

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 1(61)/2011
Серия **ХИМИЯ**

Қаңтар—ақпан—наурыз
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Январь—февраль—март
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

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

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

Зам. главного редактора М.Ж.Буркеев, д-р хим. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

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

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

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Редактор *И.Д.Рожнова*
Техн. редактор *В.В.Бутиякин*

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

Басуға 14.03.2011 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 10,63 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 569.

Подписано в печать 14.03.2011 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 10,63 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 569.

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

© Карагандинский государственный университет, 2011

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

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Пустолайкина И.А., Құрманова А.Ф., Ембергенова А.К.</i> Кванттық химия жартылайэмпирикалық әдістерімен ОН-қышқылдар қатарының протолиттік қабілеттілігін бағалау.....	4
--	---

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Приходько Т.В., Смирнова С.Ю., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.</i> Каспий теңізіндегі Қазақстан секторының суы мен түпкі қалдықтарының уытты элементтерімен ластануы туралы.....	10
<i>Ташқараев Р.А.</i> Модифицирленген никельді катализаторларда бензолды циклогексанға дейін гидрлеу реакциясының механизмін зерттеу	16

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Казанцев А.В., Ақсартова Л.М., Ақсартов М.М., Хабибулин Ш.А.</i> Карборанилқұрамды нитроалкандардың және нитрон қышқылдары тұздарының синтезі және кейбір ауысулары туралы	21
<i>Нұркенов О.А., Сатпаева Ж.Б.</i> Орто- және <i>n</i> -гидроксibenзой қышқыл гидразидтерінің гликозилизотиоцианатпен конденсациясы	27
<i>Сүйінова А.Б., Глоба Н.В., Безроднов М.А., Собин А.В., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.</i> Каспий теңізіндегі балықтардың бұлшық ет ұлпаларының құрамындағы хлорорганикалық пестицидтерді зерттеу.....	32
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т.</i> Крахмалдың гелтүзу қабілетіне натрий гуматының және поливинилспиртінің әсері	38
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Жұмағалиева Т.С., Кройтер Й.</i> Ісікке қарсы «Арглабин» препаратын тасымалдау үшін бутилцианоакрилат негізіндегі полимерлі нанобөлшектерді синтездеу.....	44
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Қажмұратова А.Т., Ван Херк А.М.</i> Құрамына капреомицин сульфаты енгізілген полиэтилцианоакрилатты нанобөлшектердің сипаттамаларын зерттеу.....	49

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Каренов Р.С.</i> Көмірдің жер асты өндірісіндегі газдандырудың жаңа инновациялық технологиясын жасау және енгізу үдерісін басқару	54
--	----

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Ембергенова А.К.</i> Оценка протолитической способности ряда ОН-кислот полуэмпирическими методами квантовой химии	4
---	---

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Приходько Т.В., Смирнова С.Ю., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.</i> О загрязнении воды и донных отложений казахстанского сектора Каспийского моря токсичными элементами	10
<i>Ташқараев Р.А.</i> Исследование механизма реакции гидрирования бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах	16

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Казанцев А.В., Ақсартова Л.М., Ақсартов М.М., Хабибулин Ш.А.</i> О синтезе и некоторых превращениях карборанилсодержащих нитроалканов и солей нитроновых кислот	21
<i>Нуркенев О.А., Сатпаева Ж.Б.</i> Конденсация гликозилизотиоцианата с гидразидами <i>o</i> - и <i>n</i> -гидроксibenзойных кислот	27
<i>Суюнова А.Б., Глоба Н.В., Безроднов М.А., Собин А.В., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.</i> Исследование мышечной ткани рыб Каспийского моря на содержание хлорорганических пестицидов.....	32
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т.</i> Влияние гумата натрия и поливинилового спирта на гелеобразование крахмала.....	38
<i>Zhaparova L.Zh., Tazhbayev Y.M., Burkeev M.Zh., Zhumagalieva T.S., Kreuter J.</i> Synthesis of polymeric nanoparticles on the basis of butyl cyanoacrylate for transport of antitumor drug preparation «Arglabin».....	44
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Қажмұратова А.Т., Ван Херк А.М.</i> Исследование характеристик полиэтилцианоакрилатных наночастиц с капреомицина сульфатом	49

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Каренов Р.С.</i> Управление процессом создания и внедрения новых инновационных технологий подземной газификации углей	54
--	----

<i>Каренов Р.С.</i> Көмір қабаттарын экологиялық қауіпсіз және экономикалық пайдалы өндіру үшін көмірді жер асты газдандырудың жай-күйі және болашағы.....	67	<i>Каренов Р.С.</i> Состояние и перспективы подземной газификации углей для экологически безопасной и экономически рентабельной разработки угольных пластов	67
<i>Омаров Х.Б.</i> Мышьякқұрамдас қалдықтар: талдау, мәселелерді шешу және келешекте тәжірибеде қолдану	78	<i>Омаров Х.Б.</i> Мышьяксодержащие отходы: анализ, решение проблем и перспективы практического использования	78
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	84	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	84

УДК 541.515

И.А.Пустолайкина, А.Ф.Курманова, А.К.Ембергенова

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

Оценка протолитической способности ряда ОН-кислот полуэмпирическими методами квантовой химии

Полуэмпирическими методами AM1 и PM3 произведена оценка протолитической способности ряда ОН-кислот. Квантово-химические расчеты выполнены в программе HyperChem 6.03. Для ряда исследованных кислот показана высокая корреляция между расчетными и экспериментальными значениями показателя кислотности рКа. Отмечена более высокая точность теоретической оценки величины рКа с помощью полуэмпирического метода PM3. В случае применения полуэмпирического метода PM3 зафиксирована хорошая сходимость расчетных значений величины рКа с экспериментальными для кислот средней силы и слабых кислот.

Ключевые слова: протолитическая способность ОН-кислот, полуэмпирические методы AM1 и PM3, HyperChem 6.03, рКа.

Кислотность химического соединения является важной характеристикой, дающей представление о физико-химических свойствах вещества. В этой связи одним из актуальных вопросов современной химии является поиск новых и совершенствование существующих методов оценки кислотности различных веществ.

Оценка кислотности химических соединений методами квантовой химии часто основывается на определении энергии депротонирования кислоты как разности полных энергий нейтральной молекулы кислоты НА и ее аниона A^- [1]. Ранее [1–3] нами было показано, что между энергией депротонирования кислот, оцененной методами квантовой химии, и экспериментально найденными значениями показателя кислотности pK_a существует прямая пропорциональная зависимость. Представлялось интересным оценить влияние используемого метода квантово-химического расчета на корреляцию между двумя этими величинами.

Согласно протонной теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури, основание — это частица, способная поделить одной из своих электронных пар с протоном и образовать с ним ковалентную связь. Кислотой по Бренстеду-Лоури является частица, способная отдавать протон, т.е. способная к депротонированию [4]. Кислотность соединений количественно оценивается константой равновесия (K) реакции переноса протона от кислоты к основанию (1), в роли которого чаще всего выступает молекула растворителя [1]:



$$K = \frac{[A^-][BH^+]}{[HA][:B]}. \quad (2)$$

В случае водных растворов оценивается константа равновесия процесса диссоциации кислоты:



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}. \quad (4)$$

Для удобства вместо константы диссоциации обычно пользуются величиной pK_a , которая служит показателем кислотности вещества, представляет собой отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты K_a и вычисляется по формуле

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (5)$$

Для большинства известных кислот pK_a принимает значения в интервале от 1 до 14, для сильных кислот, которые в водном растворе диссоциируют практически полностью, величина pK_a принимает отрицательные значения. При этом чем кислота сильнее, тем меньше величина pK_a .

С целью оценки влияния используемого метода квантово-химического расчета на корреляцию между энергией депротонирования кислоты и значением показателя ее кислотности pK_a нами была проведена серия квантово-химических расчетов различными методами для ряда ОН-кислот. В качестве модельных объектов для расчетов нами был взят ряд из девяти ОН-кислот, диапазон значений величины pK_a которых представлен достаточно широко (от -10 до 16). Экспериментальные значения величин pK_a для ряда исследуемых ОН-кислот взяты из справочника [5] (растворитель — вода; 25°C).

Оценку энергии депротонирования исследуемых кислот предполагалось выполнить полуэмпирическими методами AM1 и PM3. В качестве полуэмпирических методов нами были выбраны методы AM1 и PM3, так как они являются наиболее точными и предназначены для выполнения расчетов структур молекул, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп [6]. Полуэмпирические расчеты были произведены с помощью программы HyperChem 6.03 с полной оптимизацией геометрических параметров с гамильтонианами AM1 и PM3. Для оптимизации геометрии использовалась процедура EF (*eigenvector following*) [7] как наиболее быстрая.

Результаты оценки энергии депротонирования для исследуемого ряда ОН-кислот как разницы ΔE в полных энергиях кислоты и ее аниона, рассчитанных полуэмпирическими методами AM1 и PM3, представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования (ΔE) кислот, оцененные полуэмпирическими методами AM1 и PM3 и справочные значения величины pK_a

№	Название кислоты	Формула	AM1			PM3			pK _a
			−E _{полн.} , ккал/моль		ΔE, ккал/моль	−E _{полн.} , ккал/моль		ΔE, ккал/моль	
			молекула	анион		молекула	анион		
1	Хлорная кислота	HClO ₄	38140,73	37865,54	275,19	34605,82	34354,21	251,61	−10
2	Серная кислота (K _I)	H ₂ SO ₄	34699,15	34432,86	266,29	32119,44	31808,76	310,68	−3
3	Азотная кислота	HNO ₃	27180,57	26917,04	263,53	24335,63	24037,33	298,3	−1,64
4	Муравьиная кислота	HCOOH	18375,12	18079,68	295,44	16997,46	16664,66	332,8	3,75
5	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	21975,03	21672,53	302,5	20449,91	20116,55	333,36	4,76
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	16298,09	15976,66	321,43	14417,67	14062,77	354,9	7,53
7	Фенол	C ₆ H ₅ OH	27003,15	26706,95	296,2	25291,19	24960,04	331,15	10
8	Пероксид водорода	H ₂ O ₂	15363,36	15031,13	332,23	14212,14	13841,8	370,34	11,7
9	Метанол	CH ₃ OH	11622,89	11289,43	333,46	10934,3	10566,78	367,52	16

Примечание. Кислоты расположены в порядке возрастания значения величины pK_a .

На рисунке 1 представлены графики зависимости между энергией депротонирования ΔE , оцененной полуэмпирическими методами AM1 и PM3, и справочными значениями величины pK_a для рассматриваемого ряда ОН-кислот, а также приведены прямые, построенные путем линейной аппроксимации кривых, выполненной методом наименьших квадратов, и значения коэффициента корреляции Пирсона.

Как видно из представленных в таблице 1 и на рисунке 1 данных, между справочными значениями величины pK_a и расчетными значениями энергии депротонирования ΔE наблюдается прямая пропорциональная зависимость, как в случае применения полуэмпирического метода AM1, так и в случае применения полуэмпирического метода PM3. В обоих случаях наблюдается достаточно высокий уровень корреляции между величинами pK_a и ΔE . Однако в случае выполнения квантово-химических расчетов методом PM3 коэффициент корреляции ($R = 0,937$) находится ближе к 1, что указывает на наличие сильной связи между энергией депротонирования кислоты и значением показателя ее кислотности pK_a .

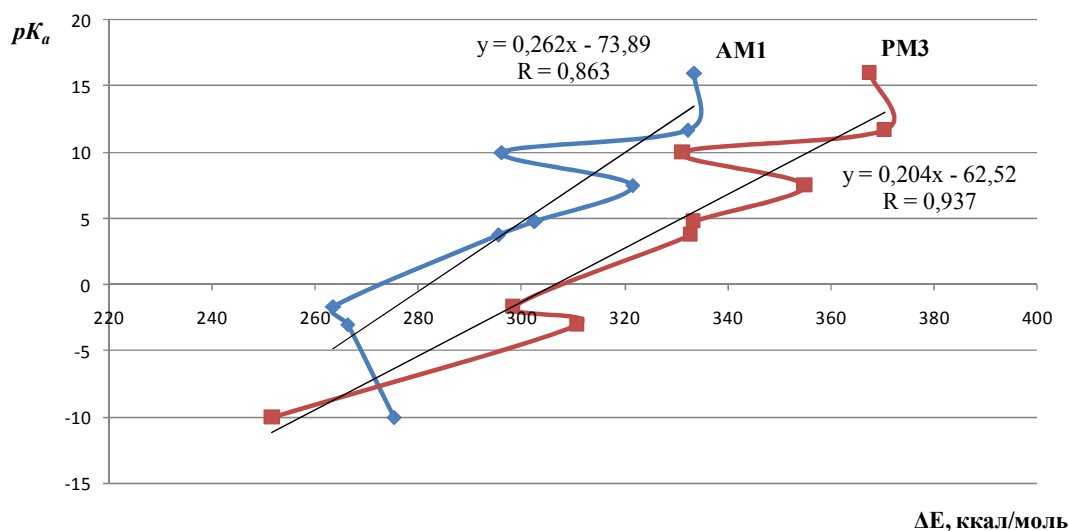


Рисунок 1. Графики зависимости значения величины pK_a от энергии депротонирования, оцененной методами AM1 и PM3, для исследуемого ряда ОН-кислот

Полученное расчетным методом значение энергии депротонирования кислоты ΔE позволяет произвести теоретическую оценку величины pK_a с помощью следующего уравнения [3]:

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = \frac{1}{2,3RT} \left(\Delta E - \frac{5}{2} RT - 260,5 \text{ ккал/моль} \right), \quad (6)$$

где 260,5 ккал/моль — это энергия сольватации протона в водной среде при температуре +25 °С.

В таблице 2 приведены значения величины $(pK_a)_{\text{расчет}}$ для ряда исследуемых кислот, полученные в результате подстановки величин ΔE , оцененных полуэмпирическими методами AM1 и PM3, в уравнение (6). На рисунке 2 представлены графики зависимостей справочного значения величины pK_a от расчетного $(pK_a)_{\text{расчет}}$.

Т а б л и ц а 2

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования (ΔE) кислот, оцененные полуэмпирическими методами AM1 и PM3 и справочные значения величины pK_a

№	Название кислоты	Формула	$(pK_a)_{\text{расчет}}$		pK_a (справочное значение)
			AM1	PM3	
1	Хлорная кислота	HClO_4	1,53	-2,67	-10
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-0,05	7,86	-3
3	Азотная кислота	HNO_3	-0,54	5,66	-1,64
4	Муравьиная кислота	HCOOH	5,15	11,81	3,75
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	6,40	11,91	4,76
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	9,78	15,75	7,53
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	5,28	11,52	10
8	Пероксид водорода	H_2O_2	11,70	18,51	11,7
9	Метанол	CH_3OH	11,92	18,00	16

Как видно из данных, представленных в таблице 2 и на рисунке 2, точного количественного соответствия между расчетными и справочными значениями величины pK_a не наблюдается. Это объясняется тем, что расчеты данного типа представляют собой весьма трудную для квантовой химии задачу. Однако существующая линейная зависимость между справочным значением pK_a и расчетным значением $(pK_a)_{\text{расчет}}$ (рис. 2) позволяет провести линейную аппроксимацию методом наименьших квадратов:

$$(pK_a)_{\text{теор.}} = a(pK_a)_{\text{расчет}} + b, \quad (7)$$

здесь под $(pK_a)_{\text{теор.}}$ подразумевается теоретически оцененное значение величины pK_a .

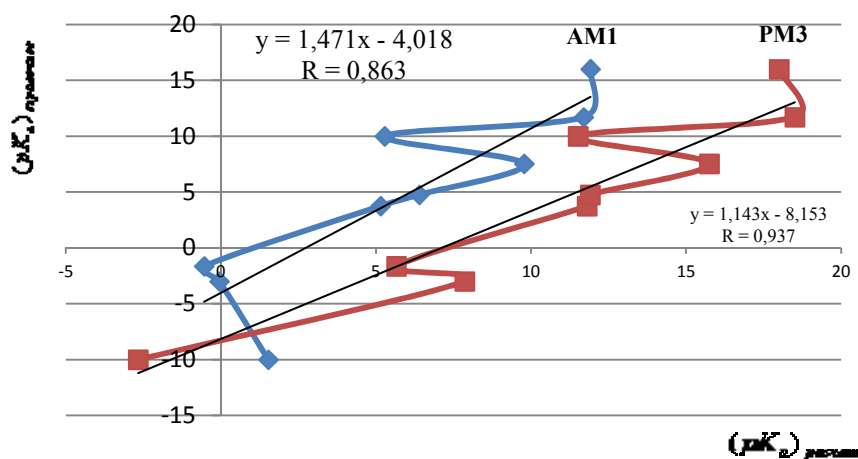


Рис. 2. Графики зависимости справочного значения величины pK_a от расчетного значения $(pK_a)_{\text{расчет}}$ для исследуемого ряда ОН-кислот

Обработка данных таблицы 2 методом наименьших квадратов дает следующие числовые значения коэффициентов a и b для уравнения (7) и коэффициенты корреляции Пирсона:

Метод выполнения расчетов	Уравнение линейной аппроксимации (7)	Коэффициент корреляции Пирсона
AM1	$(pK_a)_{\text{теор.}} = 1,471 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 4,018,$ (8)	$R = 0,863$
PM3	$(pK_a)_{\text{теор.}} = 1,143 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 8,153,$ (9)	$R = 0,937$

Оценка показателя кислотности исследуемого ряда соединений с учетом уравнений (8–9) представлена в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Теоретически оцененные показатели кислотности $(pK_a)_{\text{теор.}}$ и справочные значения величины pK_a для ряда исследуемых кислот

№	Название кислоты	Формула	pK_a (справочное значение)	$(pK_a)_{\text{теор.}}$		Относительная погрешность, %	
				AM1	PM3	AM1	PM3
1	Хлорная кислота	HClO_4	–10	–1,77	–11,20	82,32	12,05
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	–3	–4,09	0,83	36,38	127,70
3	Азотная кислота	HNO_3	–1,64	–4,81	–1,68	193,44	2,66
4	Муравьиная кислота	HCOOH	3,75	3,56	5,35	5,13	0,004
5	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76	5,40	5,46	13,37	0,001
6	Хлорноватистая кислота	HOCl	7,53	10,37	9,85	37,69	0,003
7	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10	3,75	5,01	62,51	0,005
8	Пероксид водорода	H_2O_2	11,7	13,19	13,00	12,76	0,001
9	Метанол	CH_3OH	16	13,52	12,42	15,52	0,002
	Среднее значение					51,01	15,82

Среднее значение относительной погрешности оценки кислотности исследуемого ряда соединений полуэмпирическим методом AM1 составило 51,01 %, методом PM3 — 15,82 %. Обращает на себя внимание тот факт, что погрешности оценки протолитической способности кислот средней силы и слабых кислот (порядковый номер с 4 по 9 в таблице 3) методом PM3 очень малы.

На рисунке 3 представлены графики зависимости справочного значения величины pK_a от теоретически оцененного $(pK_a)_{\text{теор.}}$ для исследуемого ряда кислот.

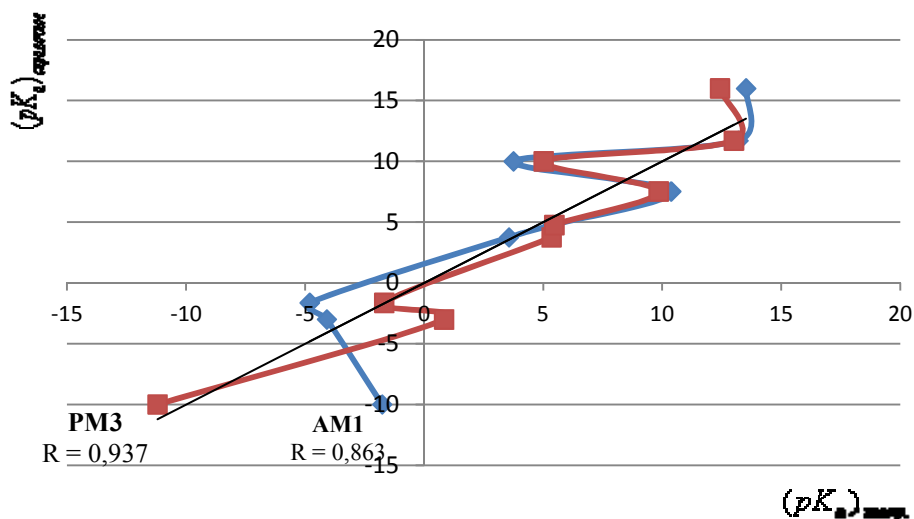


Рис. 3. Графики зависимости справочного значения величины pK_a от теоретически оцененного $(pK_a)_{\text{теор}}$ для исследуемого ряда ОН-кислот

Необходимо отметить равенство коэффициентов корреляции для графиков, представленных на рисунках 1–3. Это позволяет говорить о правильности выбранной методики теоретической оценки кислотности химических соединений и на основании квантово-химических расчетов энергии депротонирования судить о протолитической способности исследуемого вещества.

Таким образом, проведенные расчеты показали высокую корреляцию между энергией депротонирования исследованных кислот, оцененной полуэмпирическими методами, и справочными значениями показателя кислотности pK_a . При этом нами была отмечена более высокая точность оценки кислотности исследуемого соединения с помощью полуэмпирического метода РМЗ. Для кислот средней силы и слабых кислот зафиксирована хорошая сходимость теоретически оцененного методом РМЗ значения показателя кислотности со справочными значениями pK_a .

References

- 1 Pustolaikina I.A. Investigation of the possibility of pK_a values predicting by the quantum chemistry methods // Bulletin of KSU. Chemistry Series. — 2009. — № 3(55). — P. 4–9.
- 2 Pustolaikina I.A. Quantum-chemical approach to the rate of acidity prediction of OH-acids // Bulletin of KSU. Chemistry Series. — 2010. — № 1(57). — P. 28–33.
- 3 Pustolaikina I.A., Kurmanova A.F., Embergenova A. Evaluation of the phenols acidity by quantum chemistry methods // Theoretical and Experimental Chemistry: Materials of the IV International Scientific and Practical Conference, devoted to 80th anniversary of Professor M.I.Bakeev. — Karaganda: KSU Publishing, 2010. — P. 242–244.
- 4 Vedernikov A.N. Acidity and basicity of organic compounds in solution and gas phase // Soros Educational Journal. — 2000. — № 8. — P. 47–53.
- 5 Lurie Y.Y. Handbook of Analytical Chemistry. — M.: Chemistry, 1979. — 480 p.
- 6 HyperChem. Computational Chemistry. Part 2. Theory and Methods.
- 7 HyperChem for Windows. Reference Manual.

И.А.Пустолайкина, А.Ф.Курманова, А.К.Ембергенова

Кванттық химиялық жартылай-эпирикалық әрістерімен ОН-қышқылдар қатарының протолиттік қабылетік бағалау

AM1 және РМЗ жартылайэмпирикалық әдістер мен ОН-қышқылды қатарының протолиттік қабілеті бағаланды. Квантты-химиялық есептеулер HyperChem 6.03 бағдарламасымен орындалды. Зерттелген қышқылдар қатары үшін pK_a қышқылды көрсеткіші есептелген және мәндерінің арасындағы жоғарғы корреляциясы көрсетілді. РМЗ жартылайэмпирикалық әдісі арқылы pK_a мәнінің теориялық бағалауының жоғары дәлділігі көрсетіліп, орташа және әлсіз қышқылдардың pK_a мәндері есептеу және тәжірибе мәндерімен сәйкес келетіні анықталды.

I.A.Pustolaikina, A.F.Kurmanova, A.K.Embergenova

**Evaluation of protolytic ability for the series of OH-acids
by the semiempirical methods of quantum chemistry**

Evaluation of protolytic ability for the series of OH-acids by the AM1 and PM3 semi empirical methods were produced. Quantum chemical calculations were performed in the HyperChem 6.03 program. A high correlation between the computed and experimental pK_a values for a number of acids investigated were shown. More accurate theoretical evaluation of pK_a values by using the semi empirical method PM3 was stated. A good convergence of pK_a values calculated with experimental ones for acids of medium strength and weak acids in the case of semi-empirical method PM3 was recorded.

УДК 574:543:54.06:556.114.7:631.427.2:543.39

Т.В.Приходько, С.Ю.Смирнова, Н.А.Талжанов, Д.С.Балпанов

ТОО «Научно-аналитический центр “Биомедпрепарат”», Степногорск (E-mail: biomedpreparat@bk.ru)

О загрязнении воды и донных отложений казахстанского сектора Каспийского моря токсичными элементами

В статье представлены результаты исследований воды и донных отложений, отобранных в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря, на содержание токсичных элементов. Пробы отбирали во время проведения весенней и осенней морских экспедиций 2009 года. В пробах воды и донных отложений определяли количественное содержание меди, цинка, хрома, свинца, кадмия, мышьяка, ртути, железа методом атомной абсорбции с атомизацией в пламени, графитовой печи и методом «холодного пара» с применением ртуть-гидридной приставки на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst 30. По результатам исследований воды и донных отложений определены наиболее загрязненные участки Каспия по содержанию тяжелых металлов. Доминирующими по массовой концентрации элементами являются хром, железо, свинец, ртуть.

Ключевые слова: Каспийское море, морской экомониторинг, ПДК загрязняющих веществ, тяжелые металлы.

Экологические исследования, проводимые в Каспийском море, направлены в первую очередь на сохранение экосистемы Каспия в условиях интенсификации использования живых ресурсов его акватории и минерального (преимущественно углеводородного) сырья. В то же время уникальность Каспийского моря, как крупнейшего в мире местообитания осетровых рыб, выводит его проблемы не только на межгосударственный, но и на глобальный уровень. Сохранение биологического разнообразия Каспия становится предметом заботы всего мирового сообщества.

Северная часть Каспийского моря является биологически наиболее продуктивной. Это во многом объясняется впадающими реками, приносящими растворённые питательные вещества. Вместе с тем реки приносят в Каспий большое количество загрязняющих веществ из промышленных и сельскохозяйственных районов, подавляющее большинство которых нефть, нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы, пестициды и другие химикаты. Они могут влиять на условия обитания гидробионтов, в том числе и рыб, находящихся длительное время в шельфовой зоне Каспия после нереста и во время нагула.

В рамках проводимых работ по изучению акватории Каспийского моря одним из объектов исследования стали тяжелые металлы, склонные к различным видам воздействия и преобразования окружающей среды (физические, химические, биологические). Как микроэлементы, металлы имеют большое значение в жизни рыб и других гидробионтов. Они входят в состав ферментов, витаминов, гормонов, участвуют в биохимических процессах, протекающих в организмах рыб, но, находясь в воде в больших количествах, денатурируют белки, блокируют тиоловые группы, оказывают антибиотическое влияние на проявление жизненных процессов и вызывают генетические изменения [1].

Отличительная особенность тяжелых металлов как загрязнителей — устойчивость и увеличение их концентрации при переходе по трофическим цепям [2, 3]. В отличие от органических токсикантов тяжелые металлы практически вечны, так как не разрушаются под действием природных факторов. Их удаление из водоемов и водотоков возможно за счет улетучивания (ртуть) или благодаря сорбционным процессам, протекающим при самоочищении водоемов.

В целом экосистема Каспия оценивается как предкризисная и может ухудшиться в результате крупномасштабного вторжения в природную среду из-за планируемого освоения мелководий северо-восточной части для добычи нефти [4].

Объекты и методы исследований

В соответствии с особенностями морского экомониторинга анализировали не только морскую воду, но и донные отложения, так как, аккумулируя загрязнители, поступающие с водосборов в течение длительного промежутка времени донные осадки являются индикатором экологического состояния территории, своеобразным интегральным показателем уровня загрязненности.

