В.М.Соколов т.б.). Барлық авторлар практикалық тұрғыда оқу материалын меңгерудің ұқсас деңгейлерін қарастырады, әсіресе ол алғашқы үш деңгейде жақсы байқалады: *білу*, *түсіну*, *қолдану* (1-кесте). Бір-бірінен ажыратуға болатындай түсінік — ол түрлі сөздік түсінік [3].

1 - к е с т е

## Оқу материалын меңгеру деңгейі

| Б.Блум   | В.П.Симонов              | В.П.Беспалько                         | В.Н.Максимова | М.Н.Скаткин              | О.Е.Лебедев              | В.И.Тесленко  |
|----------|--------------------------|---------------------------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|---------------|
| Білу     | Ажырату                  | Үйренушілік (тану)                    | Тану          | Түсінікті жаңғырту       | Ақпараттылық             | Ақпаратты     |
| Түсіну   | Есте сақтау              | Алгоритмділік (типтік есептер) шығару | Есте сақтау   | Түсінікті тану           | Функционалдық сауаттылық | Репродуктивті |
| Қолдану  | Түсіну                   | Эвристикалық (әрекет таңдауы)         | Түсіну        | Түсінікті қолдану        | Сауаттылық               | Базалық       |
| Талдау   | Қарапайым икем мен дағды | Шығармашылық (әрекет ізденімі)        | Қолдану       | Түсінік жүйесін жаңғырту | Құзыреттілік             | Тереңдетілген |
| Жинақтау | Өту                      |                                       |               | Түсінік жүйесін қолдану  |                          | Шығармашылық  |
| Бағалау  |                          |                                       |               |                          |                          |               |

Педагогикалық әдебиеттерде түрлі формадағы оқыту критерийлерін сипаттайтын және танымдық қызметті анықтайтын оқу материалдарының деңгейін меңгеру жүргізіледі. Пән мұғалімдері көбіне Б.Блум мен В.П.Беспалько деңгейлерін қолданады.

Оқытудың жемісін бағалау тәсіліне Блумның жүйелеу әдісі әмбебап болып табылады. 2-кестеде ол бойынша оқытушы мен оқушының іс-әрекетінің үлгілері көрсетілген. Ол орта және жоғары мектептерде түрлі пәндерде табысты қолданылуы мүмкін.

2 - к е с т е

## Блум таксономиясы бойынша оқытушы мен оқушының іс-әрекетінің үлгілері

| Тапсырмалар құрылымының компоненттері | Анықтамасы мағынасы                                                | Оқушының іс-әрекеті                                                                               | Оқытушының іс-әрекеті                                                                     | Тапсырмаларды құрастыруға арналған етістіктер                                                                                                                                |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                     | 2                                                                  | 3                                                                                                 | 4                                                                                         | 5                                                                                                                                                                            |
| Танысу                                | Ақпараттардың нақты элементтерінің орналасуын анықтау немесе өңдеу | Жауап береді<br>Қабыл алады<br>Есте сақтайды<br>Танысады<br>Баяндайды<br>Сипаттайды<br>Суреттейді | Басқарады<br>Жүргізеді<br>Бағыттайды<br>Баяндайды<br>Хабарлайды<br>Көрсетеді<br>Тексереді | Хабарлама жасау, түгендеп шығу, сипаттау, бастау, не екенін, қайда екенін және т.б. бекіту, тұжырымдама жасау, тану, есте сақтау, деректерді баяндап айту, қайталау, анықтау |