Исследования химического загрязнения воды и донных отложений в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря проводили в апреле–мае и августе–сентябре 2009 г. Совместно с сотрудниками НПЦ Рыбного хозяйства АО «КазАгроИнновация» (г. Алматы) на научно-исследовательском судне в 16 точках Северного (№ 5–20) и 4 точках (№ 1–4) Среднего Каспия были отобраны образцы воды и донных отложений. Пробы воды отбирали глубинным пробоотборником — батометром на глубине 1 м [5]. Пробы донных отложений отбирали от верхнего слоя на глубину 3 см, используя специализированный пробоотборник — драга Экмана [6].

Координаты точек отбора воды в Казахстанском секторе Каспийского моря представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Координаты точек отбора воды

Точка отбора	Координаты точки отбора	Точка отбора	Координаты точки отбора	Точка отбора	Координаты точки отбора	Точка отбора	Координаты точки отбора
1	N 42°45'208 E 52°32'000	6	N 46°42'329 E 50°39'888	11	N 46°15'190 E 52°32'060	16	N 46°00'030 E 51°16'970
2	N 45°29'123 E 49°54'936	7	N 46°20'933 E 50°53'141	12	N 45°59'803 E 52°24'980	17	N 46°00'062 E 50°46'930
3	N 45°59'902 E 49°54'260	8	N 46°43'103 E 51°25'067	13	N 45°38'787 E 52°19'137	18	N 44°12'542 E 50°47'991
4	N 49°09'523 E 49°51'795	9	N 46°29'008 E 51°42'020	14	N 45°37'942 E 51°55'550	19	N 43°09'183 E 51°23'348
5	N 46°32'042 E 50°08'613	10	N 46°32'904 E 52°00'000	15	N 45°36'820 E 51°16'690	20	N 42°45'665 E 52°31'978

Определение концентрации токсичных элементов в пробах воды и донных отложений проводили методом атомной абсорбции с атомизацией в пламени, графитовой печи и методом «холодного пара» с применением ртуть-гидридной приставки FIAS 100 на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 300 фирмы Perkin Elmer, США. Подготовку проб проводили при температуре (90±5)°C, используя блок-дигестор «Hot Block» [7–9]. Для градуировки спектрофотометра использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава нормированных компонентов, созданные в Восточно-Казахстанском филиале РГП «Казахстанский институт метрологии» (г. Усть-Каменогорск) и внесенные в реестр ГСО Республики Казахстан.

Результаты и обсуждение

Основным критерием качества морских вод по гидрохимическим показателям являются значения предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ для вод рыбохозяйственных водоемов [10]. Наличие токсичных элементов в донных отложениях не регламентируется.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты определения содержания тяжелых металлов в пробах воды и донных отложений, отобранных в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря в период экспедиции в апреле–мае 2009 г.

Как видно из таблиц, во всех исследованных пробах воды содержание хрома превышает уровень ПДК в 42–76 раз, железа — в 1,1–8,4 раза; свинца — в 1,5–2,9 раза, ртути — в 2,6–17,7 раза. Концентрации меди, цинка, кадмия и мышьяка установлены в интервалах значений, не превышающих уровень ПДК. В донных отложениях содержание цинка в 200–2500 раз выше, чем в пробах воды, хрома — в 1400–3000 раз; свинца — в 60–800 раз, железа — в 30000–70000 раз, ртути — в 740–2500 раз.

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа проб воды (апрель–май 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/л							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	н/о	н/о	0,054	0,091	н/о	0,149	0,001	0,0005
2	н/о	0,012	0,053	0,060	н/о	0,190	0,002	0,0011
3	н/о	н/о	0,061	0,045	н/о	0,148	0,003	0,0032
4	н/о	0,005	0,076	0,418	н/о	0,186	0,002	0,0005
5	н/о	0,002	0,048	0,064	0,028	0,227	0,003	0,0005
6	н/о	0,023	0,076	0,099	н/о	0,177	0,002	0,0007
7	н/о	н/о	0,069	0,144	н/о	0,204	0,003	0,0003
8	н/о	0,002	0,051	0,136	0,059	0,160	0,003	0,0006
9	н/о	н/о	0,047	0,053	н/о	0,165	0,001	0,0007
10	н/о	н/о	0,054	0,066	н/о	0,208	0,002	0,0009
11	н/о	0,002	0,051	0,167	н/о	0,286	0,003	0,0009
12	н/о	н/о	0,042	0,082	н/о	0,264	0,003	0,0012
13	н/о	0,034	0,055	0,068	н/о	0,232	0,002	0,0018
14	н/о	н/о	0,038	0,108	н/о	0,226	0,005	0,0004
15	н/о	0,003	0,052	0,060	н/о	0,270	0,001	0,0011
16	н/о	н/о	0,053	0,280	н/о	0,260	0,003	0,0003
17	н/о	0,011	0,049	0,119	н/о	0,229	0,001	0,0003
18	н/о	н/о	0,046	0,018	н/о	0,244	0,001	0,0006
19	н/о	0,002	0,048	0,075	н/о	0,214	0,004	0,00003
20	н/о	0,007	0,057	0,045	н/о	0,131	0,003	0,0005
ПДК, мг/л	0,005	0,050	0,001	0,050	0,010	0,010	0,010	0,0001

Т а б л и ц а 3

Результаты анализа проб донных отложений (апрель–май 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/кг							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	н/о	6,29	82,48	6408,31	0,74	18,86	10,13	0,40
2	н/о	4,24	81,10	2689,22	0,62	63,88	6,01	0,49
3	н/о	6,12	78,61	2173,45	1,73	9,18	5,23	0,38
4	н/о	1,71	83,83	1316,18	1,45	11,56	1,07	0,37
5	н/о	4,63	94,54	2683,34	1,74	14,91	9,84	0,58
6	н/о	4,67	87,77	2806,76	1,65	13,74	1,88	0,68
7	н/о	7,19	91,94	2829,51	0,80	22,09	12,77	0,67
8	н/о	5,02	90,68	2456,16	1,36	16,13	5,44	0,50
9	н/о	11,17	109,66	4449,57	1,71	20,16	7,45	0,52
10	н/о	4,80	89,57	2512,78	0,41	21,81	4,14	0,49
11	н/о	2,65	82,07	1856,57	н/о	18,05	4,34	0,49
12	н/о	5,45	84,67	2814,30	0,12	15,72	4,65	0,53
13	н/о	3,13	97,97	2446,26	н/о	17,96	8,21	0,58
14	н/о	12,36	116,51	5320,71	н/о	29,63	10,76	0,52
15	н/о	2,42	72,90	2437,46	0,64	16,82	7,44	0,59
16	н/о	2,94	81,61	2121,43	н/о	14,56	7,25	0,59
17	н/о	5,81	86,73	2998,43	н/о	17,43	3,65	0,76
18	н/о	13,99	106,25	3286,74	2,46	179,61	14,45	0,58
19	н/о	3,46	79,05	1346,96	0,99	19,02	6,95	0,38
20	н/о	5,52	119,24	1975,27	0,19	18,86	9,81	0,59

Практические аналитические данные экспедиции, проведенной с августа по сентябрь 2009 г., представлены в таблицах 4 и 5.

Т а б л и ц а 4

Результаты анализа проб воды (август–сентябрь 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/л							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	0,044	0,423	н/о	0,021	н/о	0,093	н/о	0,0001
2	н/о	0,042	н/о	0,130	н/о	0,250	н/о	0,0002
3	0,045	0,193	н/о	0,022	н/о	0,242	н/о	0,0002
4	н/о	0,011	0,023	0,005	н/о	0,178	0,002	0,00002
5	н/о	0,018	0,006	0,086	н/о	0,168	0,0003	н/о
6	0,024	0,050	0,007	0,145	0,002	н/о	н/о	0,0002
7	н/о	0,016	0,011	0,299	0,002	0,006	0,003	0,0003
8	н/о	0,003	0,004	0,080	0,001	0,042	0,003	0,0002
9	н/о	0,009	0,003	0,529	0,001	0,059	0,001	0,0002
10	н/о	0,018	н/о	0,267	н/о	0,064	0,0006	0,0004
11	н/о	0,005	н/о	0,131	н/о	0,088	0,001	0,00002
12	н/о	0,013	0,001	0,455	н/о	0,020	0,002	0,0010
13	н/о	0,005	н/о	0,074	н/о	0,007	0,005	0,0004
14	0,008	0,031	н/о	0,053	н/о	0,044	0,001	0,0003
15	0,013	0,047	н/о	0,157	н/о	0,023	0,003	0,0002
16	н/о	0,047	н/о	0,118	н/о	0,111	н/о	0,0005
17	н/о	0,026	н/о	0,318	н/о	0,060	0,10	0,0019
18	н/о	0,035	н/о	0,251	н/о	0,046	0,002	0,0004
19	н/о	0,038	0,009	0,100	н/о	0,030	н/о	0,0008
20	н/о	0,023	0,024	0,157	н/о	0,012	0,003	0,0008
ПДК, мг/л	0,005	0,050	0,001	0,050	0,010	0,010	0,010	0,0001

Т а б л и ц а 5

Результаты анализа проб донных отложений (август–сентябрь 2009 г.)

Точка отбора	Содержание тяжелых металлов, мг/кг							
	Cu	Zn	Cr	Fe	Cd	Pb	As	Hg
1	н/о	3,91	4,61	3106,75	н/о	3,35	2,50	0,35
2	н/о	5,75	6,19	3061,16	н/о	1,03	2,46	0,18
3	н/о	6,33	8,99	3926,03	0,50	н/о	2,95	0,14
4	н/о	8,45	9,11	3127,28	0,50	9,44	2,08	0,31
5	н/о	5,09	6,40	1602,63	н/о	н/о	0,83	0,23
6	н/о	4,12	11,97	1701,91	н/о	2,70	1,50	0,12
7	н/о	10,30	18,64	3544,77	0,16	6,22	0,94	0,54
8	1,70	3,05	35,10	5928,00	0,34	9,84	2,19	0,32
9	н/о	6,33	20,45	2019,14	н/о	4,31	1,52	0,25
10	н/о	10,28	23,27	3370,86	н/о	6,95	1,25	0,37
11	н/о	7,75	16,76	3210,97	н/о	3,95	3,33	0,19
12	н/о	2,12	23,19	3062,13	н/о	3,76	4,70	0,15
13	0,20	15,05	42,50	5248,45	н/о	5,90	2,06	0,30
14	1,18	0,79	н/о	2351,41	н/о	3,28	3,37	0,19
15	2,89	6,07	5,21	3166,95	н/о	1,01	4,24	0,24
16	3,53	6,61	4,41	2886,24	н/о	6,46	2,00	0,27
17	4,00	5,85	н/о	3078,18	н/о	6,56	3,34	0,17
18	2,89	6,07	5,21	3166,95	н/о	1,01	4,24	0,24
19	3,53	6,61	4,41	2886,24	н/о	6,46	2,00	0,27
20	4,00	5,85	н/о	3078,18	н/о	6,56	3,34	0,17

В ходе проведенных комплексных аналитических работ было установлено, что в большинстве исследованных проб воды наблюдается превышение уровня ПДК по содержанию хрома в 3–24 раза, свинца — в 1,2–25 раз, ртути — в 2–19 раз, железа — в 1,1–10,6 раза. Концентрация меди только

в 4 точках превышает уровень ПДК в 1,6–8,8 раза. Содержание цинка, кадмия и мышьяка находится в концентрации ниже уровня ПДК.

Хотя предельно допустимое содержание токсичных элементов в донных отложениях не нормируется, из полученных данных следует, что их содержание в исследованных пробах колеблется в широких пределах: цинк — от 0,8 до 8,5 мг/кг; хром — от 4,4 до 42,5 мг/кг; железо — от 1700 до 5900 мг/кг; свинец — от 1 до 9,8 мг/кг, но их концентрация уменьшилась по сравнению с донными отложениями, отобранными весной. В донных отложениях содержание цинка в 160–600 раз выше, чем в пробах воды, хрома — в 490–1000 раз; свинца — в 20–50 раз, железа — в 18000–50000 раз, ртути — в 90–925 раз.

Таким образом, в результате обобщения полученных данных и сопоставления уровней загрязненности воды и донных отложений отмечается, что наиболее загрязнены токсичными элементами вода и донные отложения, отобранные в весенний период. Донные отложения из Казахстанского сектора Каспийского моря по содержанию токсичных элементов можно охарактеризовать как загрязненные.

Исследования проводились в рамках Республиканской научной программы НТП Ц О.0458 «Комплексное эколого-эпидемиологическое обследование биоценоза Каспийской акватории и разработка мер по его оздоровлению» на 2008–2010 гг.

References

- 1 *Amirgaliev N.A.* Due to the ecologically-toxicity assessment of Uralic-Caspian basin. Problems of conservation of Caspian's ecological system in the contexts of reclamation of oil-and-gas deposits // Theses of reports of the 1st International scientifically-practical conference. — Astrakhan: Publishing office CaspNIRH, 2005. — P. 13–16.
- 2 *Miseyko G.N., Bezmaternih D.M., Tushkova G.I.* Biological analysis of fresh water's quality / Ed. by G.N.Miseyko. — Barnaul: AltGU publishing, 2001. — 201 p.
- 3 Behavior of mercury and other heavy metals in ecological systems: Analytical review. — Novosibirsk: GPNTB, 1989. — P. 1–3.
- 4 *Aitghanova D.A.* Considering of ecological factors under the condition of cluster's forming in the mineral-primary complexes of Kazakhstan // Ecologically-economical problems of Caspian shelf plate's reclamation: Source book of the International scientifically-practical conference. — Aktau, Almaty, 2006. — P. 90–95.
- 5 ST RK GOST R 51592–2003. Water. General requirements to sampling // KazInST. — Astana, 2003. — 58 p.
- 6 GOST 17.1.5.01–80. Nature protection. Hydrosphere. General requirements to the sampling of bottom silts of water bodies due to analysis for pollution.
- 7 SK/LI-LMN-01. Laboratory guidelines. Determination of heavy metals by the method of atomic absorption spectrometry (in graphite furnace). — Stepnogorsk, 2010. — 15 p.
- 8 SK/LI-LMN-02. Laboratory guidelines. Determination of high-density metals by the method of atomic absorption spectrometry. — Stepnogorsk, 2010. — 14 p.
- 9 SK/LI-LMN-03. Laboratory guidelines. Determination of the mercury by the method of atomic absorption spectrometry by means of mercury-hydride add-on unit FIAS 100. — Stepnogorsk, 2010. — 15 p.
- 10 *Kashintseva M.L., Stepanenko B.S., Anisimova S.N.* Generalized list of maximum permissible concentration (MPC) and tentatively safe levels of exposure (TSEL) of harmful substances to water fishery waters. — M., 1990. — 47 p.

Т.В.Приходько, С.Ю.Смирнова, Н.А.Талжанов, Д.С.Балпанов

Каспий теңізіндегі Қазақстан секторының суы мен түпкі қалдықтарының уытты элементтерімен ластануы туралы

Мақалада Каспий теңізіндегі Қазақстан секторының солтүстік және орталық бөлігінен іріктеп алынған су мен түпкі қалдықтардың құрамындағы уытты элементтерді зерттеу нәтижелері көрсетілген. Сынамалар 2009 жылғы көктемгі және күзгі теңіз экспедициясы кезінде сұрыпталып алынды. Су мен түпкі қалдықтар сынамаларында мыс, мырыш, хром, қорғасын, кадмий, күшала, сынап, темір атомдық абсорбция әдісі мен жалын астында атомизациялау арқылы, графитті пеште және AAnalyst 30 атомдық абсорбциялық спектрометрде гибриді-сынап қосымшасының көмегі мен «суық бу» әдісімен анықталған. Су мен түпкі қалдықтарды зерттеу нәтижелері бойынша құрамында ауыр металдар бар Каспийдің аса ластанған аумақтары анықталды. Массалық концентрациясы жағынан басым элементтер хром, темір, қорғасын, сынап болып табылды.

T.V.Prikhodko, S.Yu.Smirnova, N.A.Talzhanova, D.S.Balpanov

**On water and bottom sediments toxic pollution
of Kazakhstan sector of Caspian Sea**

Results of investigations of water and bottom sediments selected in the North and central part of Kazakhstan sector of Caspian Sea on content of toxic elements were presented in the article. The samples were selected during the spring and autumn Marine Expeditions, 2009. Quantitative content of copper, zinc, chromium, lead, cadmium, arsenic, mercury, iron was determined in the samples of water and bottom sediments by the method of atomic absorption with atomization in flame and graphite furnace and by the method of «cold steam» with application of mercury-hydride attachment to the AAnalyst 30 atomic absorption spectrometer. According to results of investigations of water and bottom sediments the most polluted by heavy metals parts of Caspian Sea were determined. Chromium, lead, iron, mercury are dominant elements by mass concentration.

Исследование механизма реакции гидрирования бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах

Предложен механизм гидрирования бензола до циклогексана. На основе результатов кинетических исследований доказано, что реакция гидрирования бензола на поверхности катализатора осуществляется за счет диссоциативно-адсорбированного бензола и водорода. Результаты исследования фазового и химического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что введение в качестве модифицирующей добавки ферросплав-ферромарганец влияет на соотношение $NiAl_3/Ni_2Al_3$ в сплавах, величину кристаллов, увеличивает размеры частиц катализаторов и их удельную поверхность. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях. Все эти изменения, в конечном счете, благоприятно влияют на каталитические свойства модифицированных никелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола до циклогексана.

Ключевые слова: гидрирование бензола, модифицированные никелевые катализаторы, рентгено-спектральный микроанализ.

Гидрирование бензола в жидкой фазе является более перспективным, чем в газовой, так как позволяет при более низких температурах получать циклогексан высокой степени чистоты и с высокими выходами [1].

Анализ литературы [2] показал, что в последнее время наиболее дешевыми и доступными в процессах гидрогенизации являются сплавные никелевые катализаторы, модифицированные ферросплавами.

В данной работе изложены результаты исследования процесса гидрирования бензола до циклогексана на сплавных никелевых катализаторах, модифицированных ферросплавом — ферромарганцем (ФМн).

Исходные сплавы готовили по известной технологии [3] в высокочастотной печи ОКБ-8020. Содержание компонентов в сплаве варьировали (в мас. %): никель $45 \div 49$, алюминий 50, ФМн $1,0 \div 5,0$. Катализаторы получали из 1,0 г сплава путем выщелачивания его 20 %-ным водным раствором гидроксида натрия на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Опыты по изучению активности катализаторов проводили в автоклаве Вишневого объемом 250 мл при интенсивном перемешивании реакционной среды. Продукты гидрирования анализировали на хроматографе «Хром-3» по разработанной ранее [4] методике.

Т а б л и ц а 1

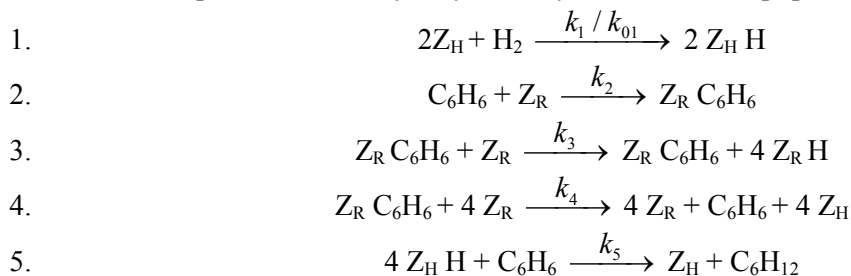
Гидрирование бензола на модифицированных никелевых катализаторах

Кол-во модиф. добавки, масс. %	Выход циклогексана (%) во времени (мин)			
	10	20	40	60
1,0 ФМн	15,4	37,4	68,5	77,6
3,0 ФМн	16,7	45,8	84,9	100,0
5,0 ФМн	16,0	38,3	79,7	89,9

Результаты исследования каталитических свойств полученных катализаторов, отраженные в таблице 1, показывают, что промотированные катализаторы в изученных нами условиях проявляют высокую активность по циклогексану, скорость образования последнего зависит от количества добавки ферросплавов. Наибольшую активность проявляет катализатор из сплава с 3 масс. % ФМн. Выход циклогексана на нем при 160 °С и 4 МПа на 60 минуте гидрирования составляет 100 %.

Термодесорбционные исследования адсорбции водорода на никель-марганцевом катализаторе свидетельствуют о наличии трех форм адсорбированного водорода. Данные типы связанного водорода отличаются энергией связи. Авторы [5] обнаружили, что гидрирование бензола на катализаторе Pt/Al_2O_3 осуществляется слабо связанным водородом.

Тогда можно предложить следующую схему механизма гидрирования бензола до циклогексана:



В данной схеме гидрирования бензола учтены экспериментальные данные о том, что на поверхности никельсодержащих катализаторов присутствует прочносвязанный водород, адсорбирующийся в диссоциативной форме [6].

Исходя из закона действующих масс и условий стационарности получена зависимость скорости реакции гидрирования от концентрации бензола при постоянной концентрации водорода:

$$r = \frac{k_3 k_4 k_5 m (k_3 - k_2 C) C}{k_3 (k_4 k_5 m + k_3 (C / k_5 + k_4))}, \quad (1)$$

где C — концентрация бензола;

$$m = k_1 / k_{01} C_H^{0.5} (1 + b C_H^{0.5}), \quad (2)$$

где k_i — константы соответствующих стадий; C — концентрация бензола (ммоль/л); m — $(b C_H)^{0.5} / (1 + (b C_H)^{0.5})$; $b = k_1 / k_{01}$; $C_H = 50$ ммоль/л.

Оптимизация величин констант скоростей показала, что экспериментальные результаты лучше всего согласуются с расчетом при значениях констант: $k_1/k_{01} = 0,064$; $k_2 = 0,965$; $k_3 = 6 \cdot 10^7$; $k_4 = 4,31$; $k_5 = 0,021$.

Таким образом, результаты кинетических исследований подтверждают сделанное предположение о том, что реакция гидрирования бензола на поверхности Ni-ФСМп катализатора осуществляется за счет диссоциативно адсорбированного бензола и водорода.

Далее провели оптимизацию условий протекания процесса гидрирования бензола на никелевых катализаторах, модифицированных ферромарганцем. Оптимум условий определяли по математической модели объекта исследования в виде полиномиального уравнения [5]:

$$Y = k a_0 + \sum a_i X_i + \sum \sum X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2, \quad (3)$$

где k — количество факторов; X — изменяемые факторы; a_0, a_{ij}, a_{ii} — коэффициенты уравнения регрессии; Y — переменная состояния (функция отклика).

Наиболее часто используются два типа центрального композиционного планирования — ортогональное и рототабельное. Более надежным способом получения полинома второго порядка является рототабельное планирование, основанное на постоянстве дисперсий в опытах, равноудаленных от центрального опыта, которое и использовалось в настоящей работе.

В результате предварительных экспериментов были выделены три основных фактора, оказывающих влияние на процесс гидрирования бензола в циклогексан:

- X_1 — продолжительность процесса, мин;
- X_2 — температура процесса, °С;
- X_3 — давление водорода в процессе, МПа.

Натуральные значения факторов приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Натуральные значения факторов

Наименование	Факторы		
	X_1 , мин	X_2 , °С	X_3 , МПа
Нулевой уровень X_0	60	110	7
Интервал варьирования	20	30	3
Верхний уровень (+1)	80	140	10
Нижний уровень (–1)	40	80	4
Уровень $+\alpha$, (+2)	100	170	13
Уровень $-\alpha$, (–2)	20	50	1

Для сопоставления математической модели исследуемого процесса на основе экспериментальных данных, полученных в соответствии с рабочей матрицей планирования, анализа этой модели и её оптимизации, проведено:

- определение ошибки опыта для расчета линейного регрессионного уравнения;
- расчет линейного регрессионного уравнения;
- расчет уравнения регрессий второго порядка;
- поиск оптимальных значений факторов на основе уравнения регрессий второго порядка.

В результате обработки экспериментальных данных на ЭВМ было получено уравнение регрессий второго порядка, описывающее выход циклогексана из бензола на модифицированном катализаторе, которое имеет вид:

$$Y = 91,6 + 0,135X_1 + 2,031X_2 - 3,415X_3 - 4,14X_1X_2 - 0,235X_2X_3 + 0,371X_1^2 - 0,263X_2^2 + 1,271X_3^2. \quad (4)$$

По полученному регрессионному уравнению были рассчитаны оптимальные значения факторов методом координатного спуска, приведенные в таблице 3. Данный метод заключается в поочередном поиске максимума: по координате X_1 , затем X_2 и X_3 .

Т а б л и ц а 3

Оптимальные значения факторов

Факторы	Единица измерения	Значение
Продолжительность процесса	мин	64
Температура	°C	147
Давление	МПа	5

Таким образом, определены основные факторы, влияющие на процесс гидрирования бензола на модифицированных никелевых катализаторах, и найдены их оптимальные значения.

Известно, что наиболее эффективным способом получения высокоактивных селективных и стабильных скелетных никелевых катализаторов является модифицирование Ni-Ренея введением добавок в NiAl сплавы [6]. Модифицирующие металлы в сплавах формируют новые дополнительные алюминиды, изменяют фазовый состав выщелоченных катализаторов. Так, например, введение в NiAl сплавы Ti, Cr, Fe, Mn, Zr, W способствует образованию, наряду с известными алюминиды NiAl₃, Ni₂Al₃, тройных соединений состава: Ni_xMn_yAl_z, NiAl₅Mo₁₀, FeNiAl₁₀, ZrNiAl₄, NiTaAl [7, 8]. Кроме того, в системах Ni – 50 %Al – Fe железо образует твердые растворы хрома с никелем, присутствие которых в катализаторе приводит к возникновению новых активных центров [9].

Следует отметить, что в литературе недостаточно освещено влияние ферросплавов на физико-химические свойства сплавных алюмо-никелевых катализаторов. В связи с этим нами исследовано влияние ферромарганца на фазовый состав и структуру алюмо-никелевых катализаторов. Из таблицы 4 видно, что модифицирующие добавки ферромарганца оказывают существенное влияние на качественный и количественный состав и структуру исходных сплавов и катализаторов. Добавки создают, кроме обычных для сплава Ni – Al (50–50) фаз NiAl₃, Ni₂Al₃ и эвтектики (NiAl₃ + Al), новые фазы (Ф_х), пока еще не расшифрованные.

Катализаторы состоят из скелетного никеля γ -Al₂O₃, Ni₂Al₃ и Ф_х. Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы (до 4,5 нм), увеличивают удельную поверхность катализатора до 112 м²/г.

Т а б л и ц а 4

Характеристика алюмо-никелевых сплавов и катализаторов с добавками ферромарганца

Модифицирующие добавки, масс. %	Сплавы					Катализаторы		
	Площадь фаз, %			Φ_X	NiAl Ni ₂ Al ₃	Параметр кристал. решетки (<i>a</i>), нм	Размер кристалла (<i>L</i>), нм	Удельная поверхность (<i>S</i>), м ² /г
	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	Al+NiAl ₃ эвтектика					
Ni – 50 %Al – ΦMn								
1–5	45	39	11	9	1,32	0,353	4,5	112

Из таблицы 5, в которой отражены полученные нами результаты анализа химического состава исходных сплавов и катализаторов методом локального рентгеноспектрального анализа на микроана-

лизаторе «САМЕВАХ», видно, что химический состав соответствует шихтовому и наблюдаемые различия находятся в пределах ошибок измерений. Содержание алюминия в модифицированных катализаторах в 2,3–3,2 раза выше, чем в скелетном никеле (50 %Al) без добавки. Это связано, по-видимому, с высокой коррозионнотойкостью соединения Φ_X неизвестного состава.

Т а б л и ц а 5

**Результаты рентгеноспектрального микроанализа химического состава
исходных сплавов и катализаторов**

Состав	Образец	Содержание компонента, % масс		
		Ni	Al	Me
Ni–Al–5 %ФMn	Шихта	45,0	50,0	5,0
	Сплав	44,23	50,8	4,87
	Катализатор	78,7	10,8	9,5

Таким образом, результаты исследования фазового и химического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что введение в качестве модифицирующей добавки ферросплав-ферромарганец влияет на соотношение $NiAl_3/Ni_2Al_3$ в сплавах, величину кристаллов, увеличивает размеры частиц катализаторов и их удельную поверхность. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях. Все эти изменения, в конечном счете, благоприятно влияют на каталитические свойства модифицированных никелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола до циклогексана.

References

- 1 Production of caprolactam / Ed. V.N.Ovchinnikov. — Moscow: Chemistry, 1977. 264 p.
- 2 Utelbaeva B.G., Kedelbaev B.Sh., Sultanov P.A. Use of waste of metallurgical plants reprocessing at reduction of organic compounds // Science and Education in Southern Kazakhstan. Series Chem. and Chem. Eng. — 1998. — № 6(15). — P. 158–160.
- 3 Hisametdinov A.M., Bizhanov F.B., Sokolsky D.V. // Proceedings of Kazakh SSR Sci. Acad. — 1967. — № 6. — P. 18–26.
- 4 Zanozina P.P., Sokolsky D.V., Zhanabaev B.J. Adsorption and hydrogenation of arenes on metals VIII-group. — Alma-Ata: Nauka, 1985. — 231 p.
- 5 Ruzyn L.P., Slobodchikova R.I. Planning an experiment in chemistry and technology. — M.: Chemistry, 1980. — 273 p.
- 6 Thomas C. Industrial catalytic processes and efficient catalysts. — M.: Mir, 1973. — 385 p.
- 7 Fasman, A.B., Raitskin F.I. Modification of Raney nickel catalyst additives of transition metals // J. Physical Chemistry. — 1976. — Vol. 50. — № 7. — P. 1720–1724.
- 8 Pryakhina L.M., Myasnikov K.P., Markov V.Y., Barnashova V.V. Investigation of the ternary system molybdenum-nickel-aluminium diagram of the metal systems. — M.: Nauka, 1971. — P. 112–116.
- 9 Hisametdinov A.M., Omar A.K., Sokol D., Bizhanov F.B. Research of phase composition and structure of the alloy catalysts // Abstracts of the II-Union Conference on the hydrogenation of fats, sugars and furfural. SKSU. M.Auezov. — Shymkent, 1968. — P. 60–68.

Р.А.Ташкараев

**Модифицированный никельды катализаторларда бензолды циклогексанға дейін
гидерлеу реакциясының механизмін зерртеу**

Мақалада бензолды циклогексанға дейін гидрлеу механизмі ұсынылған. Кинетикалық зерттеулер нәтижелері негізінде бензолды катализатор сыртында гидрлеу реакциясы диссоциативтің адсорберленген бензол және сутек есебіне жүргізілуі дәлелденген. Катализатордың және никельді қорытпалардың фазалық-химиялық құрамы мен құрылымын зерттеу нәтижелерінде модифицирлеуші қосымша ретіндегі ферроқорытпа-ферромарганец $NiAl_3/Ni_2Al_3$ қатынаса, кристалдардың үлкендігіне әсер етеді және катализатор бөлшектерін үлкейтеді. Зерттеліп жатқан қоспалы металдар сілтілерде ерімейді және олар катализатордың ішінде ерітінді күйінде болады. Бұл өзгерістер бензолды циклогексанға дейін гидрлеу реакциясында модифицирленген катализаторлардың қасиеттеріне қолайлы әсер етеді.

R.A.Tashkaraev

Investigation of mechanism of hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane on modified nickel catalysts

The mechanism of hydrogenation of benzene to cyclohexane was proposed. Based on the results kinetic investigations it was proved that the reaction of benzene hydrogenation on the catalyst surface is carried out due to dissociative-adsorbed benzene and hydrogen. Results of study of phase and chemical compositions and structure of nickel alloys and catalysts showed that the introduction of ferroalloy-ferromanganese as a modifying additive affects $\text{NiAl}_3/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ratio in alloys, quantity of crystals, increases catalysts particles size of and their surface area. The alloy metals investigated are practically insoluble in alkalis and are in the catalyst dissolved. All of these changes, ultimately, positively affect the catalytic properties of modified nickel catalysts in the hydrogenation of benzene to cyclohexane.

УДК 547.244

А.В.Казанцев¹, П.М.Аксартова², М.М.Аксартов¹, Ш.А.Хабибулин¹

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

²Карагандинский фармацевтический институт

О синтезе и некоторых превращениях карборанилсодержащих нитроалканов и солей нитроновых кислот

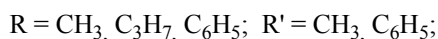
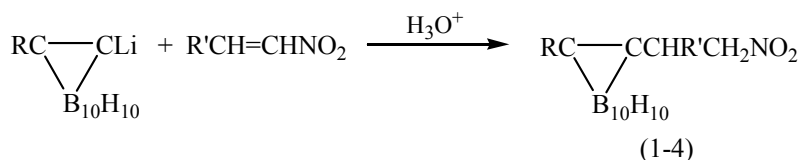
Действием литий-*o*-карборанов на α,β -нитроолефины, металлорганических соединений и гидроксидов щелочных металлов на карборановые нитроалканы синтезированы карборанилсодержащие нитросоединения и соли нитроновых кислот. Исследованы реакции нитроалканов с альдегидами, солей нитроновых кислот с минеральными кислотами, бромом, иодистым метилом, нитростиролом, хлорангидридами карбоновых кислот и реактивами Гриньяра. Установлены закономерности и специфические особенности протекания реакций, синтезированы функциональные производные *o*-карборанов, потенциально обладающие фармакологической активностью.

Ключевые слова: карборанилсодержащие нитроалканы, соли нитроновых кислот, ИК-спектры, фармакологически активные вещества.

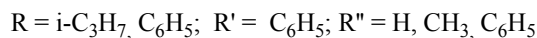
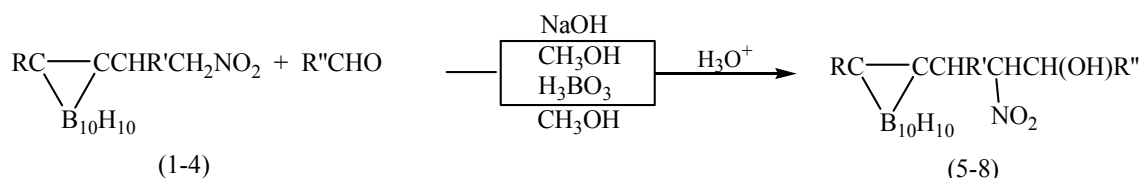
В последние годы внимание исследователей, работающих в области синтетической органической химии, сосредоточено на поиске и создании новых фармакологически активных веществ заданного спектра действия.

В этом отношении весьма перспективными представляются исследования в области карборанилсодержащих нитроалканов и их производных, в которых теснейшим образом переплетены интересы органической, биоорганической и элементоорганической химии. Это обусловлено многообразием теоретических проблем, связанных с их строением и свойствами, широкими перспективами использования карборанилсодержащих нитросоединений, нитроновых кислот и их эфиров в качестве эффективных противоопухолевых средств, а также рядом других не менее важных аспектов [1, 2].

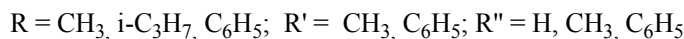
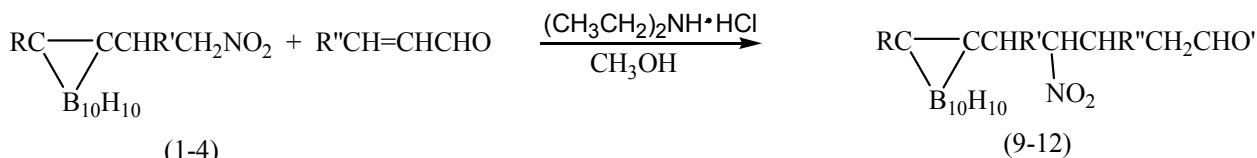
В связи с этим нами действием литий-*o*-карборанов на α,β -нитроолефины синтезированы карборанилсодержащие нитроалканы (1–4) и исследованы их реакции с предельными и α,β -непредельными альдегидами, металлоорганическими соединениями (BuLi и EtMgBr) и гидроксидами щелочных металлов (NaOH, KOH и др.).



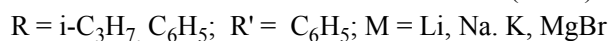
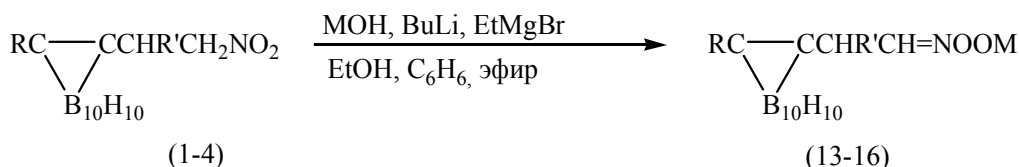
При этом установлено, что нитроалканы (1–4) при действии предельных альдегидов в метаноле в присутствии NaOH или H₃BO₃ образуют с высокими выходами нитроспирты (5–8).



Взаимодействие нитроалканов (1–4) с α,β -непредельными альдегидами в присутствии хлоргидрата диэтиламина протекает по Михаэлю и приводит к нитроальдегидам (9–12).

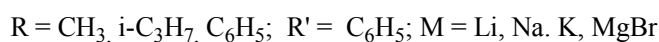
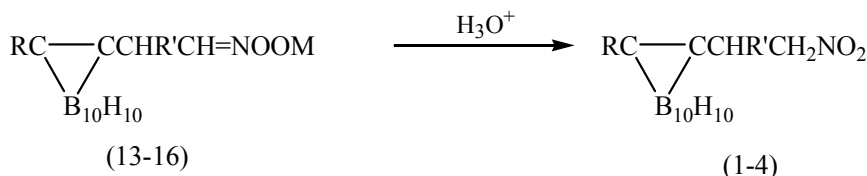


Реакции нитроалканов (1–4) с гидроксидами (NaOH и KOH) в водном спирте и металлоорганическими соединениями (BuLi, EtMgBr) соответственно в бензоле и эфире дают с количественными выходами соли нитроновых кислот (13–16).

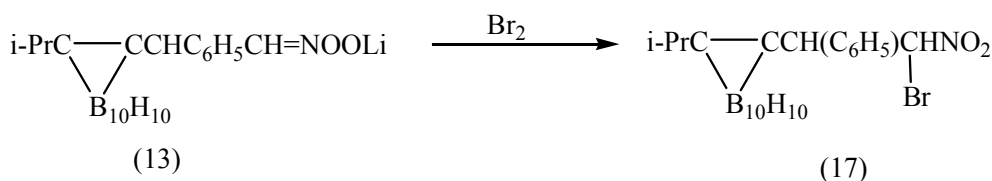


Полученные нами соли нитроновых кислот стабильны в растворах, являются доступными и удобными синтонами для исследования прототропных и таутомерных превращений, реакций галогенирования, C- и O-алкилирования и ряда других.

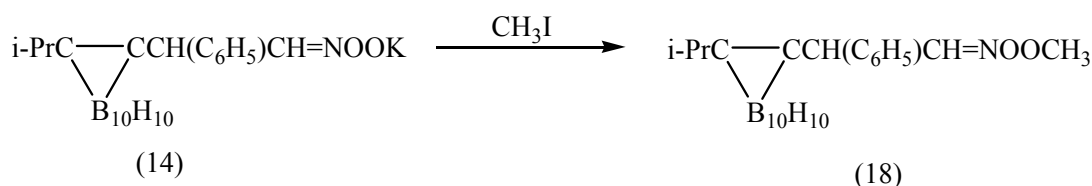
Нами найдено, что действие разбавленных и концентрированных кислот (HCl, H₂SO₄ и др.) на соли (13–16) приводит к образованию нестабильных нитроновых кислот, которые в результате таутомерной перегруппировки практически количественно превращаются в исходные нитроалканы (1–4).



Действие жидкого брома на литиевую соль (13) при 0 °С приводит к образованию α -бром-нитроалкана (17).

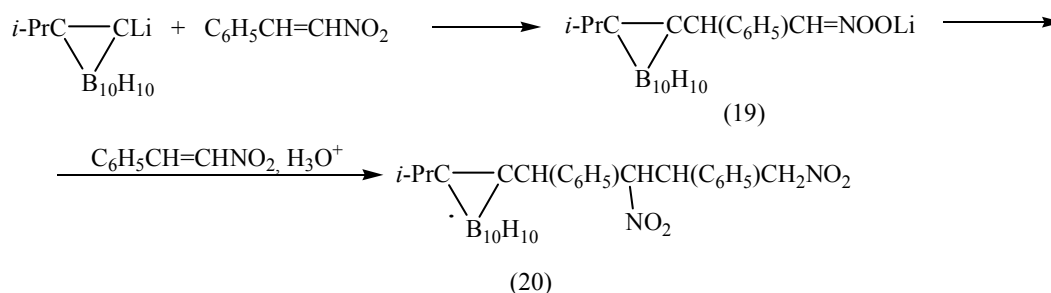


Взаимодействие калиевой соли (14) с галоидными алкилами (CH₃I, C₆H₅CH₂Cl, CH=CHCH₂Br) протекает неоднозначно и дает продукт O-алкилирования (18) лишь в случае CH₃I.

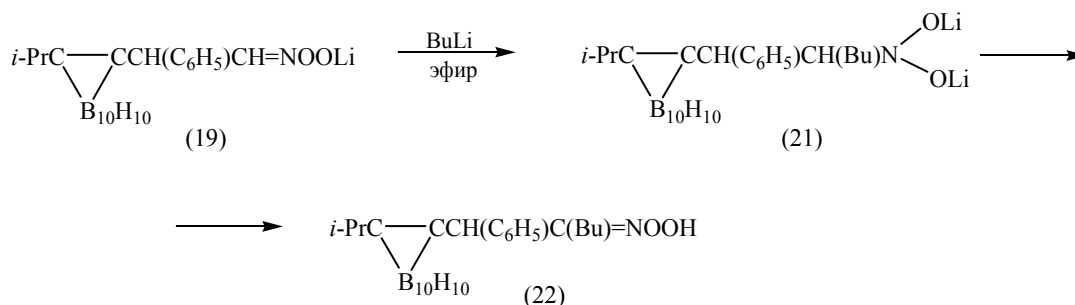


Хлористый бензил и бромистый аллил с калиевой солью (14) в обычно применяемых условиях практически не реагируют.

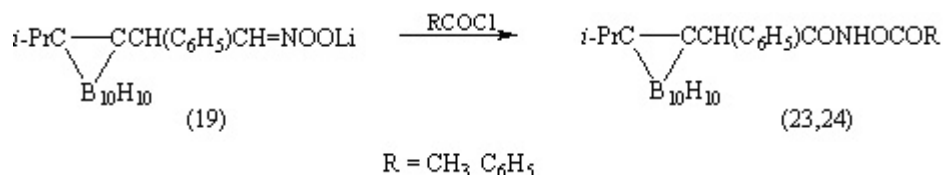
Реакция литиевой соли (19), полученной действием изопропил-*o*-карбораниллития на нитростирол, с нитростиролом приводит к С-алкилированию и образованию динитропроизводного (20), содержащего в своем составе первичную и вторичную нитрогруппы.



При действии на литиевую соль (19) BuLi в эфире образуется аддукт (21), который при обработке разбавленной HCl превращается во вторичную нитроновую кислоту (22), отличающуюся от первичных нитроновых кислот высокой термической стабильностью и парамагнетизмом.



Интересными в теоретическом и препаративном отношении представляются реакции литиевой соли (19) с хлорангидридами карбоновых кислот, приводящие к практически не изученным карборанилсодержащим производным гидроксамовых кислот (23, 24).



Разработанные нами препаративно удобные и технологичные методы синтеза карборанилсодержащих нитроалканов, производных нитроновых и гидроксамовых кислот открывают широкие перспективы получения новых фармакологически активных веществ и изыскание на их основе эффективных противоопухолевых и других лекарственных средств.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol» и «Sorbifil АФА», ИК-спектры снимали на приборе «Specord 75 IR» в KBr.

Синтез карборанилсодержащих нитроалканов (1–4). К эфирно-бензольному раствору 1-алкил(арил)-2-литий-*o*-карборана, полученному из 0,01 моля метил-, изопропил- или фенил-*o*-карборана, прибавили 0,011 моля β-нитростирола (или β-нитропропилена) в 5 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при 20 °С, 10 минут при 40 °С, затем охладили до 20 °С, обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над MgSO₄ и упарили. Из остатка выделили нитроалканы (1–4). Константы синтезированных нитроалканов соответствуют литературным данным [1].

Конденсация 2-(изопропил-*o*-карборанил)-2-фенил-1-нитроэтана (1) с уксусным альдегидом. К охлажденной до 0 °С смеси, состоящей из 0,01 моля нитроалкана (1) и 0,02 моля уксусного альдегида, в 20 мл метанола прибавили 0,011 моля концентрированного раствора NaOH и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции. По окончании реакции реакционную массу обрабо-

тали разбавленной (1:1) HCl, выпавшие кристаллы отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 3 г (80 %) нитроспирта (5), т. пл. 81–82 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3580–3410 (ОН), 3010 (СН), 2595 (ВН), 1570, 1365 (NO₂).

Найдено, %: С 47,91; Н 6,78; В 28,15. C₁₅H₂₉B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 47,49; Н 6,15; В 28,49.

Аналогично предыдущему опыту получили:

а) из 0,01 моля 2-фенил-2-(фенил-*о*-карборанил)-1-нитроэтана (2) и 0,02 моля уксусного альдегида 3,1 г (75 %) нитроспирта (6), т. пл. 89–90 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3560–3400 (ОН), 3000 (СН), 2590 (ВН), 1560, 1370 (NO₂).

Найдено, %: С 52,84; Н 6,96; В 26,49. C₁₈H₂₇B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 52,30; Н 6,54; В 26,15;

б) из 0,01 моля 2-(изопропил-*о*-карборанил)-2-фенил-1-нитроэтана (1) и 1,5 г параформа 3,13 г (85 %) нитроспирта (7), т. пл. 69–70 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3550–3405 (ОН), 2985 (СН), 2600 (ВН), 1565, 1355 (NO₂).

Найдено, %: С 46,47; Н 7,44; В 29,92. C₁₄H₂₇B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 46,02; Н 7,39; В 29,55;

в) из 0,01 моля 2-(изопропил-*о*-карборанил)-2-фенил-1-нитроэтана и 1,1 г (0,01 моля) свежеперегнанного бензальдегида 3,76 г (85 %) нитроспирта (8), т. пл. 105–106 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3550–3420 (ОН), 3005 (СН), 2595 (ВН), 1560, 1380 (NO₂).

Найдено, %: С 53,89; Н 6,98; В 24,72. C₂₀H₃₃B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 54,17; Н 7,45; В 24,38.

5-(Изопропил-*о*-карборанил)-4-нитро-3,5-дифенилпентаналь (9). Смесь эквимольных количеств (0,01 моля) 2-изопропил-*о*-карборанил)-2-фенил-1-нитроэтана (1), коричневого альдегида и хлоргидрата диэтиламина в 20 мл этанола перемешивали при 40 °С в течение 6 часов, затем обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили нитроальдегид (9), т. пл. 145–146 °С, выход 75 %.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3010 (СН), 2590 (ВН), 1735 (СО), 1565, 1375 (NO₂).

Найдено, %: С 57,01; Н 7,54; В 23,45. C₂₂H₃₃B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 56,53; Н 7,06; В 23,12.

Аналогично предыдущему опыту получили:

а) из 0,01 моля 2-фенил-2-(фенил-*о*-карборанил)-1-нитроэтана, 0,01 моля акролеина и 0,011 моля хлоргидрата диэтиламина нитроальдегид (10), т. пл. 149–150 °С, выход 80 %.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3010 (СН), 2590 (ВН), 1735 (СО), 1565, 1375 (NO₂).

Найдено, %: С 57,01; Н 7,54; В 23,45. C₂₂H₃₃B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 56,53; Н 7,06; В 23,12;

б) из 0,01 моля 2-(фенил-*о*-карборанил)-1-нитроэтана (3), 0,01 моля акролеина и 0,011 моля хлоргидрата диэтиламина нитроальдегид (11), т. пл. 130–131 °С, выход 75 %.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3000 (СН), 2600 (ВН), 1735 (СО), 1560, 1370 (NO₂).

Найдено, %: С 45,87; Н 6,53; В 30,10. C₁₄H₂₅B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 46,28; Н 6,88; В 29,75;

в) из 0,01 моля 2-метил-2-(фенил-*о*-карборанил)-1-нитроэтана (4), 0,01 моля коричневого альдегида и 0,011 моля хлоргидрата диэтиламина нитроальдегид (12), т. пл. 136–137 °С, выход 80 %.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3000 (СН), 2600 (ВН), 1740 (СО), 1570, 1360 (NO₂).

Найдено, %: С 54,26; Н 7,02; В 24,41. C₂₀H₂₉B₁₀NO₃.

Вычислено, %: С 54,67; Н 6,60; В 24,60.

Действие NaOH, KOH, BuLi и EtMgBr на нитроалканы

а) К 0,01 моля нитроалкана в 10 мл этанола прибавили 0,011 моля NaOH или KOH и реакционную смесь перемешивали в течение часа. По окончании реакции (ТСХ) образовавшуюся соль обрабатывали разбавленной минеральной кислотой (HCl, H₂SO₄) и реакционную массу проэкстрагировали эфиром. Экстракт упарили, из остатка выделили исходный нитроалкан.

б) К эфирно-бензольному раствору 0,01 моля нитроалкана прибавили 0,012 моля бензольного раствора BuLi или эфирного раствора EtMgBr. Реакционную массу перемешивали при 20 °С в течение 2 часов до окончания реакции (ТСХ), затем обработали разбавленной или концентрированной

HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка выделили исходный нитроалкан.

1-Бром-2-(изопропил-*о*-карборанил)-2-фенил-1-нитроэтан (17). К эфирно-бензольному раствору литиевой соли (13), полученной действием 0,012 моля BuLi на 0,01 моля 2-(изопропил-*о*-карборанил)-2-фенил-1-нитрометана при 20–40 °С, прибавили при 0 °С 0,012 моля жидкого брома. По окончании реакции (ТСХ) реакционную массу обработали водой и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили 3,4 г (82 %) бромнитроэтана (17), т. пл. 97–98 °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3010 (CH), 2595 (BH), 1500, 1370 (NO_2), 690 (CBr).

Найдено, %: C 37,93; H 6,13; B 26,42; Br 18,97. $C_{13}H_{24}B_{10}NO_2Br$.

Вычислено, %: C 37,67; H 5,80; B 26,10; Br 19,33.

Метилловый эфир 2-(изопропил-*о*-карборанил)-2-фенилэтаннитроновой кислоты (18). К эфирно-бензольному раствору 0,01 моля калиевой соли (15), полученной действием KOH на нитроалкан (2), прибавили при 30 °С 0,011 моля йодистого метила и реакционную смесь перемешивали при 35–40 °С в течение 6 часов. По окончании реакции (ТСХ) реакционную массу обработали водой и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили с выходом 75 % эфир (18), т. пл. 124–125 °С. Литературные данные [2]: т. пл. 123–124 °С.

4-(Изопропил-*о*-карборанил)-2,4-дифенил-1,3-динитробутан (20). К эфирно-бензольному раствору 0,01 моля изопропил-*о*-карбораниллития прибавили при 20 °С эфирный раствор 0,01 моля β -нитростирола и реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов. К образовавшейся литиевой соли (19) прибавили 0,01 моля нитростирола и реакционную массу оставили на ночь. По окончании реакции (ТСХ) реакционную смесь обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка выделили динитробутан (20), т. пл. 219–220 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3000 (CH), 2600 (BH), 1570, 1360 (NO_2).

Найдено, %: C 52,21; H 6,38; B 22,73; N 5,48. $C_{21}H_{32}B_{10}N_2O_4$.

Вычислено, %: C 52,07; H 6,60; B 22,32; N 5,79.

1-Бутил-2-(изопропил-*о*-карборанил)-2-фенилэтаннитроновая кислота (22). К 0,01 моля литиевой соли (19) прибавили при 20 °С эфирный раствор 0,012 моля BuLi. Реакционную смесь перемешивали при 30–40 °С в течение 3 часов, обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. После обычной обработки экстракта получили нитроновую кислоту (22), т. пл. 98–99 °С, выход 75 %.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3300–3100 (OH), 2980 (CH), 2580 (BH), 1680 (C=N).

Найдено, %: C 52,41; H 8,14; B 27,67. $C_{17}H_{33}B_{10}NO_2$.

Вычислено, %: C 52,18; H 8,44; B 27,62.

N-ацетокси(изопропил-*о*-карборанил)фенилацетамид (23). К литиевой соли (19), полученной из 0,01 моля изопропил-*о*-карбораниллития и 0,01 моля β -нитростирола, прибавили 0,01 моля хлористого ацетила. Реакционную смесь перемешивали при 20–30 °С в течение 4 часов, обработали водой и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, промыли раствором соды, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка после обычной обработки выделили 2,75 г (73 %) ацетамида (23), т. пл. 118–119 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3400 (NH), 2980 (CH), 2600 (BH), 1650 (C=O), 1150 (C–O).

Найдено, %: C 47,30; H 7,49; B 28,96; N 3,02. $C_{15}H_{27}B_{10}NO_3$.

Вычислено, %: C 47,75; H 7,16; B 28,65; N 2,71.

Аналогично из 0,01 моля литиевой соли (19) и 0,01 моля хлористого бензоила получили 3 г (70 %) N-бензоилокси(изопропил-*о*-карборанил)фенилацетамида (24), т. пл. 131–132 °С (бензол–гексан).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3390 (NH), 3000 (CH), 2590 (BH), 1660 (C=O), 1145 (C–O).

Найдено, %: C 54,78; H 6,87; B 24,87; N 3,48. $C_{20}H_{29}B_{10}NO_3$.

Вычислено, %: C 54,67; H 6,60; B 24,60; N 3,19.

References

- 1 Kazancev A.V., Aksartova L.M., Aksartov M.M. Reactions of lithium-*o*-carboranes with α,β -nitroolefines and their functional derivatives // *Organometallic chemistry*. — 1990. — Vol. 3. — № 6. — P. 1345–1350.
- 2 Kazancev A.V., Aksartova L.M., Aksartov M.M. Some reactions of lithium salts of carboranyl substituted nitroalkanes // *Synthesis and studying of functionally unsaturated, substituted compounds. Presiding*. — Karaganda, 1986. — P. 52–58.

А.В.Казанцев¹, Л.М.Аксартова², М.М.Аксартов¹, Ш.А.Хабибулин¹

Карборанилқұрамды нитроалкандардың және нитрон қышқылдары тұздарының синтезі және кейбір ауысулары туралы

Литий-*o*-карборандардың α,β -нитроолефиндерге, металлоорганикалық қосылыстардың және сілтілік металдар гидроксидтерінің карборанды нитроалкандарға әрекеті нәтижесінде карборанилқұрамды нитрокосылыстар мен нитрон қышқылының тұздары синтезделді. Нитроалкандардың альдегидтермен, нитрон қышқылы тұздарының минералды қышқылдармен, бром, йодты метил, нитростирол, карбон қышқылының хлорангидридтерімен және Гриньяр реактивтерімен реакциялары зерттелді. Сондай-ақ реакциялардың заңдылықтары және жүру жағдайларының арнайылығы анықталып, потенциалды фармакологиялық белсенділікке ие *o*-карборандардың функционалды туындылары синтезделді.