| 1        | 2                                                                                               | 3                                                                                                                    | 4                                                                                                           | 5                                                                                                                                                                                                  |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Түсіну   | Баяндалған мәліметтің мағынасын меңгеру                                                         | Түсіндіреді<br>Талқылайды<br>Өзінше түсіндіреді<br>Дәлелдейді<br>Ашады<br>Теңестіреді                                | Дәлелдейді<br>Тыңдайды<br>Сұрайды<br>Салыстырады<br>Салыстырып қарайды<br>Жауап алады<br>Тексереді          | Өзгертіңіз, айналдырыңыз, қайта құрастырыңыз, суреттеніз, түсіндіріңіз, үлгісін жасаңыз, түсіндіріңіз, жинақтаңыз, біріктіріп байланыстыру, мәлімдеңіз, қорытынды, тұжырым, негізгі ойды баяндаңыз |
| Қолдану  | Ережені, тұжырымдаманы, қағидалары, теорияны, жаңа жағдайдағы пікірлерді қолдану, «тасымалдау»  | Жаңа мәселелерді шешеді<br>Дәлелдейді<br>Іріктейді<br>Ұйымдастырады<br>Бастамашылық етеді<br>Өндіреді<br>Құрастырады | Көрсетеді<br>Ұйымдастырады<br>Көмегін тигізеді<br>Қолдау көрсетеді<br>Бақылайды<br>Сын айтады<br>Талқылайды | Қолданыңыз, тәжірибеде байқап көріңіз, пайдаланыңыз, қолданып көріңіз, шешіңіз, дәлелдеңіз, көрсетіңіз, нақты мысалдармен көрсетіңіз, істеген жұмысыңыз жайында есептеме беріңіз                   |
| Талдау   | Мәліметтерді құрам бөлігіне бөліп, өзара байланысын анықтау                                     | Талқылайды<br>Ашады<br>Атап өтеді<br>Талдайды<br>Бөліктерге бөледі<br>Сыни тұрғыда анықтайды                         | Зерттейді<br>Басқарады<br>Ынталандырады<br>Бақылайды<br>Ресурстар қарамағына береді                         | Талдау жасаңыз, бөліктерге бөліңіз, іздеңіз, табыңыз, анықтаңыз, ажыратыңыз, тексеріңіз, салыстырыңыз, жіктеңіз, теріске шығарыңыз                                                                 |
| Жинақтау | Әр түрлі пікірлерден жаңа не бірегей нәтиже мен жоспар құрастыру                                | Талқылайды<br>Жинақтайды<br>Байланыстырады<br>Салыстырып қарайды<br>Түйіндейді<br>Жалпы санын шығарады               | Кері байланысты (рефлексияны) ұйымдастырады<br>Ұлғайтады<br>Бағалайды<br>Ойды дамытады<br>Пікірлеседі       | Құрастырыңыз, ойлап табыңыз, болжаңыз, ұйымдастырыңыз, дайындаңыз, өзгертіңіз, елестетіңіз, жақсартыңыз, ұсыныңыз                                                                                  |
| Бағалау  | Анықталған белгіге немесе стандартқа сай негізделген мәліметтің немесе пікірдің маңызын бағалау | Талдайды, бағалайды<br>Талқыға салады, күмәнданады<br>Қалыптастырады, құрастырады<br>Өз пікірін айтады               | Қабылдайды, рұқсат етеді, келіседі, мақұлдайды<br>Белгілерді анықтайды<br>Үндестіреді, үйлестіреді          | Пікір келтіріңіз, қорытындыға келіңіз, іріктеп алыңыз, таңдап алыңыз, талқыға салыңыз, тексеріңіз, дәлел келтіріңіз, ұсыныс келтіріңіз, анықтаңыз, дәлелдеңіз, көндіріңіз                          |

Блум таксономиясы бойынша білім беру туралы айтқанда, оқыту — бұл үдеріс, сондықтан да оқушыларды оқытқанда және бағалағанда мұны ескерген жөн және де мұғалім оқушылардың ойлау үдерістерін алға жылжытып жоғары деңгей, ол бағалау мен синтездеу деңгейіне дейін жеткізу керек деп санайды. Ойлау үдерістерін қамтығандықтан, оны «ойлау» аумағын әдетте когнитивті (танымдық) аясы деп те атайды.

Блумның жүйелеу теориясында басқа да теориялар сияқты мықты және әлсіз тұстары да бар. Негізгі оның артықшылығы, ол тәжірибе түрі үшін оқушының ойлау қабілетіне қарай құрастырылғанын және қол жетімді болатынын атап өткен жөн. Блум таксономиясындағы әр түрлі деңгейлерге қатысты сұрақтарды құрастырып қолданатын мұғалімдер оқушыларының ойлау қабілетінің жоғары деңгейін қалыптастыру тапсырмасын орындайтындығына сенімді [4].

Оқытуды, оқытуда қолданылатын әдіс-тәсілдерді жақсарту мүмкіндіктерін және осы мүмкіндіктерді іске асыру түрлерін анықтауға бағытталған бағалау қалыптастырушы немесе оқу үшін бағалау (ОҰБ) деп аталады. Бұл бағалау біраз қиындықтар туғызады, сол себепті оқу сапасын тест материалын қолдану арқылы өлшейтін қазіргі замандағы көп өлшемді үлгілері жасалып жатыр. Қазіргі кезде үш өлшемді үлгі белгілі: мазмұны + өлшеу шеберлігі + әрекеттің жоспарланатын деңгейі. Бұл жерде мазмұны деп сәйкестендірілген білім деңгейі білім беру стандартына сәйкес болуын қарастырады.

«Дарын» мектебінде оқушының пәндік жетістіктері оқу тапсырмасы мен тапсырмалардың барлық түрі үшін рейтингтік (100 %) және балдық (12 б.) жүйе арқылы бағаланып, іске асырылады (3, 4-кестелер). Оқушының білімін бағалау балдық-рейтингтік нәтижелерінің есебімен 12-балдық бағалау арқылы іске асырылады.

3 - кесте

**Оқушылардың оқу жетістіктерін дәстүрлі бағалау шәкілінен балдық-рейтингтік әріптік бағалау жүйесіне ауыстыру көрсеткіші**

| Жетістік деңгейі           | Блум таксономиясы | %-тік мөлшері | Балдың сандық эквиваленті | Дәстүрлі жүйе бойынша бағалау |
|----------------------------|-------------------|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| <b>С</b><br>(шығармашылық) | Шығару            | 95–100        | 12                        | Өте жақсы                     |
|                            | Бағалау           | 90–94         | 11                        |                               |
| <b>В</b><br>(дамытушы)     | Сараптама         | 83–89         | 10                        | Жақсы                         |
|                            |                   | 75–82         | 9                         |                               |
| <b>А</b><br>(негізгі)      | Қолдану           | 65–74         | 8                         | Қанағаттанарлық               |
|                            | Ұғыну еске түсіру | 60–64         | 7                         |                               |
| Қанағаттандырылғысыз       |                   | 0–59          | 0–6                       | Қанағаттандырылғысыз          |

4 - кесте

**Оқушының вариативті бөлігіндегі жетістіктерін бағалау**

|                | Деңгейлері | Белгілері | Оқушының іс-әрекетінің көрсеткіштері                           | Білім нәтижесі                                                                                                                        | Балы      |
|----------------|------------|-----------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1              | Білу       | А         | Таңдайды, қабылдайды, еске сақтайды, ойлайды                   | Берілген жаңа түсінікті ұғыну, еске ұстау, бұрынғы білімді еске түсіреді                                                              | 2         |
| 2              | Түсіну     |           | Түсіндіреді, айтады, көрсетеді, жазады                         | Жаңа материалда берілетін білімді түсіну, өзінше түсіндіру немесе бол-жам жасауы                                                      | 3         |
| 3              | Қолдану    | В         | Бұрынғы білім негізін пайдалана отырып, жаңа проблеманы шешеді | Жаңа білімді тәжірибеде, яғни нақты жаңа жағдайда, пайдалану                                                                          | 3         |
| 4              | Талдау     | С         | Ойланады, салыстырады, табады, талқылайды, ашады, ізденеді     | Алған білімді жіктеу, саралау, ең негізгі түйінді мәнін бөліп ала білу. Яғни бүтінді бөліктерге жіктеу арасындағы байланысты айқындау | 1         |
| 5              | Жинақтау   |           | Ойлап табады, құрастырады, шығарады, байланыстырады            | Жеке бөлшектерден, дара ұғымдардан тұтас жасау (жалқыдан жалқыға)                                                                     | 1         |
| 6              | Бағалау    | Д         | Бағалайды, талқылайды, өз талабын айтады                       | Жаңа ұғым, жаңа материалдың құндылығын, керектігін анықтау                                                                            | 2         |
| <b>Барлығы</b> |            |           |                                                                |                                                                                                                                       | <b>12</b> |

Блум таксономиясы бойынша құрылған тапсырмалар оқушының құзыреттілігін қалыптастыруға бағытталған, сондықтан деңгейлі тапсырмаларды орындау оқушының таңдауына, еркіне беріледі және оқушы, қандай деңгейді орындаса да, өзінің алатын бағасын біледі. Блум таксономиясы бойынша құрылған тапсырмалар А (базалық) — оған білу, түсіну, қолдану деңгейіндегі тапсырмалары, В (дамытушы) — талдау және С (шығармашылық) — жинақтау, бағалау деңгейіндегі тапсырмалары қарастырылады. Сондықтан қазіргі өзгермелі заманда жаңашыл мұғалімнен оқушыға тек қана білім беріп қоймай, оның танымдық қабілетін арттыру, шығармашылық қырын ашу, өзінің ойын еркін жеткізе отырып, жаңадан пікір туғызуға баулу, логикалық ойын дамыту талап етіледі.

«Дарын» мектебінде оқытылатын химия сабағында Блум таксономиясы бойынша құрылған тапсырмалар мысалдарын келтірейік.

**Блум таксономиясы бойынша құрылған деңгейлік тапсырмаларды орындау нұсқауы**

Тақырыптық тест тапсырмалары үш блоктан тұрады:

**А блогы (базалық деңгей)** бір ғана жауапты көрсететін нұсқаудан тұрады.

Бағалауы 7–8 балл, «3» деген бағаға сәйкес келеді.

**7–8 балл қойылады:**

- толық жауап берілсе де, мағыналы қателіктерінің болуы;
- жауап толық емес, бір-бірімен байланыссыз болған жағдайда;
- тапсырма жартылай орындалса да, логикалық түсінігінде қателердің болмай, тек есептеуде ғана мағыналы қателіктердің болуы.