A.V.Kazantsev¹, L.M.Aksartova², M.M.Aksartov¹, Sh.A.Khabibulin¹

About synthesis and some transformations of carboranyl containing nitroalkanes and nitronic acids salts

Carboranyl containing nitro compounds and nitronic acids salts were synthesized by the action of lithium-*o*-carboranes onto α,β -nitro olefins; by the action of organometallic compounds and alkali metals hydroxides onto carborane nitroalkanes. The reactions of nitroalkanes with aldehydes, nitronic acid salts with mineral acids, bromine, methyl iodide, nitrostyrene, carboxylic acids chlorides and Grignard reagents were studied. Regularities and features of reactions proceeding were established, functional derivatives of *o*-carborane potentially possessing pharmacological activity were synthesized.

О.А.Нуркенов, Ж.Б.Сатпаева

ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной Республики Казахстан», Караганда
(E-mail: nurkenov_oral@mail.ru)**Конденсация гликозилтиоцианата
с гидразидами *o*- и *p*-гидроксibenзойных кислот**

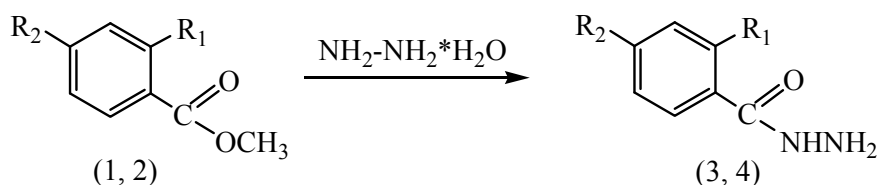
Взаимодействием гидразидов *o*- и *p*-гидроксibenзойных кислот с 1-изотиоциано-1-дезоксi-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозой, полученной из тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромида в ксильном растворе с роданидом свинца, синтезированы соответствующие ацетилированные тиосемикарбазидные производные. С применением современных методов ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии установлено строение синтезированных соединений. Полученные углеводсодержащие тиосемикарбазидные производные являются потенциально биологическими активными веществами, среди которых найдено вещество с умеренно выраженной антимикробной активностью.

Ключевые слова: гликозилтиоцианат, гидразиды *o*- и *p*-гидроксibenзойных кислот, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, тиосемикарбазидные производные.

Как известно, гликозилтиоцианаты играют большую роль в химии углеводов, являясь синтонами в синтезе различных биологически активных соединений. Кроме того, из литературных данных известно [1], что введение углеводных остатков в структуру биологически активных веществ приводит к увеличению их растворимости в воде и снижению токсичности. Следует отметить, что среди органических производных серы важное место занимают тиосемикарбазиды. Интерес к этим соединениям обусловлен, прежде всего, их высокой физиологической активностью, так как тиосемикарбазидные производные обладают ценными биологическими свойствами [2]: антимикробными, противовоспалительными и другими видами активности.

В связи с этим для нас представлял интерес синтез новых тиосемикарбазидных производных на основе широко используемых в медицинской практике препаратов метилсалицилата (метилэфир *o*-гидроксibenзойной кислоты) (1) и нипагина (метилэфир *p*-гидроксibenзойной кислоты) (2).

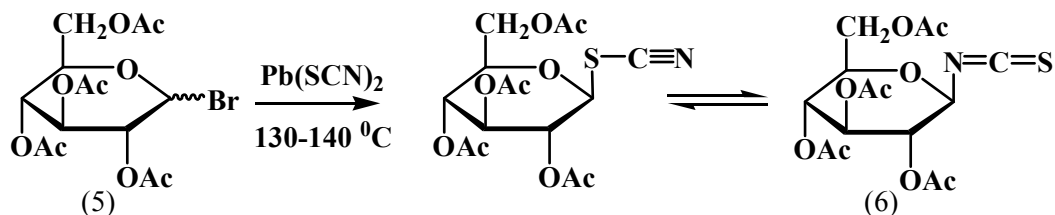
Так, взаимодействием метилсалицилата и нипагина с гидразингидратом осуществлены синтезы гидразидов *o*- и *p*-гидроксibenзойных кислот (3, 4).



где: R₁=OH, R₂ = H (1, 3); R₁=H, R₂=OH (2, 4).

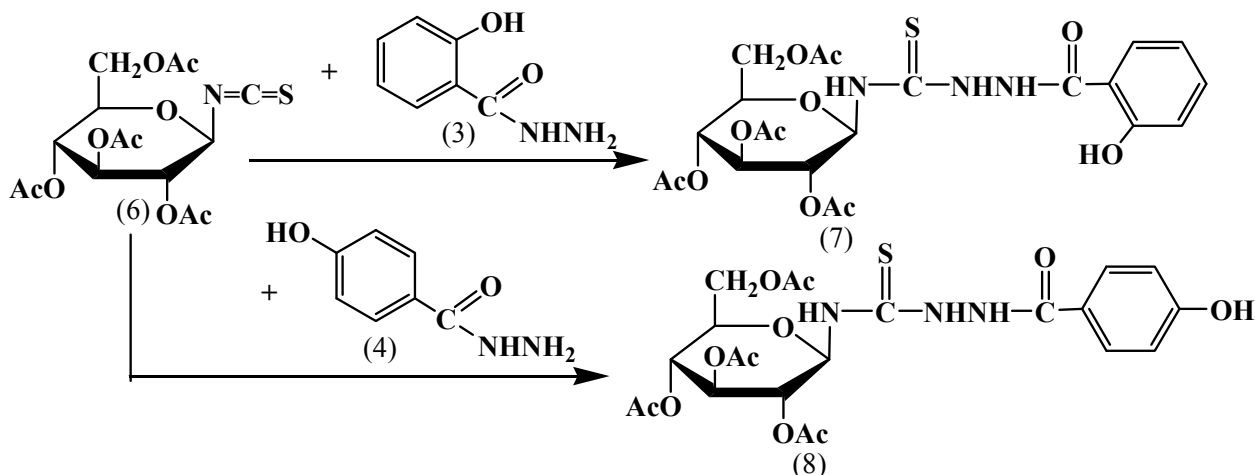
С целью получения гликозилтиосемикарбазидных производных на основе гидразидов *o*- и *p*-гидроксibenзойной кислот (3, 4) нами осуществлена следующая цепь превращений.

Вначале, исходя из пентаацетата D-глюкозы и раствора ацетоброма, представляющего собой раствор бромоводорода и бромацетангидрида в уксусной кислоте, нами синтезирован тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромид (ацетобромглюкоза) (5) по собственной разработанной и упрощенной методике, заметно отличающейся от классической, описанной по Вейганду [3], как простой выполнения, так и заметно более высоким выходом и чистотой. Далее полученную ацетобромглюкозу (5) вводили в реакцию замещения с полтора кратным избытком роданида свинца.



Для более полной конверсии в изотиоцианат реакцию проводили при кипячении в *о*-ксилоле в течение 8–12 часов. Далее полученный ксилольный раствор 1-изотиоциано-1-дезоксид-2,3,4,6-тетра-*О*-ацетил-β-*D*-глюкопиранозы (6) использовали без выделения в реакциях нуклеофильного присоединения гидразидов *о*- и *п*-гидроксibenзойных кислот (3, 4), сочетание которых с углеводным фрагментом может привести к существенному снижению токсичности.

Установлено, что 1-изотиоциано-1-дезоксид-2,3,4,6-тетра-*О*-ацетил-β-*D*-глюкопираноза (6) довольно легко реагирует с указанными гидрамидами в растворе *о*-ксилола при комнатной температуре. Синтезированные соединения (7, 8) после испарения растворителя получают с выходом 96,5 и 57,8 % соответственно. Это белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях, кроме предельных углеводородов. При этом соединения (7, 8) довольно легко очищаются методом перекристаллизации из смеси изопропанол–гексан или бензол–гексан с получением белых прозрачных кристаллов.



Основные физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных соединений (3, 4, 7, 8) приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений (3, 4, 7, 8)

№ соед.	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	Н		С	Н	Н
3	96,5	147	55,49	5,57	18,82	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	55,26	5,30	18,41
4	58,8	278	55,53	5,46	18,73	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	55,26	5,30	18,41
7	96,5	136	48,95	5,43	7,95	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O ₁₁ S	48,79	5,03	7,76
8	57,8	145	49,11	5,45	8,10	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O ₁₁ S	48,79	5,03	7,76

Состав и строение соединений (7, 8) подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H- и масс-спектропии.

В ИК-спектрах синтезированных соединений (7, 8) наблюдаются полосы поглощения при 1545–1575 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям тиоамидной группы (C=S), а также полосы поглощения в области 3320–3345 см⁻¹, характерные для валентных колебаний NH. Ацетатные группы углеводного кольца проявляются при 1750 (C=O) и 1240 см⁻¹ (O–C). Пиранозное кольцо в соединениях (7, 8) характеризуется полосой поглощения при 912–928 см⁻¹. Деформационные колебания связи C1–N в области 887–892 см⁻¹ обусловлены β-конфигурацией агликона.

Анализ спектра ЯМР ¹H синтезированного производного N-(2,3,4,6-тетра-*О*-ацетил-β-*D*-глюкопиранозил)-2-(4-гидроксibenзоил)гидразинокарботиоамида (8) показал, что в области сильного поля около 1,98 м.д. проявляются четыре синглета метильных протонов ацетатных групп. Сигналы четырех протонов H₁–H₄ пиранозного кольца проявляются при 4,88; 5,09; 5,31 и 5,9 м.д. четкими триплетами с КССВ *J* = 9,8; 9,3; 9,5 и 9,1 Гц, свидетельствующими о равнозначности резонирующего протона с соседними по пиранозному кольцу. Сигналы *гем*-ацильных метиновых протонов пиранозного кольца с ацетилированными гидроксильными группами выписываются в гораздо более слабом поле, чем свобод-

ароматический и тиосемикарбазидный остаток					
Na (J_{HNaB})	H _B	H _γ	NHC(S)	NHNHC(O)	NHNHC(O)
6,91 д. (°)	7,44 т.	6,94 т.	8,62 с.	10,48 с.	11,70 с.
7,76 д. (8,7 Гц)	6,77 д.	—	9,48 с.	9,75 с.	10,06 с.

Синтезированное соединение (7) прошло биологическое испытание на антимикробную активность. В результате проведенного биоскрининга установлено, что исследованное соединение N-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-2-(2-гидроксibenзоил)гидразинокaрботиоамид (7) проявляет умеренно-выраженную антибактериальную активность в отношении грамположительных штаммов (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*). Соединение N-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-2-(2-гидроксibenзоил)гидразинокaрботиоамид (7) показывает умеренно выраженную активность в отношении граммотрицательного штамма *Escherichia coli* и дрожжевого грибка *Candida albicans*.

Таким образом, нами на основе гидразидов *o*- и *n*-гидроксibenзойных кислот получены весьма перспективные в биологическом плане углеводсодержащие тиосемикарбазидные производные, среди которых найдено вещество с умеренно выраженной антимикробной активностью.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре с фурье-преобразователем «AVATAR-320» фирмы NICOLET в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре «Bruker DRX500» с частотой 500 МГц в растворе DMSO-d₆ относительно внутреннего стандарта TMC. Температуры плавления определены на приборе «Voetius». Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» в системе изопропиловый спирт–аммиак–вода — 7:3:1. Пластинки проявляли парами йода.

Гидразид *o*-гидроксibenзойной кислоты (3). К 15,2 г (0,1 М) метилового эфира салициловой кислоты в 30 мл изопропилового спирта при перемешивании прикапывали 7,5 г (0,15 М) гидразин-гидрата. Содержимое колбы оставили на 48 часов. Выпавшие кристаллы гидразида салициловой кислоты отфильтровали и перекристаллизовали из изопропилового спирта. Получили 11 г белого кристаллического вещества с т. пл. 147–149 °С.

Гидразид *n*-гидроксibenзойной кислоты (4) получен аналогично соединению (3).

N-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-2-(2-гидроксibenзоил)гидразинокaрботиоамид (7). К 16 мл раствора 1-изотиоциано-1-дезоксi-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозы в *o*-ксилоле, полученного *in situ* 8-часовым нагреванием при перемешивании ацетобромглюкозы, роданида свинца, добавляют 0,5 г (0,003 моля) гидразида *o*-гидроксibenзойной кислоты и перемешивают при комнатной температуре около 2 часов до отсутствия по ТСХ глюкозилizотиоцианата. Раствор упаривают под вакуумом до получения порошкообразного вещества белого цвета. Выход неочищенного вещества 1,72 г (96,5 %). После нескольких перекристаллизаций из бензола удается получить продукт с т. пл. 136–137 °С.

N-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-2-(4-гидроксibenзоил)гидразинокaрботиоамид (8) получен аналогично соединению (7).

References

- 1 Tashpulatov A.A., Rachmatullaev I., Afanasev V.A., Ismailov N. Synthesis and some reactions of glycoside isothiocyanates // Russian Journal of Organic Chemistry. — 1988. — Vol. XXIV. — № 9. — P. 1893–1897.
- 2 Dilanjan E.R., Ovsepjan T.R., Arsenjan F.G., Agoronjan A.A. // Pharmaceutical Chemistry Journal. — 1999. — Vol. 33. — № 10. — P. 15–16.
- 3 Weigand-Hilgetag. Methods of experiment in organic chemistry. — M.: Chemistry, 1968. — 820 p.

О.А.Нұркенов, Ж.Б.Сатпаева

**Орто- және *n*-гидроксibenзой қышқыл гидразидтерінің
гликозилизотиоцианатпен конденсациясы**

Орто- және *n*-гидроксibenзой қышқыл гидразидтерінің 1-изотиоциано-1-дезоксi-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-глюкопиранозбен, қорғасын роданидiмен ксiлолды ерiтiндiде, тиiстi ацетилденген тиосемикарбазидтi туындылары алынды. Синтезделген қосылыстардың құрылымы мен құрамы ИҚ-, ЯМР ¹H-спектроскопия сынды қазiргi заманғы физикалық-химиялық әдiстер арқылы дәлелдендi. Алынған көмiрсулардың тиосемикарбазидтi туындылары биологиялық белсендi заттар болып келедi. Оның iшiнде белсендiлiгi жоғары микробқа қарсы зат табылған.

O.A.Nurkenov, Zh.B.Satpaeva

**Condensation of glycosylisothiocyanate
with hydrazides of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acids**

Interaction of hydrazides of *o*- and *p*-hydroxybenzoic acids with 1-isothiocyano-1-dezoxy-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-*D*-glucopyranose obtained from tetra-O-acetyl-α-*D*-glucopyranosylbromide in xylene solution with lead thiocyanate were synthesized corresponding acetylated thiosemicarbazide derivatives. With application of modern methods as IR-, NMR ¹H-spectroscopy the structure of the compounds synthesized was established. Obtained carbohydrates containing thiosemicarbazide derivatives are potentially biological active compounds, among which the substance with moderately expressed antimicrobial activity was found.

А.Б.Суюнова, Н.В.Глоба, М.А.Безроднов, А.В.Собин, Н.А.Талжанов, Д.С.Балпанов

ТОО «Научно-аналитический центр “Биомедпрепарат”», Степногорск (E-mail: ayagozz@mail.ru)

Исследование мышечной ткани рыб Каспийского моря на содержание хлорорганических пестицидов

В статье представлены результаты трехлетних аналитических работ по изучению мышечной ткани рыб, отловленных в северной и центральной части казахстанского сектора Каспийского моря на содержание хлорорганических пестицидов методом газожидкостной хроматографией (ГЖХ). В части исследуемых образцов обнаружено превышение по суммарному содержанию α , β , γ -(ГХЦГ) изомеров и суммарному содержанию ДДТ и его метаболитов в морской рыбе. Изучена и отслежена кумулятивная активность хлорорганических пестицидов в мышечной ткани представителей ихтиофауны Каспия. Отмечено, что семейство Карповых (Cyprinidae) представляется перспективными аккумулятивными биоиндикаторами загрязнения морской экосистемы Каспия хлорорганическими пестицидами.

Ключевые слова: мышечная ткань рыб, казахстанский сектор Каспийского моря, хлорорганические пестициды, газожидкостная хроматография.

Антропогенное загрязнение биосферы компонентов природной среды неизбежно содержат подлежащие контролю токсические вещества. К ним могут быть отнесены и широко распространенные хлорорганические пестициды (ХОП), содержащиеся в микроконцентрациях [1–2].

Проблема биогенного загрязнения Каспийского моря тесно связана с его пестицидным загрязнением: до 40 % стойких хлорорганических соединений смывается с сельскохозяйственных полей дождем и талыми водами, а также из обрабатываемых лесных массивов, заболоченных участков рек, озер и т.д.

В организм рыб хлорорганические пестициды поступают осмотически, через жабры, и через пищеварительный тракт, с кормом, и через кожу, особенно поврежденную. Насыщение водной среды различными поллютантами ведет к функциональному накоплению, т.е. степени повреждающего действия токсикантов на организм рыб. Рыбы перестают питаться, теряют массу, отстают в росте и развитии, ослабляется их устойчивость к инфекционным и инвазионным болезням, а также неблагоприятным факторам среды.

При длительном воздействии вредные вещества накапливаются до токсического уровня в жировой ткани, внутренних органах и мышцах рыб, а также способны передаваться по трофической цепи, вызывая распад эритроцитов и некробиоз клеток паренхиматозных органов, потерю равновесия, нарушение координации движения (плавание в боковом положении, по кругу, спирали, штопорообразно и т.п.), тремор мускулатуры и судороги, угнетение, полную депрессию, потерю рефлексов, замедление движения, опускание на дно и гибель рыб. Потребление в пищу продуктов, содержащих токсические вещества, опасно для здоровья человека [3–6].

Данные исследования проводились в весенне-осенний период в 2008–2009 гг. на научно-исследовательском судне совместно с Научно-производственным центром Рыбного хозяйства АО «Каз-АгроИнновация». Произведен отлов семейств Осетровых (*Acipenser*), Карповых (*Cyprinidae*), Сельдевых (*Clupeidae*), Окуневых (*Percidae*), Сомообразных (*Siluriformes*).

Материалы и методы исследований

Материалами исследований являлись образцы мышечной ткани рыб семейств Карповых, Осетровых, Сельдевых, Окуневых, отловленных в северной и центральной части Каспия. Точки отлова рыб представлены на рисунке.

После отлова рыбу замораживали до температуры -22°C и хранили в полиэтиленовых пакетах. Для определения содержания хлорорганических пестицидов у рыбы удаляли чешую и внутренние органы, отбрасывали голову, кости и плавники, мышечную ткань рыб массой 250–300 г пропускали через мясорубку и тщательно перемешивали [7–8].

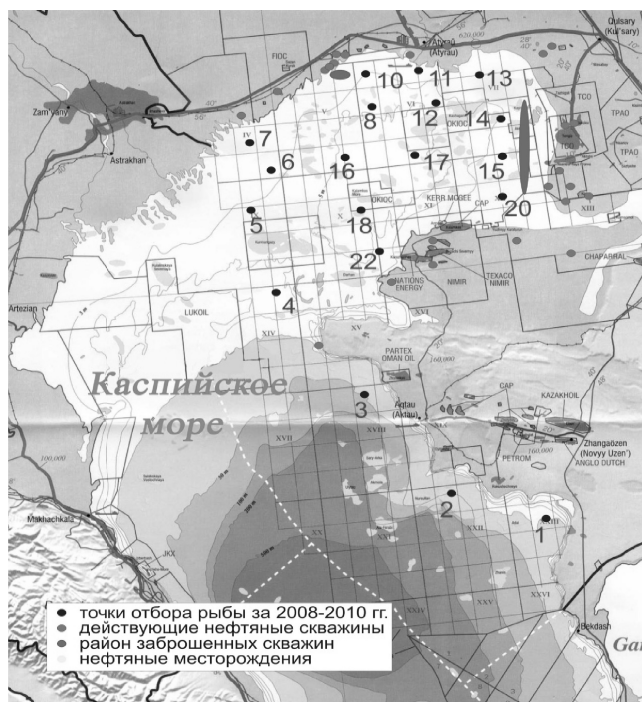


Рисунок. Точки отлова рыб

Измельченную навеску тщательно растирали в фарфоровой ступке с добавлением безводного сульфата натрия, количественно переносили в колбу вместимостью 250 мл, смывали смесью гексан-ацетон в соотношении 1:1. Далее помещали на встряхиватель для проведения экстракции в течение 90 мин. Полученные экстракты объединяли, отгоняли растворитель на ротационном испарителе до объема 0,5 мл, растворяли в гексане и очищали 3-кратно концентрированной серной кислотой. Полученный экстракт упаривали до объема 1 мл и определяли содержание хлорорганических пестицидов методом ГЖХ на газовом хроматографе «Hewlett Packard 6890» (США) с электронно-захватным детектором (ЭЗД), на капиллярной колонке НР-5, 30 м × 0,25 мм с толщиной пленки 0,83 мкм; температура колонки от 165 до 325 °С (скорость градиента температуры 10 °С/мин); температура детектора — 340 °С; скорость потока — 40 мл/мин [9].

Количественное определение хлорорганических пестицидов в исследуемых пробах проводили, используя калибровку электронно-захватного детектора (ЭЗД) раствором стандартных образцов α-, β-, γ-гексахлорциклогексана (ГХЦГ); 4,4-ДДЕ; 2,4-ДДД; 4,4-ДДД; 4,4-ДДТ фирмы ТОО «Лезарт».

Результаты и обсуждение

В летне-осенний период с 20 августа по 5 сентября 2008 г. были отловлены особи морских рыб из 8 точек: 4 (*Clupea caspia*), 20 (*Abramis brama*, *Lucioperca*), 15 (*Acipenser guldenstadti* Brandt, *Acipenser stellatus* Pall), 16 (*Acipenser guldenstadti* Brandt), 7 (*Abramis brama*, *Cyprinus carpio*), 8 (*Aspius aspius*), 11 (*Cyprinus carpio*), 13 (*Acipenser stellatus* Pall, *Abramis brama*).

Точки отбора и результаты исследований на содержание хлорорганических пестицидов в мышцах различного видового состава рыб, отловленных в северной и центральной части Казахстанского сектора Каспийского моря во время проведения 1-й экспедиции, представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, суммарное содержание α, β, γ-ГХЦГ изомеров в мышечной ткани обнаружено во всех точках, из них показано превышение в мышечной ткани леща, отобранного в точке 07, и севрюги, отобранной в точке 15, наблюдается превышение уровня МДУ в 1,7–1,8 раза. В мышечной ткани жереха (*Aspius aspius*) и судака (*Lucioperca*), отобранных в точке 08 и точке 20 по содержанию группы ДДТ и его метаболитов, превышение уровня МДУ составляет 1,1–1,5 раза. Эти точки отбора приближены к береговой части.

В остальных пробах содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб не превышает уровня МДУ.

В 2009 г., в период с 23 апреля по 15 мая, была проведена 2-я экспедиция. Результаты определения содержания хлорорганических пестицидов в мышцах рыб представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1

Содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб

Точка	Название	Сумма α , β , γ -(ГХЦГ) изомеров	Сумма ДДТ
4	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,1132	0,0135 ²
7	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,1662	0,1978 ¹
	Сазан (<i>Cyprinus carpio</i>)	0,0230	0,0198 ¹
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,3586	0,0354 ¹
8	Жерех (<i>Aspius aspius</i>)	0,0127	0,2727 ¹
11	Сазан (<i>Cyprinus carpio</i>)	0,0441	0,0313 ¹
13	Севрюга (<i>Acipenser stellatus</i> Pall)	0,0762	0,0738 ²
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,0757	0,0733 ¹
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,1117	0,1527 ¹
15	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,1042	0,1559 ²
	Севрюга (<i>Acipenser stellatus</i> Pall)	0,3740	0,0430 ²
16	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	н/о	0,0414 ²
20	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,1304	0,1465 ¹
	Судак (<i>Lucioperca</i>)	0,0823	0,4203 ¹
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,0009	0,0884 ¹
МДУ, мг/кг		0,2	0,2 ¹ 2,0 ²

Примечание. ¹ — в морской рыбе; ² — осетровые, лососевые, сельдевые.

Т а б л и ц а 2

Содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб

Точка отбора	Название рыбы	Сумма α , β , γ -(ГХЦГ) изомеров	Сумма ДДТ
3	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0280	0,0153 ¹
	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,0361	0,1720 ²
4	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,1110	0,0589 ²
7	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,1222	н/о
	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,1599	0,1544 ²
	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,1936	0,4496 ²
10	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,4241	н/о
	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	н/о	0,0408 ²
11	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,1008	0,1187 ²
13	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	н/о	0,2057 ²
	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,0487	0,3686 ²
	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,3714	н/о
15	Стерлядь (<i>Acipenser ruthenus</i>)	н/о	0,0162
	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0128	0,0401 ¹
	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,1046	0,3523 ²
16	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	н/о	0,0620 ²
	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	н/о	0,0998 ²
18	Осетр (<i>Acipenser guldenstadti</i> Brandt)	0,0791	0,0488 ²
	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0902	0,0345 ¹
20	Стерлядь (<i>Acipenser ruthenus</i>)	н/о	0,0206 ²
	Сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	н/о	0,2389 ²
	Сазан (<i>Cyprinus carpio</i>)	0,1138	0,0323 ¹
МДУ, мг/кг		0,2	0,2 ¹
			2,0 ²

Примечание. ¹ — в морской рыбе; ² — осетровые, лососевые, сельдевые.

Результаты таблицы 2 показывают, что превышение концентрации суммарного содержания α , β , γ -ГХЦГ изомеров в мышечной ткани отмечается в вобле (*Rutilus rutilus caspicus*), отловленной в точках № 10 и № 13 в 1,9–2,1 раза МДУ. В мышечной ткани рыб суммарное содержание группы ДДТ и его метаболитов обнаружено во всех точках, кроме воблы, находящейся в точках № 7, № 10, № 13. В остальных образцах хлорорганические пестициды находятся в пределах нормы.

В 2010 г., в период с 11 по 31 мая, была проведена 4-я экспедиция. Результаты содержания хлорорганических пестицидов в мышцах рыб, отловленных в северной части Казахстанского сектора Каспийского моря, представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Содержание хлорорганических пестицидов в мышечной ткани рыб

Точка отбора	Название рыбы	Сумма α , β , γ -(ГХЦГ) изомеров	Сумма ДДТ
5	Долгинская сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,0060	0,0234 ²
	Сом (<i>Silurus glanis</i>)	0,0060	0,2820 ¹
7	Белоглазка (<i>Abramis sapa</i>)	0,0077	0,0162 ¹
	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0094	0,0490 ¹
	Каспийский пузанок (<i>Alosa caspia</i>)	0,0083	0,0976 ²
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,0047	0,0754 ¹
	Судак (<i>Lucioperca</i>)	0,0087	0,0240 ¹
	Жерех (<i>Aspius aspius</i>)	0,0039	0,0118 ¹
8	Долгинская сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	0,0075	0,1068 ²
	Жерех (<i>Aspius aspius</i>)	0,0067	0,0578 ¹
14	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0034	0,0249 ¹
	Каспийский пузанок (<i>Alosa caspia</i>)	0,0030	0,0245 ²
	Жерех (<i>Aspius aspius</i>)	0,0145	0,1412 ¹
15	Каспийский пузанок (<i>Alosa caspia</i>)	0,0124	0,0179 ²
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,0103	0,1042 ¹
	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0766	0,0829 ¹
16	Каспийский пузанок (<i>Alosa caspia</i>)	0,0055	0,0681
18	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0084	0,1069 ¹
	Каспийский пузанок (<i>Alosa caspia</i>)	0,0259	0,0613 ²
	Кефаль (<i>Mugil cephalus</i>)	0,0730	0,0290 ¹
	Сазан (<i>Cyprinus carpio</i>)	0,0129	0,1621 ¹
20	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	2,0734	46,5045 ¹
	Лещ (<i>Abramis brama</i>)	0,0211	0,2222 ¹
22	Долгинская сельдь (<i>Clupea caspia</i>)	н/о	0,0693 ²
	Сазан (<i>Cyprinus carpio</i>)	н/о	0,0444 ¹
	Каспийский пузанок (<i>Alosa caspia</i>)	0,0171	0,0362 ²
	Жерех (<i>Aspius aspius</i>)	0,0209	0,1208 ¹
	Вобла (<i>Rutilus rutilus caspicus</i>)	0,0082	0,0392 ¹
МДУ, мг/кг		0,2	0,2 ¹
			2,0 ²

Примечание. ¹ — в морской рыбе; ² — осетровые, лососевые, сельдевые.