**В блогы (дамытушылық деңгей)** химиялық теңдеулер мен есептерді шығарудан тұрады.

Бағалауы 9–10 балл, «4» деген бағаға сәйкес келеді.

**9–10 балл қойылады:**

- жауаптың толық болуы және оқытылған теориялық мәліметтерге сәйкес дұрыс тұжырымдалуы;
- материал логикалық тұрғыда көзқарасы берілсе де, аз-кем қателіктер болған жағдайда.

**С блогы (шығармашылық деңгей)** ашық жауап талап етіледі, логикалық ойлап, өзінің жауабын дәлелдеуден тұрады.

Бағалауы 11–12 балл, «5» деген бағаға сәйкес келеді.

**11–12 балл қойылады:**

- өтілген тақырыптарға сәйкес жауаптың толық және дұрыс болуы;
- материал арнайы бір жүйелілікпен логикалық тұрғыда қарастырылған жағдайда;
- жауап әдеби тілде өзіндік ойлауы арқылы берілуі, қарапайым қателіктер болған жағдайда.

**1-Блум таксономиясының деңгейлік тапсырмалары (1-БТДТ)  
«9-сынып курсына кіріспе» тақырыбы бойынша тест тапсырмалары**

| Деңгейлер       | Дескрипторлар                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Балл саны |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1               | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 3         |
| Базалық (А)     | <b>Дескрипторлар:</b><br>– периодтық жүйесіндегі атом құрылысы арқылы химиялық элементті анықтау;<br>– тотығу-тотықсыздану теңдеулерін құрастыра білу;<br>– периодтық жүйеге сүйене отырып, қасиеттерінің өзгеруін қарастыру                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 7–8       |
|                 | <b>Тапсырмалар:</b><br><b>А-1.</b> +17)2)8)7 атом құрылысы схемасын көрсететін химиялық элемент. Оның периодтық жүйедегі орны:<br>1) 2-период, III топтың негізгі топшасы;<br>2) 2-период, VII топтың негізгі топшасы;<br>3) 3-период, V топтың негізгі топшасы;<br>4) 3-период, VII топтың негізгі топшасы.<br><b>А-2.</b> $N^{-3} \rightarrow N^{+2}$ айналымы қайсы химиялық теңдеуге сәйкес келеді:<br>1) $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ 3) $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$<br>2) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 4) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$<br><b>А-3.</b> Келесі тұжырымдар дұрыс айтылған ба?<br>А. Топта реттік номердің артуымен элементтің атом радиусы артады.<br>Б. Топта реттік номердің артуымен атом радиусы кішірейеді.<br>1) А жауабы ғана дұрыс    3) Б жауабы ғана дұрыс<br>2) Екі пікір де дұрыс    4) Екі пікір де дұрыс емес |           |
| Дамытушылық (В) | <b>Дескрипторлар:</b><br>– атом мен сыртқы энергетикалық деңгейдегі сәйкестікті анықтау;<br>– химиялық реакция теңдеуін жазу                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 9–10      |
|                 | <b>Тапсырмалар:</b><br><b>В-1.</b> Атом мен сыртқы энергетикалық деңгейдің сәйкестігін анықтандар:<br>Бөлшек:                      Электрон таралуы:<br>А) Р                              1) ... $4s^2 5) \dots 4s^2 4p^2$<br>Б) F                              2) ... $5s^1 6) \dots 2s^2 2p^5$<br>В) Ag                            3) ... $3s^2 3p^6$<br>Г) Rb                            4) ... $3s^2 3p^3$<br><b>В-2.</b> Кальций гидроксиді ерітіндісімен әрекеттеседі:<br>1) Күкірт қышқылы                      4) Мыс<br>2) Көміртегі (IV) оксиді                    5) Натрий хлориді<br>3) Натрий карбонаты                      6) Кальций оксиді                                                                                                                                                                      |           |

| 1                 | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3     |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Шығар-машылық (С) | <b>Дескрипторлар:</b><br>– генетикалық байланысты орындау;<br>– ион алмасу реакция теңдеуін жаза білу;<br>– есеп шығару                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 11–12 |
|                   | <b>Тапсырмалар:</b><br><b>С-1.</b> Мына айналым арқылы толық молекулалық теңдеу жазыңдар. 3-ші теңдеудің ион алмасу теңдеуін жазыңдар.<br>$\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4$<br>Массасы 250 г 16 %-ті мыс (II) сульфаты ерітіндісіне массасы 20 г 50 %-ті натрий гидроксиді ерітіндісі қосылды. Анықтаңдар:<br>а) Түзілген тұнба массасын;<br>б) Ерітіндідегі түзілген тұздың массасын;<br>в) Ерітіндідегі түзілген тұз ерітіндісінің массалық үлесін;<br>г) Артық мөлшерде қалған реагент массасын;<br>д) Артық мөлшерде қалған реагент массалық үлесін |       |

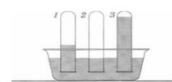
## 2-БТДТ. «Электролиттік диссоциациялану. Қорытынды» тақырыбы бойынша тест тапсырмалары

| Денгейлер       | Дескрипторлар                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Балл саны |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1               | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3         |
| Базалық (А)     | <b>Дескрипторлар:</b><br>– теориялық мәліметтерге жауап бере алу;<br>– ЭД теориясын атап, оларға мысал ретінде сипаттама бере алады;<br>– Индикаторлар түсін анықтай алады;<br>– ЭД теориясының 3 типін түсіндіре алу;<br>– Не себепті газ, тұнба немесе аз диссоциацияланатын судың түзілуін дәлелдей алу;<br>– ерігішті кесте арқылы тұнбағы газ және су түзілу қасиетін көрсете алу;<br>– өзіне қажетті мәліметтерді берілген ақпараттардан бөліп алып, өз ойын қорытындылай алу                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 7–8       |
|                 | <b>Тапсырмалар:</b><br><b>А-1.</b> 1. Күшті электролиттерді ата: $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HCl}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{Ba(OH)}_2$ .<br>2. Индикатордың түрлерін ата.<br>3. $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ — иондарының арасындағы тартылыс күшін ата.<br>4. Тұздар, негіздер, қышқылдар, ерігенде не балқығанда неге ыдырайды?<br>5. Э.Д.Т-негізгі қағидалары қандай?<br><b>А-2.</b> Электролиттік диссоциация теориясының үш типін қарастырыңыздар:<br>1) Газ бөліну реакциясы<br>2) Тұнба түзе жүретін реакция<br>3) Бейтараптану реакциясы<br><b>А-3.</b> Ерігіштік кестені пайдаланып, берілген ерітінділер арқылы түскен тұнбаны анықтаңыздар, оның түрі қандай?<br>Реакцияны аяқтау.<br>1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{BaSO}_4$ 2) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>3) $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ 4) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$<br>5) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(NO}_3)_2 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{BaSO}_4$ 6) $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe(OH)}_2$ |           |
| Дамытушылық (В) | <b>Дескрипторлар:</b><br>– Бекетов қатары бойынша өз ойын ортаға салып, талқылай алады;<br>– Кесте бойынша алған теориялық білімін қолдана отырып, талдау жасай алу;<br>– Металдардың қасиетіне сәйкес жіктей алу;<br>– Алған теориялық білімін практикада қолдана алу, талқыға сала алу;<br>– Өз ойын толық жеткізе отырып, қорытындылай алу                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 9–10      |
|                 | <b>Тапсырмалар:</b><br><b>В-1.</b> Бекетовтің қатары бойынша элементтердің электролиттік диссоциацияға ұшыраған кезде сутекті ығыстыру қасиеті, металдардың активтілік қатарын ескеру. Сол кеспе қағаздардан металдарды активтілігі бойынша құрастырыңыздар. Сутекті ығыстырып шығара алмайтын металдарды ескеріп, талдау жасаңыздар.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |           |

| 1                | 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 3     |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|                  | <b>В-2.</b> Төменде берілген реакция теңдеулерін жазып, олардың жүру жағдайлары жөнінде сипаттама беріңіздер:<br>1) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$<br>2) $2\text{KOH} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{KNO}_3$<br>3) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{CO}_2; \text{H}_2\text{O})$ |       |
| Шығармашылық (С) | <b>Дескрипторлар:</b><br>– берілген шығармашылық сипаттағы тапсырмалар арқылы талқылай алу;<br>– өзінің баламалы пікірін айта алу;<br>– күмән келтіре алады, өз ойын толық жеткізе алу                                                                                                                                                                                                                                                                  | 11–12 |
|                  | <b>Тапсырмалар:</b><br><b>С-1.</b> «Сарыағаш» минералды суы құйылған ыдыста $\text{Na}^+$ ; $\text{K}^+$ катиондары, $\text{H}_2\text{CO}_3^-$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{F}^-$ аниондары берілген. Осы минералды суда түзілуі мүмкін болатын тұздардың формуласын жаз. Оқушылар өздері тақтаға тұздардың формулаларын құрайды                                                                                                                       |       |