Из данных таблицы 3 в исследуемых образцах мышечной ткани рыб, отобранных во время проведения четвертой экспедиции, наблюдается превышение количества концентрации суммарного содержания α , β , γ -(ГХЦГ) изомеров. В вобле точки № 20 в 10,3 раза МДУ, а также в этой точке выявлено высокое суммарное содержание ДДТ и его метаболитов, которое составляет превышение в 232,5 раза МДУ; по этому же показателю в этой точке у леща (*Abramis brama*) отмечено превышение МДУ в 1,1 раза; в точке № 5 сом — в 1,4 раза превышение МДУ. В остальных случаях суммарное содержание α , β , γ -(ГХЦГ) изомеров и ДДТ и его метаболитов находится в пределах нормы или не обнаружено.

Из полученных аналитических данных морской ихтиофауны северной части Казахстанского сектора Каспийского моря вытекают следующие выводы:

1. Ряды концентрирования по убыванию на содержание хлорорганических пестицидов, по результатам исследования мышечной ткани рыб, можно распределить в следующем порядке:

– по суммарному содержанию α , β , γ -ГХЦГ) изомеров Вобла (*Rutilus rutilus caspicus*) > Сельдь (*Clupea caspia*) > Севрюга (*Acipenser stellatus* Pall) > Лещ (*Abramis brama*) > Осетр (*Acipenser guldenstadti* Brandt) > Стерлядь (*Acipenser ruthenus*) > Судак (*Lucioperca*) > Кефаль (*Mugil cephalus*) > Сазан (*Cyprinus carpio*) > Каспийский пузанок (*Alosa caspia*) > Жерех (*Aspius aspius*) > Белоглазка (*Abramis sapa*) > Сом (*Silurus glanis*);

– по суммарному содержанию группы ДДТ и его метаболитов Вобла (*Rutilus rutilus caspicus*) > Сом (*Silurus glanis*) > Лещ (*Abramis brama*) > Стерлядь (*Acipenser ruthenus*) > Осетр (*Acipenser guldenstadti* Brandt) > Сазан (*Cyprinus carpio*) > Жерех (*Aspius aspius*) > Судак (*Lucioperca*) > Каспийский пузанок (*Alosa caspia*) > Белоглазка (*Abramis sapa*) > Сельдь (*Clupea caspia*) > Севрюга (*Acipenser stellatus* Pall) > Берш (*Lucioperca volgensis*) > Кефаль (*Mugil cephalus*) > Бычок (*G. Fluviatilis*).

2. По общему загрязнению хлорорганическими пестицидами, семейства представлены в следующем виде: Карповые (*Cyprinidae*) > Осетровые (*Acipenser*) > Сельдевые (*Clupeidae*) > Окуневые (*Percidae*). Установлено, что семейство Карповых (*Cyprinidae*) представляется перспективными аккумулятивными биоиндикаторами загрязнения морской экосистемы Каспия хлорорганическими пестицидами.

References

- 1 Zemkov G.V., Zhuravleva G.F. Abnormal changes of kinetics at cumulative toxicosis in an organism as a criteria of resistance of fish population // Success in modern natural science. — 2004. — № 1. — P. 41–52.
- 2 Moldavskaya A.A., Zhuravleva G.F. et al. Physiological data provided by the producer of Acipenseridae in modern ecological conditions. Morphofunctional aspects on toxicosis expression in fish (experimental and field studies). — Astrakhan, 2005. — P. 14–16.
- 3 Fedorov L.A., Yablokov A.V. Postmortem and metabolic peculiarities of hepatobiliary symmetrical multiprocessing system changes when gastric ulcer and chronic exposure of pesticides take place. Pesticides as toxic impact on bio sphere and human being. — M.: Science, 1999. — 462 p.
- 4 Babkina E.I., Korotova L.G., Shlychkova V.V. Radiation chemical transformation of trace contaminants of organochlorine pesticides in solutions and food stuff. Argumentation on a list of pesticides, which are subject to priority-oriented in the external entity // Meteorology and hydrolog. — 1993. — № 7. — P. 35–43.
- 5 Lepine F.L. Effects of ionizing radiation on pesticides in a food irradiation perspective: A bibliographic review // J. Agric. Food Chem. — 1991. — Vol. 39. — P. 2112–2118.
- 6 Lepine F.L., Brochu F. et al. Gamma-Irradiation-induced degradation of DDT and its metabolites in organic solvents // J. Agric. Food Chem. — 1994. — Vol. 42. — P. 2012–2016.
- 7 MVI. MN 2352–2005. — 60 p.
- 8 SK/LI-LMO — 03 Laboratory regulations. Purification of extract's by means of slug acid. — 9 p.
- 9 SK/LI-LMO — 04 Laboratory regulations. Analysis of organic compounds by the method of gas-liquid chromatography / EZD. — 14 p.

А.Б.Сүйінова, Н.В.Глоба, М.А.Безроднов, А.В.Собин, Н.А.Талжанов, Д.С.Балпанов

Каспий теңізіндегі балықтардың бұлшық ет ұлпаларының құрамындағы хлорорганикалық пестицидтерді зерттеу

Мақалада Каспий теңізінің Қазақстан секторындағы солтүстік және орталық бөліктерінен аулап алынған балықтардың бұлшық ет ұлпаларын хлорорганикалық пестицид құрамына газдысұйық хроматография әдісі арқылы жүргізілген аналитикалық зерттеу жұмыстарының үш жылдық нәтижелері көрсетілді. Зерттелетін нұсқалардың кейбір бөлігінде α , β , γ -гексахлорциклогексан изомерлерінің жалпы құрамы бойынша және ДДТ-ң жалпы құрамы мен теңіз балығында оның метаболиттерінің шектен тыс екені анықталды. Каспий ихтиофауна өкілдерінің бұлшық ет ұлпаларында хлорорганикалық пестицидтердің шоғырлану белсенділігі байқалды. Каспий теңізіндегі экожүйенің хлорорганикалық пестицидтермен ластануында тұқы (*Cyprinidae*) тұқымдасы аккумуляциялық биоиндикатор ретінде болашағы зор екені айқындалды.

A.B.Suyunova, N.V.Globa, M.A.Bezrodnov, A.V.Sobin, N.A.Talzhanov, D.S.Balpanov

**Test of muscular tissue of Caspian Sea fishes
for the content of organochlorine pesticides**

The article represents the results of three-year analytical works on the researches of muscular tissue of fish caught in the North and Central part of Kazakh sector of Caspian Sea on the content of organochlorine pesticides by the method of gas-liquid chromatography. Excess of summary content of α , β , γ -isomers of hexachlorocyclohexane and summary content of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites was found in some marine fish samples investigated. Cumulative activity of organochlorine pesticides in muscular tissue of Caspian ichthyofauna representatives was studied and controlled. It was mentioned that *Cyprinidae* are represented as perspective accumulative biological pollution indicators of Caspian's marine ecological system by organochlorine pesticides.

Д.А.Валитов¹, А.С.Жолболсынова¹, Н.С.Саликова¹, А.Т.Кажмуратова²

¹Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск;

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

Влияние гумата натрия и поливинилового спирта на гелеобразование крахмала

Изучено влияние гумата натрия и поливинилового спирта на гелеобразование крахмала. Показано, что структурирование крахмала зависит от природы модифицирующего компонента. Время структурирования крахмала в присутствии гумата натрия увеличивается, при добавлении поливинилового спирта — уменьшается. Установлено, что гумат натрия ослабляет, поливиниловый спирт упрочняет структуру образующегося геля крахмала. При введении гумата натрия относительная вязкость водных растворов крахмала понижается, линейно уменьшаясь с его концентрацией.

Ключевые слова: гумат натрия, поливиниловый спирт, структурообразование крахмала, кинетика изменения.

Вопросам смешанных систем в настоящее время уделяется достаточно много внимания (термодинамические взаимодействия, совместимость и взаимная растворимость, реологические свойства смешанных систем, в том числе и с участием полиэлектролитов, корреляции, характеризующие смешиваемость, структуру и механические свойства полимерных смесей и др., подходы к созданию композиционных материалов) в силу широкого применения в самых различных отраслях народного хозяйства. Одним из важнейших способов создания полимерных композитов является метод модифицирования полимеров в общем растворителе, когда удастся получить композицию с необходимым сочетанием свойств. При этом особенно важно, что правильный выбор полимеров для смешения позволяет получить материал со свойствами, которыми не обладает ни один из использованных компонентов. Такой способ улучшения качества полимерных материалов широко применяется в различных отраслях промышленности. Физико-химические свойства таких полимеров значительно отличаются от аддитивных и являются устойчивыми в процессе эксплуатации. Получение смешанных студней биополимеров является перспективным приемом модификации их как гелеобразователей. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 % [1–6].

Достаточное количество работ посвящено образованию и исследованию физических гелей и их смесей. В работе Н.В.Каммера [7] рассмотрено фазовое поведение полимерных смесей, влияние термодинамики и реологии на фазовое состояние. Изучение структуры и динамики переходных гелей, влияние природы среды на структурообразование проводится в работах Ф.Танаки и М.А.Асаубекова [8, 9]. Отмечается, что к образованию гелей с физическими (водородными) связями склонны полиэлектролиты природного происхождения. Исследованы процессы образования полиэлектролитных комплексов (ПЭК) из белков в работе [10]. Показано влияние на структуру и свойства ПЭК таких параметров, как температура, pH, природа и концентрация солей, добавок пластификаторов, эмульгаторов и консервантов. Вопросы фазового состояния биополимеров рассмотрены и в работе [11]. Работы, посвященные гелеобразованию крахмала и гумата натрия, крахмала и поливинилового спирта, отсутствуют. Вместе с тем крахмал является одним из широко применяемых биополимеров в различных отраслях промышленности (пищевой, сельскохозяйственной), медицине, фармации. Наличие в этом полисахариде разных по строению и свойствам фракций амилозы и амилопектина обуславливают его способность к образованию гидрофильных взаимодействий с модифицирующими компонентами. Гуминовые кислоты и их производные, в частности, гумат натрия, получение которого является недорогим технологическим процессом, в последнее время широко изучается с целью расширения его адсорбционной способности. Модификатором крахмала синтетической природы выбран поливиниловый спирт, вопросы структурообразования которого достаточно широко рассмотрены с точки зрения образования ковалентных связей и модификации его различными компонентами (фенол, электролиты, карбоксиметилцеллюлоза, поли-N-винилпирролидон) [12–15].

Цель данной работы — исследование влияния гумата натрия и поливинилового спирта на строение крахмала и выявление наличия интерполимерных комплексов через изучение таких характеристик смешанных систем, как время структурирования, кинетика относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$, предельное напряжение сдвига и температура плавления крахмала, модифицированного гуматом натрия и поливиниловым спиртом, взятых в различных соотношениях.

В работе применялся крахмал картофельный, произведенный согласно ГОСТу 7699–78, имеющий следующие технические характеристики: влажность 17 %, зольность 0,35 %.

Гумат натрия был получен в ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК» извлечением из окисленного угля Шубаркольского месторождения щелочной экстракцией, содержание кислотных групп до 5 мг-экв/г, зольность 13–15 %.

Поливиниловый спирт (ПВС), примененный в работе, имел следующие технические характеристики: молекулярная масса 10^5 , влажность 10 %, зольность 0,01 %.

Синтез гибридных систем осуществляли путем смешения водных растворов крахмала и гумата натрия, крахмала и поливинилового спирта. Содержание гумата натрия и поливинилового спирта варьировали от 0 до 10 % (об.) по отношению к крахмалу. Смешение компонентов осуществляли на магнитной мешалке в течение 30 мин.

Несмотря на то, что существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей, для оценки комплексообразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане и дает достоверные воспроизводимые результаты.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Разница в отсчетах не превышала 0,2–0,3 с. Точность определения относительной вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Измерение температуры плавления проводили по методике, разработанной Ребиндер-Измайловой. Исследуемый раствор нагревали до 50 °С и вводили в стеклянную трубку со скошенным концом до метки. Заполненную трубку выдерживали в термостате при температуре $20 \pm 0,1$ °С в течение заданного времени. Для измерения температуры плавления трубку с застывшим студнем помещали в вертикально установленную пробирку и в середину столбика геля вводили безынерционную термопару. Шкала гальванометра проградуирована в градусах Цельсия (точность отсчета $\pm 0,1$ °С). За температуру плавления геля принимали температуру, соответствующую началу образования капли раствора на скошенном конце трубки. Проведенные измерения показали, что плавление студней происходит в узком интервале температур, который не превышает 0,2 °С и хорошо воспроизводим.

Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-сдвигаемой пластинки. Кюветы заполняли горячим исследуемым раствором и сразу же пластинку при помощи специального приспособления, которое позволяло опускать пластинку на фиксированную глубину, помещали в середину кюветы. Кюветы с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

На основании предварительных опытов было установлено, что гумат натрия влияет на критическую концентрацию студнеобразования водных растворов крахмала. Так, были найдены начальная концентрация смешиваемых растворов, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 10 % при введении гумата натрия в количестве 10 % (от крахмала).

Изучение времени структурирования показало, что гумат натрия оказывает определенное влияние и на процессы структурирования поливинилового спирта (табл. 1).

Оказалось, что в присутствии гумата натрия время структурирования водных растворов крахмала увеличивается, что является следствием усложнения процесса упорядочения макромолекул гумата натрия относительно макромолекул крахмала. Вместе с тем отметили, что образованная система проявляет свойства однородной системы, склонности к расслоению не выявлено.

Так как установление времени структурирования не определяет механизма этого процесса, то исследовалось влияние гумата натрия на гидродинамические и механические свойства водных растворов крахмала. Так как по вязкости смешанных систем можно судить о гидродинамических изменениях, происходящих в них, и учитывая, что исследуемые компоненты относятся к полиэлектролитам, то изучили динамику относительной вязкости. Изучение изменения относительной вязкости во

времени позволяет выявить наличие явлений ассоциаций и структурирования в разбавленных смешанных системах.

Т а б л и ц а 1

Зависимость времени структурирования 10 %-ного водного раствора крахмала от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Модифицирующее вещество	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси, % об.					
	0	2	4	6	8	10
Гумат натрия	37	42	48	53	58	64

Исследования кинетических изменений относительной вязкости показали, что относительная вязкость водных растворов крахмала понижается при введении гумата натрия, линейно уменьшаясь с его концентрацией (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора крахмала в зависимости от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, при содержании гумата натрия в смеси (% об.)					
	0	2	4	6	8	10
0	1,29	1,27	1,24	1,22	1,20	1,18
1	1,31	1,29	1,27	1,25	1,22	1,20
2	1,33	1,31	1,29	1,27	1,24	1,22
3	1,35	1,33	1,31	1,29	1,27	1,24
4	1,37	1,35	1,33	1,31	1,29	1,26

Отметили, что добавление в систему гумата натрия приводит к уменьшению относительной вязкости растворов крахмала в среднем на 8 % к моменту времени 4 суток при любом соотношении компонентов в смеси. Вероятно, гидрофильные взаимодействия карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп гумата натрия с функциональными группами крахмала приводят к разворачиванию его цепей, упорядочиванию их расположения вдоль потока, улучшает его гидродинамические свойства.

Прочностные характеристики смешанных систем изучали измерением предельного напряжения сдвига и температуры плавления в зависимости от состава смеси по истечении периода формирования смешанных студней, установленные на определении времени структурирования (табл. 1). Согласно таблице 1 установили, что период накопления прочности и формирования пространственной структуры в системе крахмала, модифицированного гуматом натрия, при его максимальном содержании 10 % составляет 4 суток.

Т а б л и ц а 3

Зависимость прочности 10 %-ных водных систем крахмала от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание гумата натрия в смеси, % (от крахмала)	Предельное напряжение сдвига, Pm , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	Температура плавления, T , $^{\circ}\text{C}$
0	50	55
2	47	52
4	45	49
6	42	46
8	40	43
10	37	39

Результаты таблицы 3 показывают, что увеличение содержания гумата натрия уменьшает прочность системы. Так, увеличение содержания гумата натрия в смеси от 2 до 10 % приводит к уменьшению предельного напряжения сдвига от 6 до 26 %, уменьшению температуры плавления от 5,5 до 29 %.

Уменьшение величин предельного напряжения сдвига и температуры плавления гелей крахмала в присутствии модифицирующего компонента, гумата натрия, свидетельствует об ухудшении реологических характеристик гелей крахмала. Механизм связывания макромолекул гумата натрия раствором крахмала связан с образованием как гидрофильных, так и гидрофобных взаимодействий, результатом которых является нарушение внутримолекулярных связей крахмала, формирующего трехмерную сетку гидрогеля.

Казалось интересным выявить влияние синтетического полимера — поливинилового спирта на структурообразование крахмала. Для сравнения данных провели исследования, подобные изученным (на основе крахмала и гумата натрия). Содержание поливинилового спирта также варьировали от 0 до 10 % от содержания крахмала. Изучили реологические характеристики — кинетику относительной вязкости разбавленных растворов (0,5 %), время структурирования, предельное напряжение сдвига, температуру плавления концентрированных систем (10 %) (табл. 4–6).

Т а б л и ц а 4

**Зависимость времени структурирования 10 %-ного водного раствора крахмала
от содержания поливинилового спирта, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Модифицирующее вещество	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси, % об.					
	0	2	4	6	8	10
Поливиниловый спирт	37,0	35,8	34,0	33,0	31,5	30,0

Оказалось, что в присутствии поливинилового спирта время структурирования водных растворов крахмала уменьшается, что является результатом проявления сил межмолекулярного притяжения между сближающимися частицами, ведущего к возникновению водородных связей и объединяющего молекулы поливинилового спирта и крахмала.

Т а б л и ц а 5

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора крахмала
в зависимости от содержания поливинилового спирта, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, при содержании ПВС в смеси, % об.					
	0	2	4	6	8	10
0	1,29	1,30	1,33	1,36	1,38	1,41
1	1,31	1,33	1,35	1,38	1,40	1,42
2	1,33	1,35	1,37	1,40	1,42	1,44
3	1,35	1,37	1,39	1,42	1,44	1,46
4	1,37	1,39	1,41	1,44	1,46	1,48

Система поливинилового спирта и гумата натрия при выбранных соотношениях довольно прочна по отношению к механическим воздействиям. 10 %-ные гели крахмала с увеличением содержания ПВС в смеси показывают увеличение прочностных характеристик (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

**Зависимость прочности 10 %-ных водных систем крахмала
от содержания поливинилового спирта, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Содержание ПВС в смеси, % (от крахмала)	Предельное напряжение сдвига, P_m , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	Температура плавления, T , $^{\circ}\text{C}$
0	50,0	55,0
2	50,9	55,8
4	51,8	56,5
6	52,8	58,0
8	53,7	59,0
10	54,6	59,8

Результаты исследования позволили сделать вывод, что поливиниловый спирт оказывает на структурообразование крахмала влияние, противоположное гумату натрия. Так, время, необходимое для образования трехмерной структуры крахмала в присутствии поливинилового спирта, уменьшает-

ся с увеличением содержания ПВС (табл. 4). Поливиниловый спирт способствует структурированию крахмала, что сказывается на увеличении вязкости системы при добавлении ПВС (табл. 5). Реология гелей крахмала в присутствии ПВС улучшается. Температура плавления увеличивается от 1,4 до 9 % при содержании ПВС в смеси от 2 до 10 %. Предельное напряжение сдвига при содержании ПВС в смеси от 2 до 10 % увеличивается от 1,8 до 9 % соответственно.

Таким образом, реокинетические исследования позволили сделать вывод, что присутствие линейных гидрофильных полимеров (ПВС) в реакционной системе позволяет уменьшить время гелеобразования крахмала, увеличить вязкость его растворов, получить более прочную трехмерную структуру.

Также можно сделать вывод, что сложная громоздкая структура гумата натрия, в отличие от достаточно простой линейной структуры ПВС, не способствует гелеобразованию крахмала. Время структурирования увеличивается, а прочность структур в присутствии гумата натрия, а также вязкость, напротив, уменьшаются.

References

- 1 Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamyrbekov G.K. Complexes of water-soluble polymers and hydro gels. — Almaty: Gylym, 2002. — 220 p.
- 2 Dreval V.E., Vasilev G.B. et al. Rheological properties of solutions of anionic and cationic poly electrolytes mixtures // Polymer Sci., A, 2008. — Vol. 50. — № 7. — P. 1172–1179.
- 3 Kuleznev V.N. Increasing of working ability of materials made from polymeric composites. — Tashkent: Tashkent Polytechnic Institute, 1991. — P. 3–14.
- 4 Osada Yoshihito. Polymer gels // J. Macromol. Sci. — 2004. — Vol. 1. — № 44. — P. 87–112.
- 5 Munk peter, hattam Paul, Du Aiangguo. Thermodynamic interactions in mixtures // J. Apl. Polym. Sci. Apl. Polym. Symp. — 1989. — Vol. 33. — P. 373–399.
- 6 Frolov Y.G., Krivoshepov A.F., Vitugina A.V. Rheological properties of solutions of water-soluble polyelectrolytes. — Tomsk: TPU, 1989. — 20 p.
- 7 Kammer H.W. The phase-behavior of polymer blends-effects of thermodynamics and rheology // Acta polym. — 1991. — Vol. 42. — № 11. — P. 571–576.
- 8 Tanaka F. Structure and dynamics of transient gels // Progr. Theor. Phys. Suppl. — 1997. — Vol. 126. — P. 257–260.
- 9 Asaubekov M.A., Bekturov E.A., Shaihtudinov E.M. Influence of medium nature on structural formation of polymers // Reports of AS PK. — 1996. — № 1. — P. 61–65.
- 10 Kaimin I.F., Ozolinya G.A. Gel-like compositions on the basis of poly electrolytes of natural origination // Theses of Reports. — M., 1997. — P. 3–37.
- 11 Patlazhan S.A. Diagrams of solutions of polymers forming thermo reversible gels // Polymer Sci., A-B. — 1998. — Vol. 40. — № 5. — P. 860–867.
- 12 Patuk L.K. Influence of electrolytes on structural formation in solutions of P.V.A. // Theses of Reports. — Odessa, 1983. — P. 253.
- 13 Matsuzawa S. Gelation in the mixture of P.V.A. – phenol – water // Colloid and Polym. Sci. — 1981. — Vol. 259. — P. 1147–1150.
- 14 Frazee-Frazenko L.M. Structural-mechanical investigations of mixtures of P.V.A. and water-soluble carboxymethyl cellulose // Theses of Reports. — Ivanovo, 1986. — P. 73.
- 15 Vaziluk T.N., Melnik N.P., Menzheres G.Ya. Modification of P.V.A. with polyvinyl pyrrolidone // Prob. Of Chemistry and Chemical Engineering. — 2003. — Vol. 2. — P. 57–60, 195, 200.

Д.А.Валитов, А.С.Жолболсынова, Н.С.Саликова, А.Т.Қажмұратова

Крахмалдың гелі түзу қабілетіне натрий гуматының және поливинилспиртінің әсері

Крахмалдың гелі түзуіне натрий гуматы мен поливинил спиртінің әсері зерттелінді. Крахмалдың құрылыстануы модифицирлейтін компоненттің табиғатына байланысты екені көрсетілген. Крахмалдың құрылыстану уақыты натрий гуматының қатысында жоғарлайды, ал поливинил спирті қосқанда төмендейді. Натрий гуматының түзілетін крахмал гелінің құрылысын әлсірететіні, ал поливинил спиртінің құрылысын қатайтатыны анықталды. Түзілетін крахмал гелінің құрылымын натрий гуматының әлсірететіні, ал поливинил спирті беріктендіретіні анықталды. Натрий гуматын енгізгенде крахмалдың сулы ерітінділерінің салыстырмалы тұтқырлығы, оның концентрациясы сызықты азая отырып, төмендейді.

D.A.Valitov¹, A.S.Zholbolsynova¹, N.S.Salikova¹, A.T.Kazhmuratova²

Influence of sodium humate and polyvinyl alcohol on gelation of starch

The effect of sodium humate and polyvinyl alcohol on gelation of starch was studied. It was shown that the structuring of starch depends on nature of modifying component. The time of starch structuring is increased in the presence of sodium humate, whereas while addition of polyvinyl alcohol reduces it. It was found that sodium humate weakens and polyvinyl alcohol strengthens the structure of forming starch gel. It was established that sodium humate weakens and polyvinyl alcohol strengthen the structure of forming starch-gel. At addition of sodium humate relative viscosity of water solutions of starch is decreased linear reducing with its concentration.

L.Zh.Zhaparova¹, Y.M.Tazhbayev¹, M.Zh.Burkeev¹, T.S.Zhumagalieva¹, J.Kreuter²¹*Y.A.Buketov Karaganda State University (E-mail: lyazzh@mail.ru);*²*Institute of Pharmaceutical Technology, Johann Wolfgang Goethe University, Frankfurt/Main, Germany*

Synthesis of polymeric nanoparticles on the basis of butyl cyanoacrylate for transport of antitumor drug preparation «Arglabin»

The possibilities of obtaining of polybutyl cyanoacrylate nanoparticles loaded with antitumor drug «Arglabin» are considered in this article. The influence of the ratio of reacting components on yield of polymeric nanoparticles has been studied. Optimum conditions of synthesis of polymeric particles containing drug preparation have been found. It was established that following conditions can be taken as an optimal: concentration of emulsifier — 5 % on monomer basis, temperature regimen is 25 °C and monomer concentration — 2 %. Novel conductometric method of quantitative determination of «Arglabin» in the reaction medium was suggested. Binding degree of drug with polymer determined by conductometric method was around 75 %.

Key words: «Arglabin», synthesis of polymeric nanoparticles, butyl cyanoacrylate.

One of the fast developing branches of pharmaceutical industry is creation of novel drug formulations with prolonged effect on the basis of polymeric carriers, which provides directed transportation of drug to target-organ. Nowadays to achieve this goal different technological methods are used. One of them is working out of biocompatible drug delivery systems which consist of the complex of drug with polymer material which is biodegradable. Among such systems nanosomal formulations of drug preparations are finding wide application [1]. The use of polymeric nanoparticles (NPs) and nanocapsules immobilized with drug allows to decrease side reactions, to achieve higher therapeutic effect of the drug, thus prolonging the efficiency of drug preparation.

One of the most often used non-toxic and biodegradable synthetic polymers is polyalkyl cyanoacrylate. Owing to their ability to incorporate different drug preparations they are still of great interest of scientists as drug delivery systems. There are many publications devoted to the creation of novel drug formulations on the basis of polyalkyl cyanoacrylates there [1–4]. In connection with this polybutyl cyanoacrylate (PBCA) has been chosen as a polymeric basis in this work.

The aim of the work was to synthesize polymeric NPs loaded with antitumor drug «Arglabin» Chemical structures of butyl cyanoacrylate (BCA) (1) and «Arglabin» (2) are shown in Fig. 1.



Figure 1. Chemical structures of butyl cyanoacrylate (1) and dimethylaminoarglabin hydrochloride (2)

Experimental part

Materials. Organic solvents and raw materials were purified according to techniques given in works [5, 6]. «Arglabin» was a gift of AS ISEH «Phytochemistry».

Synthesis of butyl cyanoacrylate. Synthesis of monomer was carried out using improved method of V.V.Korshak et al. (Institute of elementorganic compounds named after A.N.Nesmeyanov, 1985) [7]. The method consists of several stages the final one of which is formation of oligomers of butyl cyanoacrylate followed by depolymerization of the product.

Preparation of PBCA NPs loaded with dimethylaminoarglabin hydrochloride. PBCA NPs were prepared by anionic polymerization method similar to those described in several papers [1–3]. Briefly, the monomer was added into preliminarily acidified till pH 2.5–3.0 (with 0.01 M H₂C₂O₄·2H₂O) water containing surfactant (Tween 85) while constant stirring. The process was carried out 2 hours.

For the preparation of the polymer incorporated with drug the same procedure as for preparation of unloaded NPs has been used with the difference that the drug was dissolved in acidified water solution before addition of the monomer.

Determination of binding degree by conductometric method. The measurements of electrical conductivity of solutions were performed on Conductivity meter Type OK-102 (Hungary) № 1182 ООО «Econics-Expert» and INN/KPP 7728209000/772801001 (Moscow) using platinum electrodes, thermostat UTU-2/77 (Polanol) with thermostatic electrical cell with volume (293 K) 25 ml.

Results and discussion

At present time the problem of treatment of tumor diseases have global character. Nowadays there are many antitumor preparations in medicine, however long-term and intensive chemotherapy of tumor with highly active drugs often leads to expressed toxic effects. Domestic preparation «Arglabin» possesses high antitumor activity from three types of cancer (breast cancer, primary liver cancer, cancer of lungs and ovary) and for several years it has been successfully used for the treatment of various cancers in a form of an injection. By obtaining nanosomal formulations of this drug on polymer basis the increase of therapeutic activity of «Arglabin» can be achieved [8]. In connection with this the possibility of obtaining of PBCA NPs loaded with antitumor drug «Arglabin» was studied.

One of the most widely used methods to synthesize polymeric NPs is emulsion polymerization, as it gives opportunity to obtain the product with rather high yield and satisfactory characteristics. Emulsion polymerization technique for alkyl cyanoacrylates were first introduced by scientific group of P. Couvreur in 1979 with the aim of obtaining polymeric NPs for directed transportation of drug preparations [4].

It was previously shown that by varying polymerization conditions of alkyl cyanoacrylates one can get NPs with the size ranging from 50 to 300 nm [1–5]. Therefore a number of experiments have been carried out in the direction of selection of optimum conditions of emulsion polymerization for obtaining ultra-sized particles of PBCA.

The change of medium pH in the range 1.5–3.5 allows to regulate the size of NPs within the interval 250–500 nm. Essential meaning on the size of polymeric particles in emulsion polymerization conditions has monomer concentration. A number of experiments have been carried out on optimization of the conditions of obtaining particles of nanometric size. PBCA particles were separated using membrane with diameter of porous 1000 nm.

With the aim of obtaining stable emulsion and opportunity of controlling the polymerization process the ratio of reacting components (monomer, emulsifier, stabilizer, etc.) was varied. In this case as an emulsifier and stabilizer Tween 85 and α , D-glucose were used accordingly. The concentration of Tween 85 was changed from 0.5 to 5 % on monomer basis. The results are given in Table 1.

Table 1

Emulsion polymerization of butyl cyanoacrylate with different concentrations of emulsifier and stabilizer [M] = 2 %

Tween 85, %	Stabilizer, α , D-glucose, %	Temperature, °C	Yield of the fraction of particles with size less than 1000 nm, %
0,5	0,5	20	–
0,5	1,0	20	–
0,5	2,0	20	–
2,0	0,5	25	14,5
2,0	1,0	25	17,2
2,0	2,0	25	16,4
5,0	0,5	25	51,3
5,0	1,0	25	58,3
5,0	2,0	25	58,6
5,0	0,5	30	14,8
5,0	1,0	30	20,4
5,0	2,0	30	21,7

From data shown it is seen that optimum concentration of emulsifier required for obtaining homogeneous system is 5 % on monomer mass. When the content of Tween 85 in the solution less than 5 % (on mass of BCA) unstable emulsion with the precipitation of aggregated particles is formed. Also when solution con-

tains 0.5 % of emulsifier (on monomer mass) and less than 2 % of stabilizer the particles of nanometer size are not formed.

With the aim of improving the polymerization conditions a number of experiments in the direction of controlling the reaction temperature have been performed. An optimum temperature regimen for carrying out the synthesis of PBCA NPs is 25°C. With the increasing of temperature the reaction goes faster and the polymer yield increases, but at the same time the partition of the particles with the size of less than 1 µm decreases (to 14.8 %).

With increasing monomer concentration in the solution the polymerization rate increases (Table 2).

Table 2

**Emulsion polymerization of butyl cyanoacrylate
in different concentration of monomer [E] = 5 %, [glucose] = 1 %, T = 25 °C**

[M], %	Yield of polymer during 2 hours, %	Yield of the fraction of particles with size less than 1000 nm, % (from the amount of polymer, %)
0,1	19	66
0,5	26	65
1,0	45	62
2,0	67	58
2,5	70	40
5,0	79	21
10,0	85	10

However in that case the partition of particles with nanometric size decreases. At monomer concentration less than 2 % the yield of fraction till 1000 nm is sufficiently high and the yield of polymer is 67 % which is also acceptable. When using higher concentrations of the monomer (> 2 %) the partition of particles with required size decreases reasonably. For instance, at monomer concentration 2.5 % in comparison with 2 % monomer concentration in the solution the yield of polymer fraction with particle diameter less than 1 µm grows less to 18 %. As a result of experiments the concentration of BCA 2 % have been chosen as an optimal concentration for the formation of nanosized polymeric particles.

The next step was immobilization of polymer with drug preparation «Arglabin». When carrying out polymerization of alkyl cyanoacrylates to obtain higher incorporation of the drug into polymeric matrixes the loading is performed with hydrophilic forms of the drug preparations (e.g. Ampicillin, Actinomycin D, Doxorubicin hydrochloride and others) [8, 9]. In this work the loading of polymer was done with water-soluble form of the drug — dimethylaminoarglabin hydrochloride.

Polybutyl cyanoacrylate NPs loaded with antitumor drug «Arglabin» was obtained by incorporation of the drug into polymer matrix directly in the during polymerization of the monomer (hydrophilic form of the drug was used). In this case there is the difficulty in determination of binding degree of polymer with drug there. Previously spectrophotometric method was used for the determination of quantity of immobilized drug. However the drawback of this method is that during ultrafiltration some quantity of bounded Arglabin is passes through the membrane and washed out to the supernatant solution. Therefore novel conductometric method based on additivity of specific conductivity of the components of the system was worked out. Conductometric method allows to determine the binding of Arglabin with polymer directly in the reaction medium without preliminary separation of NPs. For carrying out the measurements Conductivity meter Type OK-102 device with platinum electrodes and thermostatic cell were used. The concentration of unbound Arglabin was calculated using calibration curve. As an electrical conductivity of solutions is additive value first electrical conductivity of the components of the system were measured then necessary amendments have been done. For the concentrations of Arglabin of 5–60 mkg/ml the change of the meaning of specific electrical conductivity can be described by the following equation: $y=86,3x+1,5$. The results are given in Fig. 2.

With the increase of concentration of dimethylaminohydrochloride in water specific electricity of the solution increases (Fig. 2). The solution of surfactant has considerably low meaning of electrical conductivity even at its rather high concentration. In the presence of surfactant Arglabin's conductivity is higher which is due to the additivity of meaning of specific electrical conductivity.

Conductometric method of quantitative determination of Arglabin in the reaction medium is suitable not only for analysis of binding degree of drug but also for diagnosis of the release of biologically active substance from polymeric matrix.

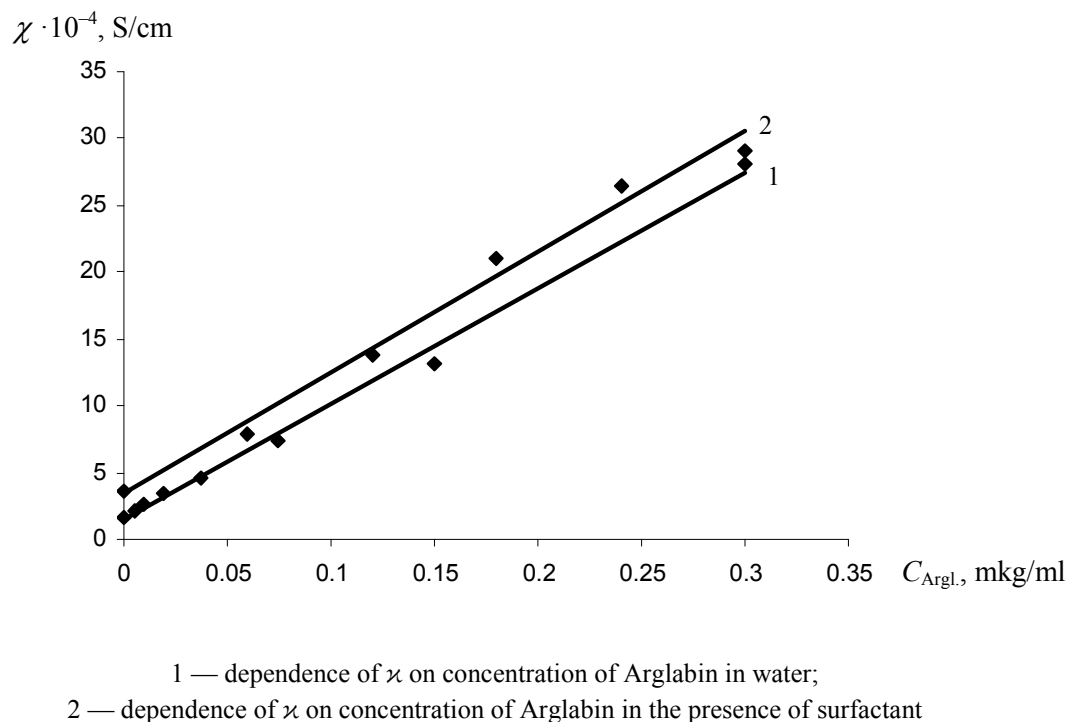


Figure 2. Dependence of electrical conductivity on concentration of dimethylaminoarglabin hydrochloride

As it was mentioned above polymerization of alkyl cyanoacrylates goes by anionic mechanism, therefore it's necessary to support an acidic medium. In order to keep medium pH in the range of 2.0–3.0 it was decided to use weak organic acid — oxalic acid instead of the solution of hydrochloric acid, as strong acid may lead to the destruction of the drug. Also being a strong electrolyte (having high electrical conductivity) hydrochloric acid can cover the diapason of measurements. After finishing the reaction the acid is titrated by sodium hydroxide till neutral pH, as a result of which the precipitation formed doesn't interfere to determine the quantity of the drug in the reaction medium.

Binding degree of PBCA with Arglablin determined by conductometric method was 75 %. It was shown in literature that in most cases when obtaining polymer-immobilized complexes the binding degree of drug with polymer doesn't exceed 20 %. High meaning of binding of polymer with drug allows to hope that the use of PBCA containing «Arglablin» will give opportunity to raise the efficiency of the drug in comparison with standard drug form.

So method of the synthesis of PBCA NPs loaded with antitumor drug preparation «Arglablin» with high drug content was worked out.

References

- 1 Kreuter J. Nanoparticles; Colloidal Drug Delivery Systems. — New-York: Marcel Dekker, 1994.
- 2 Vauthier C., Dubernet C. *et al.* Drug delivery to resistant tumors: the potential of poly(alkyl cyanoacrylate) nanoparticles // J. Controlled Release. — 2003. — Vol. 93. — P. 151–160.
- 3 Vauthier Ch., Dubernet C., Fattal E. *et al.* Poly(alkylcyanoacrylates) as biodegradable materials for biomedical applications // Advanced Drug Delivery Reviews. — 2003. — Vol. 55. — P. 519–548.
- 4 Couvreur P., Kante M. *et al.* Polycyanoacrylate nanocapsules as potential lysosomotropic carriers: preparation, morphological and sorptive properties // J. Pharm. Pharmacol. — 1979. — Vol. 31. — P. 331–332.
- 5 Vaisberg A. Organic solvents. — Moscow: Foreign literature, 1958.
- 6 Toropceva A.M. Manual for laboratory work on chemistry and technology of high molecular compounds. — Moscow: Chemistry, 1972.
- 7 A.c. 1168552, USSR. Claim 15.07.83. Method of obtaining of α -substituted cyanoacrylates. Institute of elementorganic compounds named after A.N.Nesmeyanov / Korshak V.V., Polyakova A.M., Pavlova C.-C.A., Sayid-Galiev E.E., Ashchotova L.M., Lopatina I.V. 3624212/23–04, printed in B.I., 1985, № 27. MKI. C 07 c 121/413, 120/00.
- 8 Zhaparova L., Tazhbayev Y. *et al.* Preparation and investigation of antitumor drug Arglablin loaded human serum albumin nanoparticles // Trends in Cancer Research. Ltd. India. — 2008. — Vol. 4. — P. 43–47.

9 Page-Clisson M.-E., Pinto-Alphandary H. et al. Development of ciprofloxacin-loaded nanoparticles: physicochemical study of the drug carrier // J. Controlled Release. — 1998. — Vol. 56. — P. 23–32.

10 Brasseur F., Couvreur P. et al. Actinomycin D adsorbed on polymethylcyanoacrylate nanoparticles: Increased efficiency against an experimental tumor // Eur. J.Cancer. — 1980. — Vol. 16. — P. 1441–1445.

Л.Ж.Жапарова, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Бүркеев, Т.С.Жұмағалиева, Й.Кройтер

Ісікке қарсы «Арглабин» препаратын тасымалдау үшін бутилцианоакрилат негізіндегі полимерлі нанобөлшектерді синтездеу

Мақалада ісікке қарсы препарат «Арглабинмен» иммобилизацияланған полибутилцианоакрилатты нанобөлшектерді алу мүмкіндіктері қарастырылған. Әрекеттесуші компоненттер қатынасының полимерлі нанобөлшектердің шығымына әсері зерттелді. Құрамында дәрілік препараты бар полимерлі бөлшектерді синтездеудің ықшамды жағдайлары табылды. Келесі шарттарды оңтайлы деп есептеуге негіз бар: эмульгатор концентрациясы — мономер массасының 5 %-ы, температура — 25 °C және мономер концентрациясы — 2 %. «Арглабиннің» реакциялық ортадағы сандық мөлшерін анықтаудың жаңа кондуктометрлік әдісі ұсынылды. Бұл әдіс дәрілік заттың полимермен байланысу дәрежесі 75 % шамасында болатынын анықтауға мүмкіндік берді.

Л.Ж.Жапарова, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Бүркеев, Й.Кройтер, Т.С.Жұмағалиева

Синтез полимерных наночастиц на основе бутилцианоакрилата для транспорта противоопухолевого препарата «Арглабин»

В статье рассмотрены возможности получения наночастиц полибутилцианоакрилата, иммобилизованных противоопухолевым препаратом «Арглабин». Исследовано влияние соотношений реагирующих компонентов на выход полимерных наночастиц. Найдены оптимальные условия синтеза полимерных частиц, содержащих лекарственный препарат. Установлено, что оптимальными можно считать следующие условия: концентрация эмульгатора — 5 % от массы мономера, температурный режим 25 °C и концентрация мономера — 2 %. Предложен новый кондуктометрический метод количественного определения «Арглабина» в реакционной среде; данный метод позволил определить, что степень связывания лекарства с полимером составила 75 %.

Л.Ж.Жапарова¹, Е.М.Тажбаев¹, М.Ж.Буркеев¹, А.Т.Кажмуратова¹, А.М.Ван Херк²¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: lyazzh@mail.ru);²Эйндховенский технологический университет, Нидерланды

Исследование характеристик полиэтилцианоакрилатных наночастиц с капреомицина сульфатом

В статье исследованы физико-химические характеристики полиэтилцианоакрилатных наночастиц, содержащих противотуберкулезный препарат «Капреомицина сульфат». По результатам сравнительного анализа полимеров с лекарством и без него, показано, что термическая деградация полиэтилцианоакрилата замедляется в присутствии капреомицина сульфата. Полученные термогравиметрические кривые и ИК-спектры подтверждают включение лекарственного препарата в матрицу полимера. Имобилизация полиэтилцианоакрилата капреомицина сульфатом изменяет физико-химические параметры полимера.

Ключевые слова: полиэтилцианоакрилатные наночастицы, капреомицина сульфат, термогравиметрические кривые, имобилизация полиэтилцианоакрилата.

На сегодняшний день одной из актуальных задач медицины и фармации является оптимизация свойств и биодоступности современных лекарственных средств. Это достигается получением полимер-иммобилизованных комплексов лекарственных препаратов на основе биосовместимых природных и синтетических полимеров. Из ограниченного списка полимеров, широко применяемых в медицинской практике, поливинилкапролактам, полимолочная и полигликолевая кислоты, поли-ε-капролактан и полиалкилцианоакрилаты представляют собой большую важность благодаря своим свойствам [1]. Полиалкилцианоакрилаты за последние несколько десятилетий успешно используются в фармацевтической и биомедицинской сферах как хирургические клеи для покрытия ран, так и в качестве коллоидных носителей для различных биологически активных агентов. Известны примеры включения пептидов, нуклеиновых кислот, лекарственных препаратов и других веществ в полиалкилцианоакрилаты с целью достижения направленной доставки вещества [2–5]. В связи с этим в настоящей работе в качестве полимерного носителя выбран полиэтилцианоакрилат.

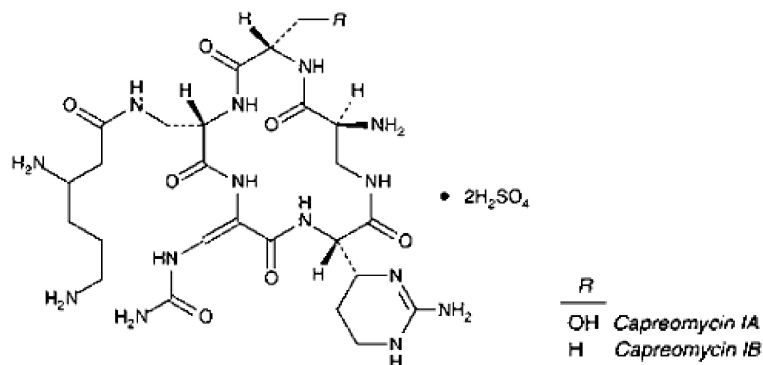


Рисунок 1. Структурная формула противотуберкулезного препарата Капреомицина сульфата

Ранее в работе [6] получены полиэтилцианоакрилатные наночастицы, иммобилизованные лекарственным препаратом Капреомицина сульфатом, размерами 140–150 нм и молекулярной массой 2000. Капреомицина сульфат (КС) на сегодняшний день, наряду с другими высокоактивными лекарствами, широко используется в химиотерапии туберкулеза. Включение данного лекарства в полимерную систему позволит повысить терапевтический эффект препарата посредством достижения пролонгированного высвобождения. Имобилизацию Капреомицина сульфата в полиэтилцианоакрилатные наночастицы проводили двумя способами: 1) растворением лекарства в реакционной среде до введения мономера; 2) добавлением лекарственного препарата в процессе полимеризации (через некоторое время после введения мономера). При получении полимер-иммобилизованных комплексов

лекарств важно знать, что основная часть лекарственного препарата находится в матрице полимера. Для получения информации об иммобилизации лекарственного вещества в полимерную систему могут быть использованы различные физико-химические методы анализа, такие как ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрия и др.

В настоящей работе для изучения включения лекарственного препарата в полиэтилцианоакрилатные наночастицы (ПЭЦА НЧ) использованы ИК-спектроскопические и термогравиметрические методы анализа.

Химическая формула лекарства приведена на рисунке 1.

Экспериментальная часть

Материалы. Этилцианоакрилат, Твин-80 и ацетон были предоставлены фирмой Sigma Aldrich (Германия).

Получение ПЭЦА НЧ, содержащих Капреомицина сульфат. ПЭЦА НЧ приготовлены методом анионной полимеризации подобно методике, приведенной в работах [3–6]. Мономер добавляли в предварительно подкисленную до pH 2–2,5 воду (с помощью 0,1 М HCl), содержащую ПАВ (Твин 80). Процесс длился 2 часа при комнатной температуре (25 °C) при постоянном перемешивании (800 об/мин).

Полученные наночастицы выделяли осаждением с помощью ультрацентрифугирования (20000 об/мин), затем промывали буферным раствором, высушивали до постоянной массы.

Характеристика ПЭЦА НЧ с лекарством и без него

ИК-спектроскопия. Для снятия спектров полимеров предварительно приготовили образцы исследуемых веществ с KBr. ИК-спектры полимеров с лекарством и без него снимали на приборе Bio-Rad Infrared Excalibur 3000 FTIR spectrometer.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили на приборе Perkin Elmer Pyris 6 instrument в потоке азота (25 см³/мин), нагревая образец со скоростью 10 °C/мин.

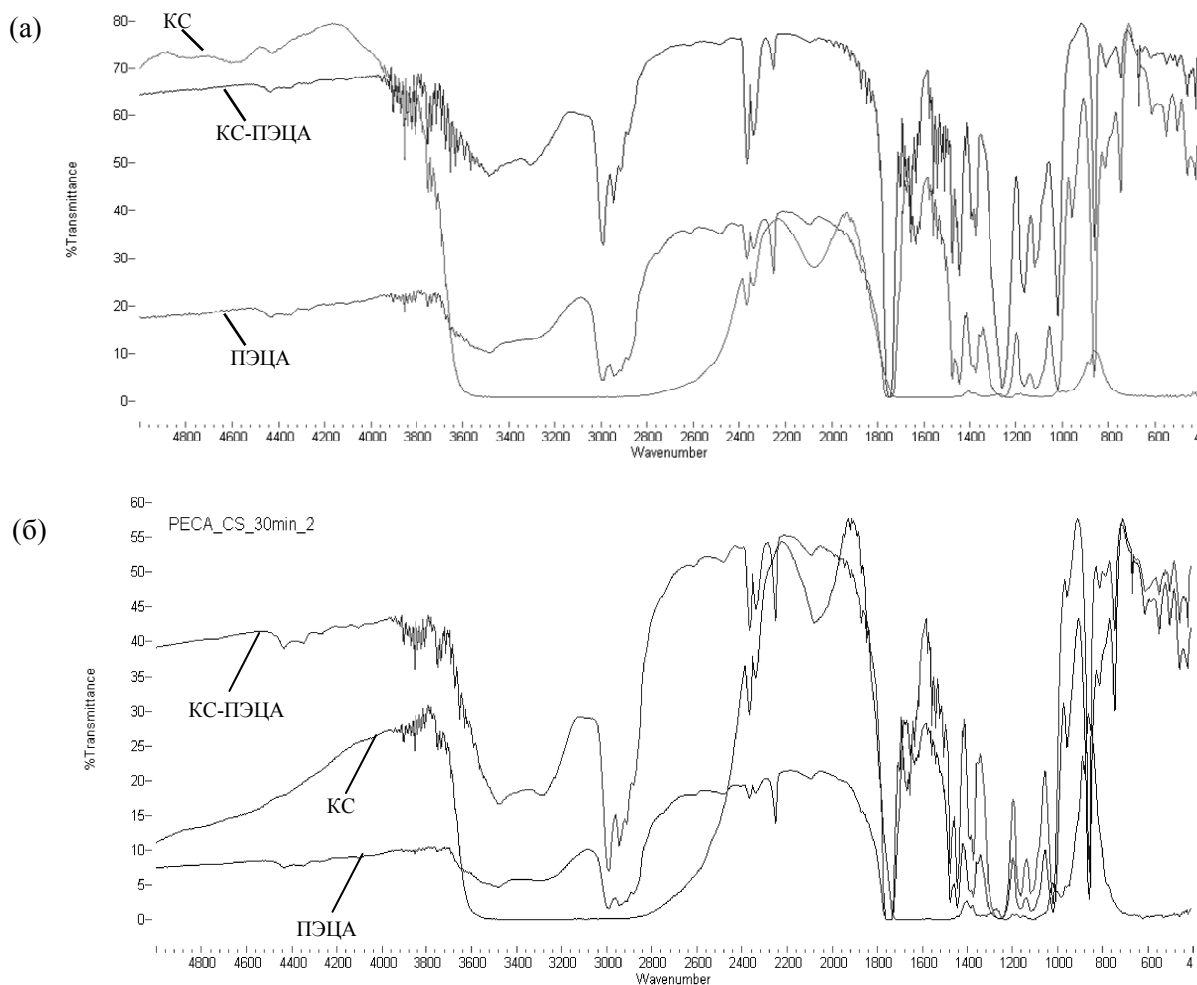
Результаты и их обсуждение

Полимеры, иммобилизованные лекарством, могут быть синтезированы добавлением лекарственного препарата в реакционную среду до начала полимеризации или через некоторое время в систему полимеризующегося мономера. Поэтому первоначально полиэтилцианоакрилатные наночастицы, содержащие лекарство, нами получены растворением Капреомицина сульфата в реакционной среде. Однако физико-химические характеристики синтезированных частиц не полностью удовлетворяли требованиям полимерных носителей, так как в системе наблюдалось образование агрегатов частиц размерами, превышающими 1000 нм, что неприемлемо при введении полимерных комплексов лекарства в организм. Это может быть связано с нуклеофильной природой лекарства, содержащего в своей структуре несколько аминогрупп. Известно, что алкилцианоакрилаты являются очень реакционноспособными соединениями, в связи с этим, как было упомянуто выше, их полимеризация может протекать в присутствии слабых оснований, даже таких, как вода. Поэтому вещества основной природы могут инициировать полимеризацию алкилцианоакрилата, в результате чего мономер может прореагировать с лекарством и связаться ковалентно, при этом изменив химическую структуру лекарства, которая, в свою очередь, может вызвать снижение или даже потерю биологической активности лекарства.

В литературе имеется ряд работ, где показано, что однородные НЧ могут быть получены при добавлении лекарства в реакционную среду после стадии инициирования. Так, известны примеры эффективной иммобилизации в полиалкилцианоакрилатные НЧ лекарственных веществ способом добавления его через 5, 20, 25, 30, 60, 120 и даже 180 мин после начала реакции [2–5, 7]. Таким образом, лекарство может быть успешно включено в полимерную матрицу и/или адсорбировано на поверхности полимера. Исходя из этого в следующем эксперименте лекарство добавляли через некоторое время после начала реакции.

В результате были получены стабильная система полиэтилцианоакрилатных наночастиц, иммобилизованных Капреомицина сульфатом.

ИК-спектры ПЭЦА, Капреомицина сульфата и полимера, содержащего лекарство, приведены на рисунке 2.



а — лекарство добавлено в полимеризационную среду до начала реакции;
 б — лекарство добавлено в полимеризационную среду через 30 мин после начала реакции

Рисунок 2. ИК-спектры с КВг для полимера (ПЭЦА), свободного лекарства (КС) и полимера с лекарством (КС-ПЭЦА)

Спектр полимера без лекарства (ПЭЦА) соответствует ИК-спектрам, приведенным в литературных источниках [1–4]. Из спектра полимера с Капреомицина сульфатом можно заключить, что основные характеристические пики ПЭЦА 2988 см^{-1} (m, CH_2 , CH_3), 1750 см^{-1} (vs, $\text{C}=\text{O}$), $2250\text{--}2249\text{ см}^{-1}$ (m, CN), $1255\text{--}1254\text{ см}^{-1}$ (vs, $\text{C}-\text{O}$) не изменились после введения лекарства в полимерную матрицу. Это является свидетельством того, что лекарство не связано с полимером химически (ковалентными связями).