## 3-БГДТ. «Азот және фосфор» тақырыбы бойынша тест тапсырмалары

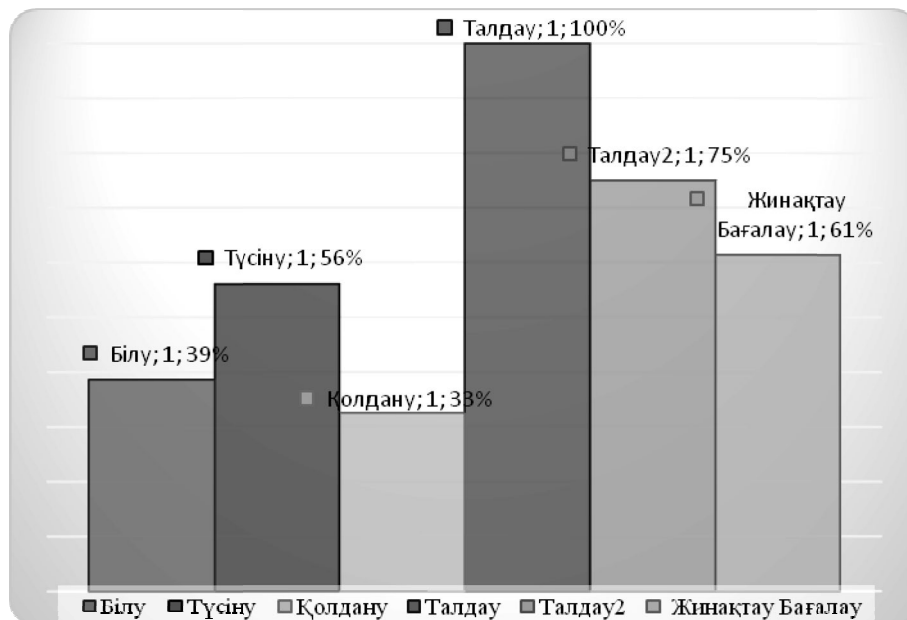
| Деңгейлер        | Дескрипторлар                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Балл саны |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Базалық (А)      | <b>Дескрипторлар:</b><br>– азот пен фосфордың атом құрылысын анықтау;<br>– элементтердің химиялық байланыс типі мен тотығу дәрежесін анықтау<br><b>Тапсырмалар:</b><br><b>А-1.</b> Азот пен фосфор атомдары:<br>1) сыртқы электрон саны бірдей;<br>2) атомдағы электрон саны бірдей;<br>3) тотығу дәрежелері әр түрлі;<br>4) электрон қабаттарының саны бірдей.<br><b>А-2.</b> Заттың тотығу дәрежесі +5 және –2 болатын ковалентті полярлы байланыс:<br>1) $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 3) $\text{PH}_3$ ; 4) $\text{P}_2\text{O}_3$ .<br><b>А-3.</b> Фосфор атомында электрондардың жалпы саны және электрон қабаттарының саны сәйкес келеді:<br>1) 31 және 3; 2) 15 және 5; 3) 15 және 3; 4) 31 және 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 7–8       |
| Дамытушылық (В)  | <b>Дескрипторлар:</b><br>– химиялық қасиеттерін сипаттайтын мәліметтерді колдана алу;<br>– азот қышқылының қасиеттерін білу<br><b>Тапсырмалар:</b><br><b>В-1.</b> Сұйықтық ақшыл-сары түсті, өткір иісті, барлық металдармен дерлік реакцияға түседі, оның формуласы:<br>1) $\text{HCl}$ ; 2) $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3) $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 4) $\text{HNO}_3$ .<br>Сұйытылған азот қышқылы бөлме температурасында мына заттардың әрқайсысымен әрекеттесетін қатар:<br>1) $\text{Cu}$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{HCl}$ ;<br>2) $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , $\text{FeCl}_2$ , $\text{ZnSO}_4$ ;<br>3) $\text{CuSO}_4$ , $\text{Al}$ , $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;<br>4) $\text{Be}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .<br><b>В-2.</b> Азот қышқылы жөнінде келесі тұжырымның қайсысы дұрыс:<br>А. Азот қышқылы — күшті тотықтырғыш.<br>Б. Металдармен азот қышқылы әрекеттескенде сутегі бөлінеді:<br>1) А тұжырымы дұрыс    2) Б тұжырымы дұрыс<br>3) Екі жауап та дұрыс    4) Екі жауап та дұрыс емес | 9–10      |
| Шығармашылық (С) | <b>Дескрипторлар:</b><br>– логикалық тұжырым жасау;<br>– дәлелді жауап беру<br><b>Тапсырмалар:</b><br><b>С-1.</b> Үш цилиндр газдармен толтырылған: азот, күкіртсутек, күкірт (IV) оксиді — оларды суы бар кристаллизаторға батырылды. Қандай газ әр цилиндрда болды? Дәлелді жауап беріңдер                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 11–12     |



Осы тапсырмаларды орындағаннан кейін әр тоқсан сайын оқушылардың білім көрсеткіштері сараланып, қандай деңгейдегі тапсырманы орындау кезінде төмен көрсеткіш көрсеткені анықталады, сөйтіп, оқушымен жеке жұмыс жүргізіледі (5-кесте).

5 - кесте

Блум таксономиясы бойынша оқушылардың білім сапасы



Сабақтарда жоғары деңгейде ойлау қабілетін қалыптастыруды қамтамасыз ету үшін, мұғалімге келесі тәжірибелік ұсыныстарды қолданған жөн: оқушыға қандай ойлау қабілетінің керек екенін түсіністікпен қамтамасыз ету қажет, оны сұрақ қоюға үйрету, құбылыстың пайда болу себебін түсіндіру, дәлелдеуге үйрету, өзінің іс-әрекетінің нәтижесін бағалауды үйрету. Оқушыға тек қана білім беріп қоймай, оның ойын дамыту, шығармашылық мүмкіндік беру, жаңадан пікір туғызу және оның құрылысында логикалық байланыстың болуын және де бірнеше сабақтарға алдын ала ойланған және мұқият дайындалу жаңа заманғы көзқарасты мұғалімінен талап етіледі.

#### Әдебиеттер тізімі

- 1 Послание Главы государства народу Казахстана от 14 декабря 2012 года «Стратегия «Казахстан–2050»: новый политический курс состоявшегося государства» // Индустриальная Караганда. — 2012. — № 5. — С. 3.
- 2 Государственная программа развития образования Республики Казахстан на 2011–2020 годы // [ЭР]. Режим доступа: [http://www.edu.gov.kz/sites/default/files/2011-2020\\_zhzh\\_memba-darlama\\_0.pdf](http://www.edu.gov.kz/sites/default/files/2011-2020_zhzh_memba-darlama_0.pdf)
- 3 Шамова Т.И., Белова С.Н., Ильина И.В. Современные средства оценивания результатов обучения в школе. — М., 2007. — 103 с.
- 4 Шакиров Р.Х., Буркитова А.А., Дудкина О.И. Оценивание учебных достижений учащихся. — Алматы, 2012. — 86 с.

Г.Т.Кокибасова, К.С.Жумагулова, С.Р.Шибаета, М.С.Жунусова

#### Новые подходы в оценивании достижений обучающихся как фактор повышения качества обучения

Статья посвящена формативному оцениванию, определяющему приемлемость пути устойчивого развития и качества образования на современном этапе. Показано, что таксономия Блума — универсальный инструмент для определения результатов обучения как для средней, так и высшей школы. В качестве примера приведены уровневые задания по химии 9 класса, составленные по таксономии Блума, которые используются на уроке химии школы «Дарын». Результаты работ учащихся оцениваются по 12-балльной системе. Данные задания направлены на формирование в учениках компетент-

ности в предмете, поэтому уровень сложности задач выбирают сами ученики, следовательно, тем самым они предполагают и уровень своих достижений. Таким образом, на данной стадии развития образования перед учителем ставятся задачи не только формирования предметных знаний, но и творческого и логического мышления, раскрытия творческого потенциала учеников, формирования способности к изложению собственных идей и взглядов.

G.T.Kokibasova, K.S.Zhumagulova, S.R.Shibaeva, M.S.Zhunisova

### **New approaches in the evaluation of achievements student as a factor of upgrading of educating**

Article is devoted a way of a sustainable development defining an acceptability and qualities of formation at the present stage –formation to estimation. It is shown that the taxonomy of Bluma is the universal tool for definition of results of training as to average, and the higher school. As an example Bluma made on taxonomy who are used at school «Daryn» results of training which are estimated on 12 ball system are resulted уровневые tasks in the chemistry. The given tasks are directed on formation at pupils of the competence in a subject, therefore level of complexity of the task is chosen by pupils, hence choosing tasks they preliminary estimate level of the achievements. Thus, at the present stage of a development of education before the teacher to be put the problem of formation not only subject knowledge, but also creative and logic thinking, disclosing of creative potential of pupils, formation of ability to a statement of own thought.

#### References

- 1 *Industrial Karaganda*, 2012, 5, p. 3.
- 2 *Government program of development of formation of Republic of Kazakhstan on 2011–2020*, [http://www.edu.gov.kz/sites/default/files/2011-2020\\_zhzh\\_memba-darlama\\_0.pdf](http://www.edu.gov.kz/sites/default/files/2011-2020_zhzh_memba-darlama_0.pdf).
- 3 Shamova T.I., Belova S.N., Ilina I.V. *Modern facilities of evaluation of results of educating are at school*, Moscow, 2007, 103 p.
- 4 Shakirov R.Kh., Burkitova A.A., Dudkina O.I. *Evaluation of educational achievements of students*, Almaty, 2012, 86 p.