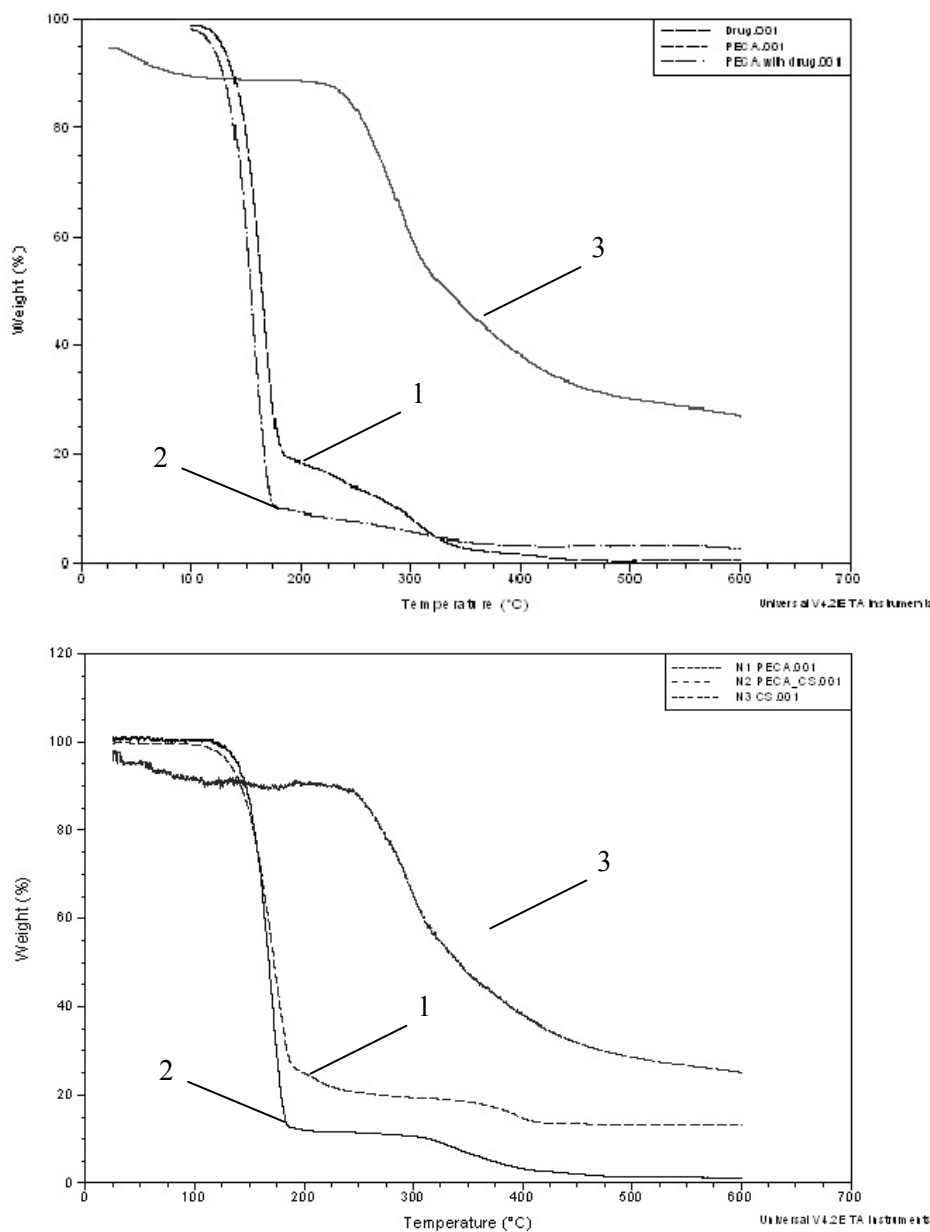
Вследствие сложной структуры лекарства КС в его спектре не видны пики отдельных химических групп (рис. 2). В обоих спектрах (ПЭЦА без лекарства и с КС) пик на $3129\text{--}3126\text{ см}^{-1}$ (w, $\text{C}=\text{C}$), соответствующий двойной связи в структуре мономера, не найден, что является подтверждением того, что этилцианоакрилат прореагировал полностью.

Иммобилизацию полимера Капреомицина сульфатом также изучали термогравиметрией. Результаты приведены на рисунке 3.

Кривую термической деградации ПЭЦА можно описать, разделив ее на 3 части: ПЭЦА без лекарства начинает деградировать при 120 °C (99,8 %), процесс идет стремительно до $184,8\text{ °C}$, где более 75 % ПЭЦА подверглось деградации, после достижения этой точки деградация полимера идет гораздо медленнее до 400 °C , при этом в системе остается только 15 % полимера. И по достижении этой точки деградация полимера протекает умеренно.

Термическая деградация полимера, содержащего лекарство, начинается гораздо раньше — при $77,5\text{ °C}$ (99,7 %), но протекает медленнее. При $184,8\text{ °C}$ более 85 % полимера деградировало, после этого скорость деградации ПЭЦА, иммобилизованного лекарством, снижается и до 310 °C идет ста-

бильно. Далее деградация полимера идет быстрее, и при 500 °С в системе остается менее 3 % полимера с лекарством.



a — лекарство добавлено в полимеризационную среду до начала реакции;
b — лекарство добавлено в полимеризационную среду через 30 мин после начала реакции

Рисунок 3. Термогравиметрические кривые ПЭЦА (1), КС-ПЭЦА (2) и КС (3) при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Из полученных кривых можно сделать вывод о том, что термическая деградация полимера, содержащего лекарство, протекает медленнее деградации ПЭЦА без лекарства (рис. 3). Изменение в скорости термической деградации полимера произошло из-за влияния иммобилизованного лекарства, содержащегося в структуре полимерной матрицы. При этом нужно отметить, что присутствие лекарства способствует ускорению процесса термической деградации ПЭЦА.

Таким образом, данные, полученные физико-химическими методами анализа (ИК-спектроскопии и термогравиметрии) позволяют сделать вывод о том, что включение некоторого количества лекарства в полимерную матрицу НЧ ПЭЦА изменяет их физико-химические характеристики.

References

- 1 Soppimath S. Kumaresh, Aminabhavi M. Tejrari, Kulkarni R. Anadrao et al. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. Review // J. Controlled Release. — 2001. — Vol. 70. — P. 1–20.
- 2 Cariline O. Sullivan, Birkinshaw C. In vitro degradation of insulin-loaded poly(n-butyl cyanoacrylate) nanoparticles // Bio-materials. — 2004. — Vol. 25. — P. 4375–4382.
- 3 Zhou Y., Bei F., Ji H. et al. Property and quantum chemical investigation of poly(ethyl α -cyanoacrylate) // J. Molecular Structure. — 2005. — Vol. 37. — P. 117–123.
- 4 Denchev Z., Tomanova M., Lederer A. On the anionic homo- and copolymerization of ethyl- and butyl-2-cyanoacrylates // J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. — 2008. — P. 5142–5156.
- 5 Simeonova M., Ivanova G., Enchev V. Physicochemical characterization and in vitro behavior of daunorubicin-loaded poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles // Acta Biomateria. — 2009. — № 5. — P. 2109–2121.
- 6 Zhaparova L.Zh., Tazhbayev Y.M., Burkeev M.Zh. IVth International scientific-practical conference «Theoretical and experimental chemistry», devoted to 80th anniversary of professor M.I.Bakeev (4–5 oct. 2010). Karaganda: KarSU. — 2010. — P. 207–212.
- 7 Page-Clisson M.-E., Pinto-Alphandary H., Ourevitch M. Development of ciprofloxacin-loaded nanoparticles: physicochemical study of the drug carrier // J. Controlled Release. — 1998. — Vol. 56. — P. 23–32.

Л.Ж.Жапарова, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Бүркеев, А.Т.Қажмұратова, А.М.Ван Херк

Құрамына капреомицин сульфаты енгізілген полиэтилцианоакрилатты нанобөлшектердің сипаттамаларын зерттеу

Құрамына өкпе қабыну (туберкулезге) қарсы препарат «Капреомицин сульфаты» енгізілген полиэтилцианоакрилатты нанобөлшектердің физикалық-химиялық сипаттамалары зерттелген. Құрамында дәрілік зат бар және дәрілік затсыз полимерлердің салыстырмалы талдау нәтижелері бойынша капреомицин сульфатының қатысында полиэтилцианоакрилаттың термиялық деградациясы баяулайтыны көрсетілген. Алынған термогравиметриялық қисықтар мен ИҚ-спектрлері дәрілік заттың полимерлі матрицаға енгізілгенін дәлелдеді. Полиэтилцианоакрилатты капреомицин сульфатымен иммобилизациялау полимердің физикалық-химиялық параметрлерін өзгертеді.

L.Zh.Zhaparova, E.M.Tazhbayev, M.Zh.Burkeev, A.T.Kazhmuratova, Alex van Herk

Investigation of characteristics of polyethyl cyanoacrylate nanoparticles with capreomycin sulfate

Physicochemical characteristics of polyethyl cyanoacrylate nanoparticles containing antitumor drug preparation capreomycin sulfate were investigated. According to the results obtained by comparative analysis of polymers with and without drug it was shown that thermal degradation of polyethyl cyanoacrylate slowed down in the presence of capreomycin sulfate. Obtained thermal curves and IR-spectra confirm incorporation of the drug preparation into polymer matrix. Immobilization of polyethyl cyanoacrylate with capreomycin sulfate changes physicochemical parameters of the polymer.

УДК 004:622.3

Р.С.Каренов

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

Управление процессом создания и внедрения новых инновационных технологий подземной газификации углей

Дана характеристика новым технологическим элементам, обуславливающим расширение сырьевой базы подземной газификации угольных пластов. Рассмотрены возможности практической реализации проектов комплексных электроэнергетических предприятий «Подземная газификация угля (ПГУ) — Тепловая электростанция (ТЭС)». Раскрыты особенности и преимущества внутрицикловой газификации угля. Освещены задачи программы «Видение–21», предусматривающей переход к энергетическим предприятиям, основанным на комплексном использовании угля с получением, наряду с электроэнергией, различной продукции путем пиролиза и других процессов переработки угля. Обобщены достоинства симбиозной технологии освоения газоносных угольных месторождений «Подземная газификация угля (ПГУ) — метан». Обоснована необходимость создания «сверхчистой угольно-водородной энергетики» как нового научно-технического направления использования угля в электроэнергетике. Уделено внимание слоевой газификации угля как нового процесса газификации.

Ключевые слова: подземная газификация угля, симбиозная технология освоения, «сверхчистая угольно-водородная энергетика».

Новые технологические элементы, обуславливающие расширение сырьевой базы подземной газификации угольных пластов

В свете реализации Госпрограммы форсированного индустриально-инновационного развития страны в 2010–2014 гг. переход к нетрадиционным технологиям обработки угольных пластов должен занять основное место в системе приоритетов перспективной научно-технической политики угольной отрасли. В этой связи особенно актуальным становится дальнейший поиск новых технологий подземной газификации углей (ПГУ) для экологически безопасной и экономически рентабельной разработки угольных пластов со сложными горно-геологическими условиями залегания.

Следует отметить, что в последнее время технология ПГУ претерпевает заметные изменения, существенным образом влияющие на оценку пригодности того или иного месторождения для подземной газификации угольного пласта. За последние 15–20 лет в странах СНГ (прежде всего в России и Украине) и за рубежом (прежде всего в США и Западной Европе) созданы и отработаны новые элементы технологии, существенно расширяющие сырьевую базу ПГУ [1–7].

Эти новые технологические элементы, обуславливающие расширение сырьевой базы подземной газификации угольных пластов, сводятся к следующему [8].

1. Газификация угля в длинных буровых каналах по угольному пласту с постепенным переносом точки подвода окислителя по длине дутьевой скважины, позволяющая не только интенсифицировать тепло массообмена между окислителем и реакционной поверхностью угольного пласта и повысить выход горючих компонентов в образующемся газе (CO_3 , H_2 , CH_4), но и снизить удельные затраты на подготовку угля к газификации, повысить стабильность процесса ПГУ.

2. Бурение длинных каналов (скважин) по угольному пласту, опробованное с помощью электрических и винтовых забойных двигателей. Системы слежения за положением забойного двигателя в

угольном пласте позволяют не только добиться высокой скорости бурения, но и сократить количество выходов во вмещающие породы.

3. Газификация угля на дутье, обогащенном кислородом и паром, а также на чистом кислороде (95 % O_2) с присадкой перегретого пара, обуславливающая возможное получение сырого газа ПГУ с теплотой сгорания 8–10 МДж/м³.

4. Утилизация тепла извлекаемого газа ПГУ, не только повышающая КПД процесса газификации, но и позволяющая вернуть большую часть ранее теряемого физического тепла в зону газификации в виде перегретого пара и нагретого дутья.

5. Возможность поддержания в подземном газогенераторе, с увеличением глубины газифицируемого угольного пласта, повышенного давления. Последнее не только благоприятствует повышению в газе ПГУ концентрации метана, но и позволяет снизить приток подземных вод в зоны газификации.

6. Возможность в отдельных случаях (с целью снижения утечек газа и дутья из подземного газогенератора) осуществления процесса ПГУ при пониженном давлении. Последнее осуществляется с помощью отсоса газа ПГУ специальными тяговыми устройствами, устанавливаемыми на газоотводящих скважинах. Такая система подземной газификации угля, заключающаяся в нагнетании дутья в одни скважины и отсосе образовавшегося газа из других скважин, особенно желательна в условиях близости соседних отработанных участков угольного месторождения, а также при повышенной проницаемости пород непосредственной кровли угольного пласта.

7. Низкая (10–15 МВт) мощность газовых турбин, ограничивающая тепловую мощность предприятия ПГУ. Если близлежащему потребителю достаточно такой тепловой мощности, то требуемые запасы угля для ПГУ могут быть весьма ограниченными.

8. Возможность исполнения наземного энергохимического комплекса современного предприятия ПГУ различным образом, определяемым энергетической, экологической и социальной инфраструктурой региона. Потребителем энергоносителя предприятия ПГУ могут быть электростанция, местная промышленность, а также специальное химическое предприятие по синтезу метана или жидкого топлива на базе основных компонентов газа ПГУ (CO , H_2). При этом транспортирование таких цепных энергоносителей, как электричество или метан возможно осуществлять на дальние расстояния.

Следует отметить, что разработанные на сегодняшний день новые технологические приемы и конструктивные решения существенно превосходят уровень ПГУ 70-х годов прошлого столетия, когда бывшим Советским Союзом была продана лицензия в США. Новые конструкции дутьевых и газоотводящих скважин, а также управляемая система выгазовывания угольного пласта позволяют получить следующие преимущества [9]:

- устойчиво получать газ максимальной теплоты сгорания;
- повысить степень выгазовывания угольного пласта до 90–95 %, снизить утечки газа из подземного газогенератора до 5 %;
- повысить КПД газификации до 80–85 %;
- минимизировать экологическое воздействие на подземную гидросферу;
- отрабатывать оставленные запасы угольных шахт, в том числе закрывающихся, методом нагнетательно-отсосной технологии ПГУ;
- разрабатывать глубоко залегающие угольные пласты и учитывать при этом проявления горного давления;
- уменьшить количество требуемых буровых скважин и снизить благодаря этому расходы на бурение в себестоимости газа с 30 до 10 %;
- получать газообразный энергоноситель по себестоимости в 1,5–2 раза меньше, чем условное топливо на соседних угольных шахтах;
- получать из газа ПГУ заменитель природного газа по себестоимости 50–60 долл./1000 м³.

В настоящее время использование газа подземной газификации на блоке-модуле ПГУ возможно осуществлять по двум основным направлениям [10].

1. В США в результате большого количества полевых экспериментов на глубинах до 300 м разработана технология ПГУ на парокислородном дутье, позволяющая решать следующие вопросы:

- производство энергетического и синтетического газа со значительным экономическим преимуществом по сравнению с наземной газификацией угля;

- конкурентоспособность по сравнению с природным газом при производстве синтез-газа;
- возможность использования на значительно больших по количеству угольных месторождениях, чем применение традиционных способов добычи угля.

Американские специалисты считают, что за последние годы развития ПГУ эта технология наиболее отработана и может быть передана для промышленной эксплуатации. При реализации данного направления (так называемого топливного), связанного с использованием газа ПГУ в качестве котельного топлива для нужд местной котельной, существует потребность в получении газа с возможно большей теплотворной способностью ($10,5\text{--}12,6 \text{ МДж/м}^3$). Это требует кислородного либо парокислородного дутья в подземный газогенератор.

2. В бывшем Советском Союзе была принципиально разработана и осуществлена в промышленном масштабе технология ПГУ на воздушном дутье в различных горно-геологических условиях до глубины 400 м. На поверхностном комплексе решена очистка газа от сероводорода с получением ценных химических веществ (гипосульфита и серы), а также очистка сточных вод от фенолов. На конкурсной основе выработана концепция создания экологически чистого предприятия с высокими технико-экономическими показателями по производству новых видов энергоносителей на базе ПГУ.

Данное направление использования газа ПГУ в газотурбинных установках (ГТУ) для получения электроэнергии позволяет использовать газ с теплотворной способностью $3,8\text{--}4,2 \text{ МДж/м}^3$ с подачей воздуха от компрессоров в подземный газогенератор. В этом случае может применяться либо передвижная газотурбинная автоматизированная станция типа ПАЭС-2500 мощностью 2,5 МВт, либо более мощная передвижная газотурбинная электростанция типа ГТЭ-4. Наиболее оптимальной признается станция производительностью 300 млн. м^3 газа ПГУ в год (примерно 35 тыс. м^3 газа ПГУ в час на поверхность по газоотводящим скважинам подземного газогенератора), что эквивалентно отработке 80–199 млн. т угля в год [11].

В целом отечественный и мировой опыт разработки технологии ПГУ выработал наиболее рациональный порядок ее создания и внедрения в определенных горно-геологических условиях — это научные исследования, опытно-конструкторские работы, пилотная установка, промышленная станция ПГУ.

Возможности практической реализации проектов комплексных электроэнергетических предприятий «ПГУ-ТЭС»

Поскольку научно-технический прогресс не стоит на месте, то современные процессы газификации угля существенно отличаются от уровня 1950–1970 гг. и по технологическим, и по экологическим показателям. И если тогда были известны три-пять основных способов газификации с несколькими вариациями для каждого, то в настоящее время счет идет на десятки. Причина такого разнообразия заключается в том, что невозможно разработать один универсальный процесс, который будет использовать самые разные угли и производить продукцию, пригодную для всех случаев жизни: для традиционной и водородной энергетики, для многочисленных химических технологий и металлургии. Каждый процесс имеет свою потребительскую нишу, свои недостатки и свои преимущества.

Учитывая большие выбросы вредных веществ (угольная пыль, зола, CO , SO_2 , CO_2 , NO_x) углежигающими производствами, угольная отрасль (как самая заинтересованная) во всем мире возглавила проблему создания и внедрения экологически чистых технологий у потребителя (угольные ТЭС с улавливанием выбросов, угольные ТЭС с газовой надстройкой, угольные ТЭС с внутрицикловой газификацией угля, комплексные электроэнергетические предприятия «ПГУ-ТЭС» и др.).

Так, на сегодняшний день наиболее характерным примером из новой истории газификации угля может служить комплексное электроэнергетическое предприятие «ПГУ-ТЭС». Теплоэлектростанция (ТЭС) и производство газа ПГУ размещаются в непосредственной близости друг от друга.

Принципиальная схема комплексного электроэнергетического предприятия «ПГУ-ТЭС» состоит в следующем [12]. Кислород (возможно и воздух) в смеси с водяным паром под давлением 2–3 МПа нагнетается в подземный газогенератор через систему дутьевых скважин. Получаемый газ ПГУ с температурой около 300°C отводят через газоотводящие скважины, оборудованные специальным бесконтактным водяным охлаждением. Получаемый в результате рекуперации физического тепла газа (от 800 до 300°C) пар с температурой $200\text{--}250^\circ\text{C}$ поступает в паронагреватель.

Газ ПГУ направляется сначала в очистную установку, а затем сжигается в камере сгорания под давлением. Часть горячего энергоносителя расходуется на прогрев пара, генерируемого в системе

охлаждения газоотводящих скважин, а другая оставшаяся часть с температурой 800–850 °С поступает в газотурбинную установку (ГТУ).

Отработанные газы с температурой 400–500 °С поступают в экономайзер или, смешиваясь с перегретым паром, попадают в паровую турбину. Возможны иные тепловые схемы бинарного парогазового цикла (БПГЦ) с использованием газогенераторов подземной газификации угля.

Энергетическая эффективность предприятия «ПГУ-электростанция» характеризуется следующими параметрами:

- а) химический КПД газификации 70 %;
- б) термический КПД 80 (70 + 10) %;
- в) КПД преобразования тепловой энергии в электрическую 42 %;
- г) потребление энергии на компрессию дутья 5 %;
- д) чистый КПД преобразования тепловой энергии в электрическую 37 %;
- е) общий КПД (процент от энергии угля) 29,6 %.

Таким образом, в расчете на газифицируемый под землей уголь общий энергетический КПД комплексного предприятия «ПГУ-электростанция» достигает 30 %. С учетом неизбежных потерь угля и газового энергоносителя в недрах общий КПД такого предприятия реально должен составлять 22–25 % [12].

Комплексные предприятия «ПГУ-ТЭС» могут быть широко распространены не только на крупных угольных месторождениях, но и на малых (линзовых). Традиционная шахтная эксплуатация последних считается нерентабельной и нецелесообразной.

Одним словом, практическая реализация проектов комплексных предприятий «ПГУ-ТЭС» будет эффективно способствовать созданию действительно экологически чистых угольных технологий в топливной электроэнергетике. Кроме того, такие предприятия представляют собой реальные примеры замещения природного газа и мазута углем и продуктами его переработки. Широкое внедрение подобных комплексных предприятий, особенно в энергодефицитных регионах республики, существенно повысит долю угля в топливно-энергетическом балансе Республики Казахстан.

Внутрицикловая газификация угля

За последние 10–15 лет в мировой энергетике произошел прорыв в области комбинирования технологического и энергетического использования угля в крупном масштабе — идет процесс создания угольных тепловых электростанций с парогазовыми установками (ПГУ), в которых газотурбинные установки работают на газе, получаемом путем газификации угля в газогенераторах, установленных непосредственно на ТЭС, входящих в систему топливоподготовки ТЭС. Соответственно такие установки получили название ПГУ с внутрицикловой газификацией угля (ВЦГ) [13].

Особенности ВЦГ заключаются в следующем [14]:

- а) избыточное давление в системах газификации и очистки генерируемых горючих газов, благоприятствующее обоим процессам, обеспечивается от воздушных компрессоров БПГЦ;
- б) физическое тепло и избыточное давление генерируемого газа максимально утилизируется в энергетической установке для получения полезной мощности.

Дополнительные преимущества по сравнению с обычными традиционными паротурбинными электростанциями заключаются в следующем [12]:

1. Многоступенчатое сжигание органического топлива с предварительной газификацией в первой ступени (внутрицикловая газификация — ВЦГ) и очистка генерируемого газа от золы и сернистых соединений. Такая схема позволяет получать чистое рабочее тело для газовых турбин и наиболее полно сократить выбросы вредных веществ (SO_2 , NO_x , зола) в окружающую среду.

2. Стоимость системы внутрицикловой газификации (сжигания) топлива будет существенно ниже, чем в обычных угольных ТЭС, так как наличие сжатого воздуха (окислителя) в первом случае позволяет проводить процессы газификации и очистки рабочего тела перед газовой турбиной под давлением без дополнительных затрат на компримирование.

За последние 5–10 лет программы реализации БПГЦ с ВЦГ твердого топлива стали действовать в США, Великобритании, Германии, Нидерландах, Японии, Франции и других странах. Проявленный в ряде стран интерес и темпы разработок и создания БПГЦ с ВЦГ подтверждают актуальность перехода в энергетике на новую двухступенчатую технологию сжигания твердого топлива с предварительной внутрицикловой его газификацией в первой ступени сжигания.

Экологическая эффективность и техническая надежность новой технологии топливоиспользования в составе БПГЦ с ВЦГ продемонстрированы опытом эксплуатации демонстрационных блоков мощностью 170 и 120 МВт в Германии и США.

Так, опыт газификации угля в Европе более чем за 150 лет ее использования был достаточным, чтобы уже в 1976 г. в Германии на электростанции «Келлерман» был пущен впервые в мире энергоблок с внутрицикловой газификацией. Получаемый в газификаторе из угля газ, очищенный от сажи и сероводорода в мокрых скрубберах, сжигался в двух высоконапорных парогенераторах при давлении 0,9 МПа. Продукты сгорания газа с температурой 8000 °С подавались в газовую турбину мощностью 74 МВт, а получаемый в парогенераторах водяной пар давлением 12 МПа и температурой 5300 °С подавался в паровую турбину мощностью 96 МВт. Суммарная мощность энергоблока составляла 170 МВт, кпд парогазового цикла — около 37 %.

В США на электростанции «Кул Уотер» в 1984 г. была пущена парогазовая установка мощностью 110 МВт с газификацией битуминозного угля в газификаторах фирмы «Тексако». Топливо в газификаторы подается в виде водоугольной суспензии под давлением 4 МПа. Газ, очищенный от механических примесей и сероводорода, сжигается в камере сгорания газовой турбины и подается в ее проточную часть с температурой 12500 °С. Выхлопные газы турбины направляются в котел-утилизатор, откуда пар поступает в паровую турбину мощностью 55 МВт. Образование оксидов азота подавляется путем впрыска воды в камеру сгорания газа. Суммарный кпд ПГУ, в зависимости от температуры газа на входе в турбину, составляет от 37 до 41 % [15].

Успешный опыт работы ТЭС с внутрицикловой газификацией угля в Германии и США стимулировал развитие работ этого направления в ряде других стран. Сегодня в мире имеется уже более 30 промышленных и опытно-промышленных установок с газификацией угля на ТЭС. Только в США в ближайшие 10–12 лет на такие работы предполагается затратить до 10 млрд. долл. США [15].

Повышенный интерес к внутрицикловой газификации угля в развитых странах мира можно объяснить прежде всего сопоставлением характерных величин удельных выбросов и кпд для ТЭС с ВЦГ и для ТЭС с традиционным сжиганием угля (табл.).

Необходимо отметить, что удельные капитальные затраты при использовании внутрицикловой газификации составляют примерно 1500 долл. США за 1 кВт с перспективой снижения до 1000–1200 долл. США, в то время как для традиционной угольной ТЭС удельные капитальные затраты составляют примерно 800–900 долл. США за 1 кВт [16].

Т а б л и ц а

Величины удельных выбросов и кпд для ТЭС с внутрицикловой газификацией и с традиционным сжиганием угля [16; 55]

Параметры	Традиционная угольная ТЭС	ТЭС с внутрицикловой газификацией
Концентрация вредных веществ в дымовых газах (для угольной ТЭС — согласно Евростандарту), мг/м ³ :		
SO ₂	130	10
NO _x	150	30
Электрический КПД, %	33–35	42–46

Ясно, что ТЭС с внутрицикловой газификацией твердого топлива более привлекательна при наличии экологических ограничений в месте размещения и при использовании достаточно дорогого топлива, так как расход топлива на 1 кВт сокращается. Эти условия характерны для развитых стран.