---

## АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdiken, F.S.** — Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Abdygalimova, S.Sh.** — Senior Researcher, Zh.N.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.
- Abdykalykov, M.A.** — Leading Researcher, Candidate of chemical sciences, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Akhmetkarimova, Zh.S.** — Senior Researcher, doctor PhD, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Professor of Physical and Analytical Chemistry Department, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Arinova, A.E.** — Researcher, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Baikenov, M.I.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Baikenova, G.G.** — Doctor of chemical sciences, Karaganda Economic University.
- Belgibaeva, D.S.** — Lecturer, Chemistry department, Candidate of chemical sciences, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Borgekov, D.B.** — Engineer of the technological track-etched membranes laboratory of Astana branch of the Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, specialist of the engineering laboratory of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Fazylov, S.D.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Deputy Director, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Fengyun Ma** — Head of Laboratory, Professor, Doctor of chemical sciences, Xinjiang University, Urumqu, China.
- Golovanova, O.A.** — Professor of Department of Inorganic Chemistry, Doctor of chemical sciences, F.M.Dostoevsky Omsk State University, Russia.
- Havlichek, D.** — RNDR, CSc, Charles University, Czech Republic.
- Ibishev, K.S.** — Lead Researcher, Candidate of chemical sciences, Zh.N.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.
- Iminova, D.E.** — Masters student, Shakarim State University of Semey.
- Issabekova, D.S.** — Engineer, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Issayeva, A.Zh.** — Engineer, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Kabieva, S.K.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Head of Laboratory, Karaganda State Technical University.
- Karipova, G.Zh.** — Engineer, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Kasenov, R.Z.** — Leading Specialist of Laboratory of engineering specialization «Physicochemical Methods of Investigations», Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Lecturer, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Khalitova, A.I.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

- Kokibasova, G.T.** — Senior lecturer, Chair of inorganic and technical chemistry, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kudaibergenov, S.E.** — Professor, Doctor of chemical sciences, Shakarim State University of Semey.
- Kulakov, I.V.** — Chief scientific officer, Omsk State University, Russia.
- Kurmanova, A.F.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kushekhova, N.D.** — Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Makanova, N.E.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Mamraeva, K.M.** — Associate professor of Inorganic and technical chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Mashentseva, A.A.** — PhD in chemistry, Head of the technological track-etched membranes laboratory of Astana branch of the Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, chief-expert of engineering laboratory of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Meyramov, M.G.** — Candidate of chemical sciences, Head of Laboratory, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Migunova, A.A.** — Senior Lecturer, Department of Solid State Physics and Nonlinear Physics, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Muratbekova, A.A.** — Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Mussabayeva, B.Kh.** — Head of Department of Chemistry, Candidate of chemical sciences, Associated Professor, Shakarim State University of Semey.
- Mustafin, E.S.** — Head of Department of Laboratory of engineering specialization «Physicochemical Methods of Investigations», Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Niyazova, D.T.** — Junior researcher of the technological track-etched membranes laboratory of Astana branch of the Institute of Nuclear Physics of Republic of Kazakhstan, specialist of the engineering laboratory of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Nurkenov, O.A.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Head of Laboratory, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Omarov, Kh.B.** — Vice-Rector, Doctor of technical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Orazzhanova, L.K.** — Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Shakarim State University of Semey.
- Pudov, A.M.** — Leading Specialist of Laboratory of engineering specialization «Physicochemical Methods of Investigations», Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Pudov, I.M.** — Engineer of Laboratory of engineering specialization «Physicochemical Methods of Investigations», Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Docent of Laboratory, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sabitova, A.N.** — Master of chemistry, Shakarim State University of Semey.
- Sarsembaev, B.Sh.** — Senior Researcher, Candidate of chemical sciences, Karaganda Economic University.
- Satpayeva, Zh.B.** — Researcher, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Schaschanova, R.B.** — Lecturer of Inorganic and technical chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Seilkhanov, T.M.** — Head of the Laboratory, Associate professor, Candidate of chemical sciences, Sh.Ualikhanov Kokshetau State University.
- Sevostyanova, K.A.** — Master's first year, «Petrochemicals», Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shibaeva, S.R.** — Student, Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

**Takibayeva, A.T.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Karaganda State Technical University.

**Tateyeva, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

**Uali, A.S.** — Associate Professor of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

**Zakarin, S.Z.** — Associate Professor of Commodity and certification, Karaganda Economic University.

**Zhiyenbekova, A.Ye.** — Master's student, Shakarim State University of Semey.

**Zhumagulova, K.S.** — Teacher, Karaganda region special school of talented child «Daryn».

**Zhuniso,va, M.S.** — Student, Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.