Видимо, в будущем в ВЦГ твердого топлива целесообразно ориентироваться на разработку нового поколения технологий наземной газификации угля, воспроизводящих последние достижения Запада.

Перспективны сухая высокотемпературная очистка генераторного газа и повышение температуры рабочего тела перед газовой турбиной до 1400–1600 °С [12].

Такие ТЭС с БПГЦ на твердом топливе позволяют успешно заменить газовые электростанции.

Задачи программы «Видение-21»

Создание блоков ПГУ с ВЦГ можно рассматривать, хотя и с оговорками, как первый значительный шаг энергетики в сторону энерготехнологии. С оговорками, потому что в таких блоках технологический продукт переработки угля — газогенераторный газ используется целиком в качестве топли-

ва и никакой попутной химико-технологической продукции на ТЭС не производится. Но в условиях возрастающей роли угля характерно появление в стратегических прогнозах энергетики подлинно энерготехнологических направлений.

Наряду со строительством энергоблоков, где газогенераторный продукт используется целиком в качестве топлива, уже прогнозируется переход к энергетическим предприятиям, основанным на комплексном использовании угля с получением, наряду с электроэнергией, различной продукции путем пиролиза и других процессов переработки угля (программа «Видение-21», США) [15;7].

В программе «Видение-21» проведена переоценка приоритетов, которые отданы новейшим технологиям угольной электроэнергетики. Первоочередные задачи — энергоресурсосбережение и защита окружающей среды. Это достигается созданием высокоэффективных ПГУ с ВЦГ, обеспечивающих кпд ТЭС 42–45 % в настоящее время и его повышение до 55–60 % после 2010 г., со снижением выбросов CO_2 более чем на 40 %. Особое внимание уделено переходу на энерготехнологическое комбинированное производство электроэнергии, тепла и попутных продуктов из угля.

В рамках программы «Видение-21» планируются к 2012 г. разработка и опробование системы технологических модулей для реализации после 2015 г. различных энерготехнологических комплексов, использующих, помимо угля, различные виды топлива (нефтяной кокс, городские отходы и т.п.) с целью совместного производства в рамках комплекса электроэнергии, тепла, различных видов топливной и химической продукции. Одновременно поставлена задача не только радикального снижения выбросов SO_2 и NO_x , но и углеродсодержащих газов при снижении стоимости электроэнергии на 10–20 % [13].

О ноосферном подходе к решению задач энергетики свидетельствует детально разработанная обширная программа разработки технологий удаления CO_2 из продуктов сгорания угля (связывание CO_2 , удаление CO_2 в геологические образования, закачка в океаны и др. — всего десятки технологий). Здесь очевидно, что большие затраты вкладываются в проблему отдаленного будущего и без существенных сиюминутных материальных выгод, т.е. планируется решение задач ноосферного характера.

В программу «Видение-21», помимо уже реализуемых широким фронтом ПГУ с ВЦГ и с топками кипящего слоя под давлением, включены работы по дальнейшему совершенствованию этой техники — включению в энергоблоки топливных элементов и химико-технологических производств.

Наиболее перспективно энерготехнологическое направление совершенствования ПГУ с ВЦГ. Это получение водорода путем преобразования $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ с выводом CO_2 из цикла и использованием водорода в топливных элементах, включенных в энергоблоки, в качестве транспортного топлива, в различных химико-технологических угольных технологиях. При реализации системы улавливания CO_2 с возвращением в цикл или удалением CO_2 ТЭС будут работать вообще без выбросов CO_2 в атмосферу. Поставленная ноосферная задача будет решена. В программе намечена задача достичь кпд производства электроэнергии 60 % — при сжигании угля и 75 % — при сжигании газа, а при выработке пара в комбинированных энерготехнологических процессах — 85 % [13].

Одним словом, на сегодняшний день уже имеется определенный научно-технический задел для будущей реализации энерготехнологического использования углей.

Достоинства новой симбиозной технологии освоения газоносных угольных месторождений «ПГУ-метан»

Для подземной газификации используются в первую очередь те угольные пласты, отработка которых посредством традиционных способов разработки — шахтного или открытого — является технически затруднительной (либо невозможной) или экономически невыгодной. И таких запасов угля в Казахстане достаточно.

В частности, Карагандинский угольный бассейн является наиболее газоносным среди разведанных бассейнов. Газы угольных пластов бассейна содержат метан, в меньшем количестве — углекислый газ, азот, сероводород, водород и тяжелые углеводороды. В зоне метановых газов содержание углекислого газа снижается до 1 % и менее, азота — до 0,1–0,2 %. Глубина залегания метановых газов 400–1500 м. На глубинах 600–1000 м иногда отмечается водород в количестве до 5–10 %, что повышает взрывоопасность смеси. Кроме того, в отдельных случаях присутствуют тяжелые углеводородные газы (до 0,5 %) и сероводород.

Определенный интерес в этой связи представляют результаты запущенного на участке Саранский в ТОО «Жумис-Стройсервис» пилотного проекта, ресурсный потенциал которого составляет 26,3 млрд. м^3 . Средняя метаноносность пластов от верхней границы 700 м до нижней 1300 м не пре-

вышает 30 м³/т. Прогнозируемая накопленная добыча метана для одной скважины (214 млн. м³) в два раза больше, чем на средней скважине крупнейшего бассейна Сан Хуан в Китае (9,4 млн. м³).

Предполагаемые к осуществлению мероприятия по организации добычи и утилизации метана предусматривают проведение геологоразведочных работ по доразведке и оценке запасов метана в угольных пластах; разработку и реализацию пилотных проектов по извлечению метана из угольных пластов; создание новых и безопасных технологий добычи метана из пластов угольных месторождений Казахстана и другие мероприятия. Это позволит решить вопросы повышения безопасности на угледобывающих предприятиях, снижения риска внезапных выбросов газозооных смесей.

Кстати, в Карагандинском бассейне существует еще один «резерв» для подземной газификации, а именно запасы угля, оставленные в недрах на закрытых нерентабельных шахтах. Как известно, в середине 1990-х гг. в период реструктуризации угольной отрасли в Карагандинском бассейне из 26 шахт осталось всего 8 угледобывающих предприятий, т.е. был закрыт ряд шахт (шахты «Степная», «Шаханская», «Молодежная», «Топарская», «Майкудукская» и др.). Их недоработанные запасы оцениваются в сотни миллионов тонн. Доработка этих запасов, представленных по большей части углями ценных марок новых угленосных районов (Шерубай-Нуринский и Тентекский угольные районы) Карагандинского бассейна, методом ПГУ может стать отдельной научно-практической задачей, которую следует решать в обозримом будущем. Поэтому можно констатировать, что геологический потенциал технологии ПГУ в Карагандинском бассейне чрезвычайно высок. И в данном аспекте у метода ПГУ существуют очень благоприятные перспективы для широкого развития.

Следует учесть еще один важный момент. Существующие технологии извлечения метана из углеспородного массива (к которым можно отнести как технологию дегазации угольных шахт, осуществляемую с целью обеспечения безопасных условий труда подземных рабочих, так и технологию промышленной добычи метана угольных месторождений) обладают общим крупным недостатком — отсутствием стабильности дебита и состава (концентрации метана) извлекаемой из горного массива метанозооной смеси. Данное обстоятельство служит препятствующим фактором на пути широкого развития технологий промышленного извлечения пластового метана из углеспородного массива и последующего его полезного использования.

Однако отмеченный выше недостаток может быть нивелирован и сведен к минимуму в том случае, если технологию добычи пластового метана рассматривать не как самостоятельную технологию, а как составную часть технологии подземной газификации угля. Соответственно, извлекаемый из углеспородного массива метан в этом случае должен рассматриваться и использоваться не как самостоятельное полезное ископаемое, а как «присадка» к газу подземной газификации угля. В свою очередь газ подземной газификации угля при добавлении к нему пластового метана значительно увеличивает свою теплотворную способность, становясь при этом более качественным продуктом с энергетической точки зрения.

Таким образом, в данном случае можно вести речь о создании из двух известных технологий — подземной газификации угля и технологии добычи пластового метана — новой комбинированной симбиозной технологии освоения газоносных угольных месторождений, условно именованной «ПГУ-метан» [17].

Предлагаемый вариант реализации технологии «ПГУ-метан» предусматривает газификацию свиты пологих и наклонных угольных пластов в восходящем порядке, начиная с нижележащего пласта, с одновременной дегазацией подработанного углеспородного массива. Как известно, метан содержится как в угольных пластах, так и во вмещающих породах. Технологическим регламентом предполагается, что вначале подготавливается подземный газогенератор по нижележащему пласту свиты посредством бурения всех необходимых технологических скважин.

На рисунке 1 представлен вариант подземного газогенератора модульного типа, предусматривающий наличие трех газоотводящих и двух дутьевых скважин — с расстоянием между ними порядка 50 м. Дутьевые и газоотводящие скважины, являющиеся криволинейно-наклонными, бурятся с поверхности с помощью установок направленного бурения. Причем криволинейная часть скважины бурится по породам, а наклонная — по угольному пласту. В «забой» дутьевых скважин бурятся вертикально с поверхности розжиговые скважины. Также в нижнюю часть подземного газогенератора бурится водоотливная скважина, глубина которой превышает на 30–50 м глубину залегания нижнего пласта свиты.

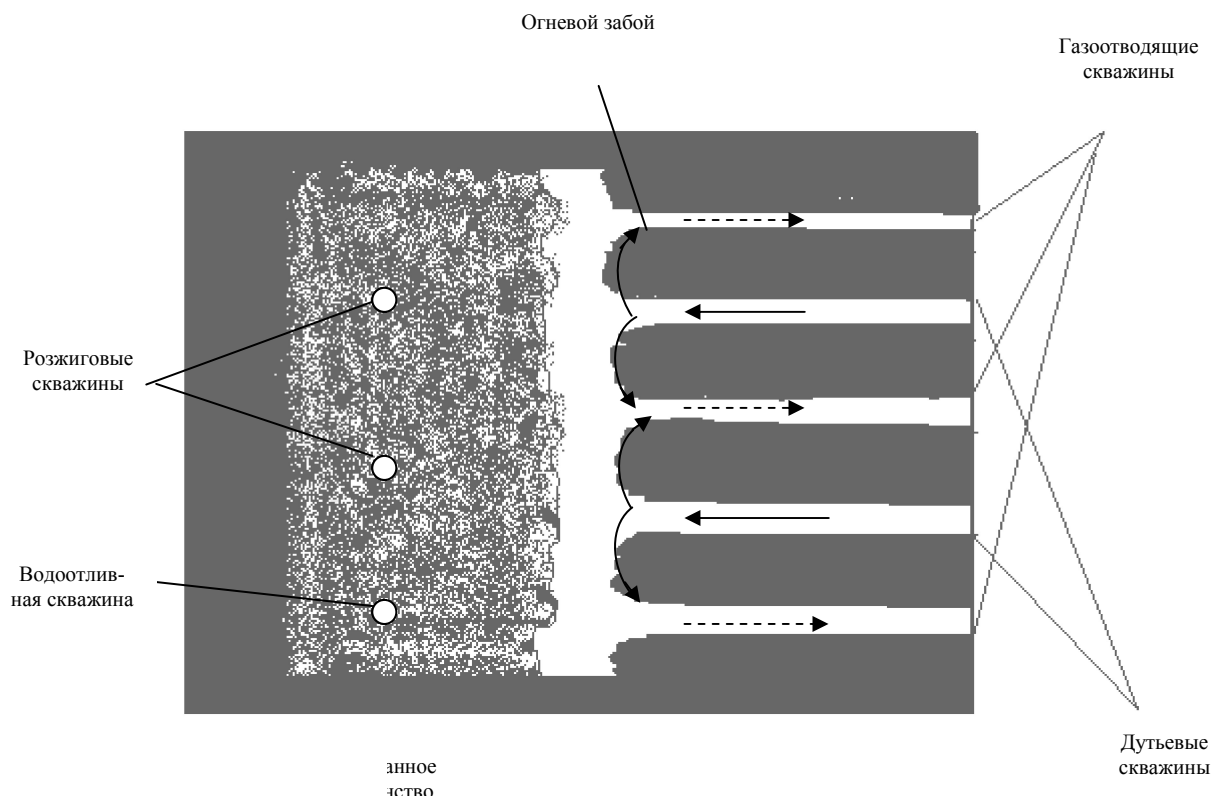


Рисунок 1. Схема подземного газогенератора (в плоскости угольного пласта) [17]

Одновременно с подготовкой подземного газогенератора по нижележащему пласту осуществляется подготовка дегазационной системы для отработываемой свиты пластов. Для этого с поверхности на вышележащий угольный пласт свиты бурятся вертикальные дегазационные скважины. Радиус действия дегазационной скважины в зоне разгрузки составляет 50–150 м, из этого расчета и выбирается расстояние между ними. В дегазационных скважинах создается разрежение с помощью газоотсасывающих установок, благодаря чему в районе верхнего пласта свиты образуется «газоулавливающий свод». Названный свод может быть образован в породах трещинами гидроразрыва, ориентированными в сторону пласта (от скважины) так называемыми зародышевыми щелями, нарезанными в стенках скважин. Однако проведение гидроразрыва пород не является обязательным и роль газоулавливающего свода может играть вышележащий пласт в целом, поскольку его проницаемость в зоне разгрузки выше, чем у вмещающих пород. В массиве и в окрестности дегазационных скважин будут образовываться депрессионные воронки, в которые будут увлекаться восходящие потоки газов.

После окончания операций по подготовке подземного газогенератора и дегазационной системы начинается собственно процесс газификации свиты угольных пластов с сопутствующей дегазацией углепородного массива. При перемещении огневого забоя по пласту (по аналогии с очистным забоем при шахтной выемке угля) за условной линией этого перемещения образуется выгазованное (выработанное) пространство, заполненное обрушенными породами и продуктами горения угля. В этом районе пласта можно выделить зоны (слои) беспорядочного, блочного и крупноблочного обрушения, при общей высоте зоны обрушения, достигающей $12m$ (m — мощность пласта). Над зоной обрушения образуется зона разгрузки, ограниченная со стороны забоя плоскостью, залегающей под углом сдвижений. В этой зоне углепородный массив разгружается от горного давления, расслаивается, растрескивается, в результате чего его газопроницаемость значительно повышается. В результате воздействия отмеченных факторов в горном массиве начинают развиваться процессы метановыделения из подработанных угольных пластов и вмещающих пород. Поскольку в полости газогенератора создается избыточное газовое давление, а в дегазационной системе — разрежение, в горном массиве образуется перепад газового давления, вектор которого направлен в сторону дегазационной системы (т.е. дневной поверхности). В результате этого высвободившийся из пор и трещин массива метан движется к газоотсасывающим установкам и затем через них направляется в магистральный трубопровод,

где смешивается с газом собственно подземной газификации угля. Как показывает практика, эффективность дегазации разгруженного подработкой угленосного массива может достигать 60 % [17].

В предшествующих исследованиях авторами было показано, что в диапазоне предполагаемых технологическим регламентом изменений состава метановоздушной смеси, образуемой при соединении газа подземной газификации угля и пластового метана, не будет создаваться взрывоопасных концентраций компонентов данной газовой смеси [18].

Нужно отметить также, что в результате наличия в горном массиве при реализации данной технологии отмеченного выше перепада газового давления в сторону земной поверхности возможные утечки горючего газа из подземного газогенератора также будут улавливаться дегазационной системой и направляться далее в магистральный трубопровод.

Таким образом, важным достоинством предлагаемой комбинированной технологии освоения газоносных угольных месторождений «ПГУ-метан» является высокий уровень ее соответствия принципам комплексности освоения, экологической безопасности и рационального природопользования.

Создание «сверхчистой угольно-водородной энергетики» — новое научно-техническое направление использования угля в электроэнергетике республики в перспективе

Перспективы использования угля в электроэнергетике Казахстана будут определяться его конкурентоспособностью прежде всего с природным газом. Эта конкурентоспособность угля в значительной степени может зависеть от уровня экономической и экологической эффективности угледобывающего и углеэнергетического производства.

С целью достижения высокой экономической и экологической эффективности углеэнергетики необходимо создавать интегрированные предприятия с непосредственно сопряженными горно-технологическими процессами добычи угля/метана и выработки электроэнергии.

Одним из таких решений и является новое научно-техническое направление — «сверхчистая угольно-водородная энергетика». Решение этой проблемы должно начинаться с выработки базовых концепций, с последующими более углубленными технико-технологическими исследованиями и опытно-конструкторскими разработками с целью создания демонстрационных проектов, которые должны предшествовать реальным коммерческим проектам [19].

По мнению специалистов, данная технология обеспечивает повышение эффективности использования тепловой энергии за счет повышения интегрального КПД локального углегазоэнергетического комплекса, в котором интегрированы основные технологические процессы: метаноотсоса, подземной углегазификации и генерирования электроэнергии на водородном топливе.

Для обеспечения метанодренажа и газификации угля каждая панель подготавливается двумя скважинами, пробуренными с поверхности. Скважины служат сначала как метаноотводящие, а затем, после завершения метаноотсоса, они используются для подачи пароводородного дутья в огневой забой и для отвода генераторного газа. Углепластовый метан и генераторный газ подаются в газоперерабатывающий блок, расположенный на поверхности. Здесь происходят очистка и переработка газов, получение из них водорода как конечного чистого топлива и превращение парниковых газов в твердые отходы производства. Полученный свободный водород подается в энергоблок, где и вырабатывается электроэнергия на водородных турбогенераторах и паротурбинных установках, работающих по комбинированному циклу. Некоторая часть полученного водорода из блока газопереработки в смеси с водяным паром направляется в огневой забой газифицируемой панели в качестве дутья. Таким образом, энергетическая установка работает по двойному пароводородному комбинированному циклу: первый пароводородный цикл «подземный газогенератор–блок газопереработки», а второй цикл «водородный турбогенератор–паротурбинный генератор». Получаемая электроэнергия направляется в сеть к потребителю, а некоторая часть используется для собственных нужд углеэнергетического комплекса [19].

Генераторный газ подземной углегазификации и каптированный углепластовый метан не являются конечным топливом для выработки электроэнергии, как это предусматривалось в ранее предложенных технологических схемах (Васючков Ю.Ф., Воробьев Б.М. Патент Российской Федерации № 2126891. «Способ получения электроэнергии на основе скважинного метаноотсоса и газификации угля», 1996 г.; Васючков Ю.Ф., Воробьев Б.М. Патент Российской Федерации № 2100588. «Способ получения электроэнергии при бесшахтной углегазификации и/или подземном углесжигании», 1997 г.), а является исходным сырьем для получения экологически чистого водородного топлива, при использовании которого обеспечиваются нулевые выбросы парниковых газов в атмосферу.

Принципиальная схема продуктопотоков при выработке электроэнергии по двойному пароводородному комбинированному циклу с использованием подземной углегазификации и дренажа углеметана показана на рисунке 2.

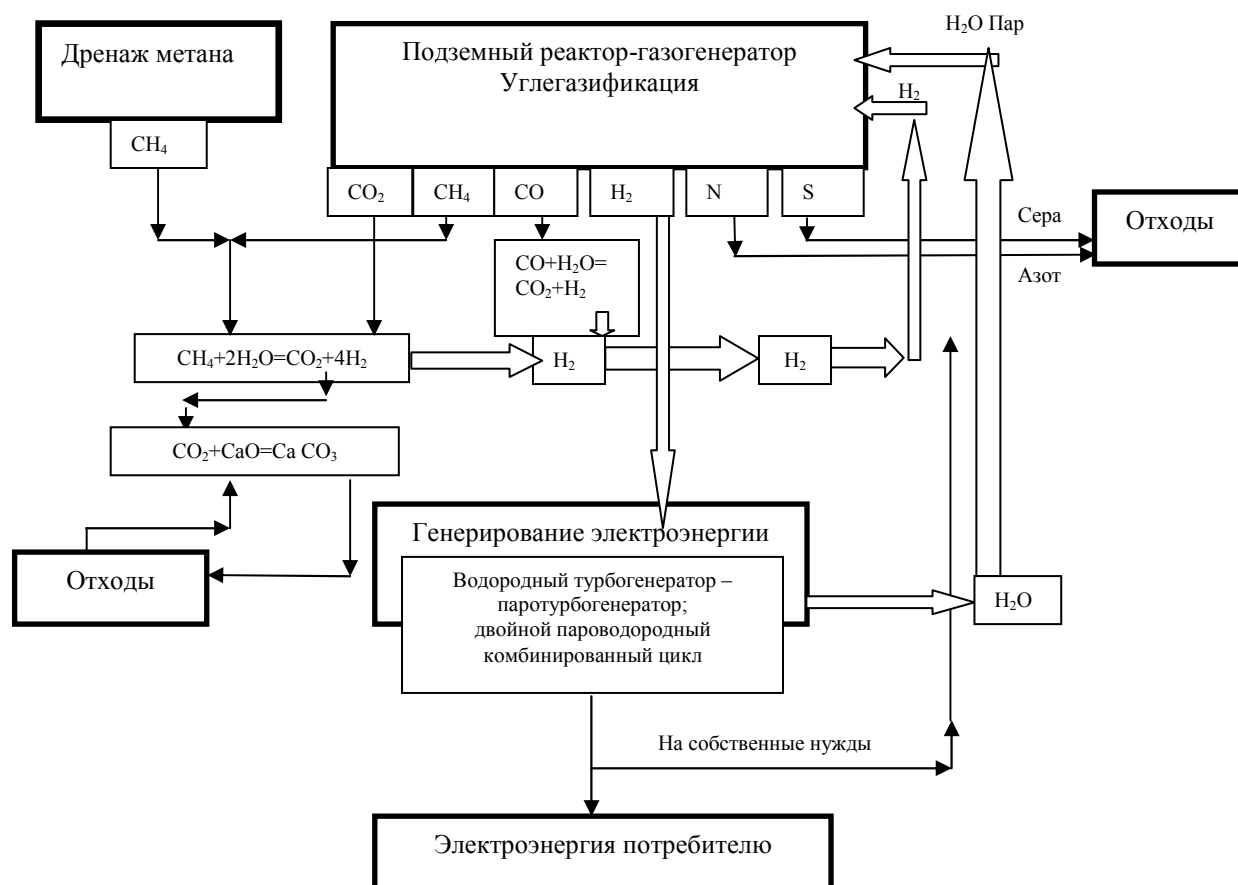


Рисунок 2. Принципиальная схема продуктопотоков при выработке электроэнергии по двойному пароводородному комбинированному циклу с использованием подземной углегазификации и дренажа углеметана [19]

Основными горючими компонентами генераторного газа подземной углегазификации, как известно, являются водород (H_2), окись углерода (CO) и метан (CH_4). Поэтому обогащение генераторного газа углепластовым метаном позволит существенно увеличить содержание водорода как конечного топлива. Характерно, что при пароводородном дутье значительно повышается содержание водорода в генераторном газе подземного углегазификатора. Свободный водород выделяется из генераторного газа в результате реакции окиси углерода и метана с водяным паром.

Выделение свободного водорода при указанных реакциях производится с помощью химических реакций и мембранных полых сепараторов. Известны пилотные установки по извлечению водорода из генераторного газа и углеметана. Часть полученного таким образом свободного водорода возвращается в подземный газогенератор в качестве пароводородного дутья, а основной объем водорода используется в качестве топлива в газовой турбине. При избытке свободного водорода он может направляться внешним потребителям.

Двуокись углерода, вступая в реакцию с окисью кальция, превращается в карбонат кальция, который идет в отходы. Также в отходы идут сера и азот, находящиеся в генераторном газе. Таким образом, обеспечиваются использование генераторного газа и углепластового метана как сырья для производства водородного топлива и экологически сверхчистый процесс получения электро- и теплоэнергии.

Слоевая газификация угля как новый процесс газификации (технология «Термококс»)

В 1990–1992 гг. в институте КАТЭКНИИуголь (Россия, г. Красноярск), который занимался проблемой переработки дешевого бурого угля Канско-Ачинского бассейна, был разработан новый процесс газификации угля [20]. По мнению специалистов, он относится к классу слоевых автотермических технологий. Это направление, которое берет свое начало от исторически первого способа газификации угля, достигло самого высокого уровня развития в промышленных технологиях фирмы Lurgi. На протяжении многих десятилетий тысячи специалистов в разных странах неустанно совершенствовали этот процесс, и казалось, что здесь уже не может быть места новым решениям. Однако в процессе детального исследования слоевой газификации угля на компьютерной модели удалось выявить новый эффект. При определенных технологических параметрах в слое угля с так называемым обратным дутьем формируется фронт неполной конверсии угля, движущийся навстречу воздушному потоку. Процесс был воспроизведен на экспериментальной установке.

Как оказалось, он обладает целым рядом преимуществ по сравнению с классической технологией. Прежде всего, производимый газ абсолютно не содержит конденсируемых продуктов пиролиза угля, потому что они сгорают в потоке воздуха сразу же после выхода из угля, а продукты сгорания вступают в реагирование с раскаленным коксом и превращаются в газ, который (кроме азота, поступающего с воздухом) состоит в основном из водорода и оксида углерода ($H_2 + CO$). Отмывка газа от смол в классической технологии и последующая их утилизация — одна из главнейших проблем слоевой газификации. В том числе она связана с громоздкими сооружениями для переработки больших объемов воды, загрязненной фенолами и канцерогенными органическими соединениями. Характерным признаком такой технологии является специфический запах летучих веществ, которые пронизывают весь завод. Они депрессивно воздействуют на окружающую экосистему (вода, воздух, растительность) и, конечно, в первую очередь, на здоровье персонала. В новой технологии эта проблема полностью устранена — в производимом газе нет даже следов угольных смол. И это радикально удешевляет промышленное производство.

После прохождения через слой угля фронта термических превращений (термической волны) в газификаторе остается высокопористый твердый продукт. В зависимости от сорта исходного угля и выбранных технологических параметров процесса он может представлять собой активированный углерод или среднетемпературный кокс металлургического назначения. Как известно, активированный углерод является незаменимым веществом для адсорбции очень широкого спектра загрязняющих веществ. Его применяют для очистки самых разнообразных газовых выбросов. А кокс является универсальным технологическим топливом для многочисленных металлургических технологий и эффективным углеродным восстановителем для электротермических производств (например, получение ферросплавов, кремния, фосфора), где требуется высокая реакционная способность и большое электрическое сопротивление.

Новый процесс газификации (процесс «Термококс») использует только два исходных компонента — уголь и воздух и имеет только два конечных продукта — газ и активированный кокс. И ни одного побочного продукта. Энергия исходного угля распределяется между продуктами примерно поровну, а потери тепла в окружающую среду не превышают 4–5 %. Это означает, что термический КПД процесса около 95 % [20].

На основе детального изучения экспериментальных результатов в 1994 г. было принято решение о строительстве в г. Красноярске опытно-промышленного завода для переработки до 40 тыс. т бурого угля в год. В настоящее время он принадлежит компании «Карбоника-Ф». За время эксплуатации завода были отработаны технологические режимы переработки широкого спектра бурых и неспекающихся каменных углей. Производимый кокс из канско-ачинских углей аттестован как активированный уголь марки АБГ, в том числе для очистки питьевой воды. Он поставляется ряду предприятий России и на экспорт.

А исследователи продолжают открывать все новые особенности этой уникальной технологии. Так, выяснилось, что с помощью нестационарных воздействий на управляющие параметры скорость процесса можно увеличить в несколько раз. Почти такого же результата можно добиться, изменяя традиционное для слоевой газификации аппаратное оформление процесса. Эти усовершенствования существенно снизят капитальные затраты при строительстве новых заводов.

В настоящее время технология «Термококс» готова для крупномасштабного внедрения и тиражирования. В этой связи необходимо остановиться на перспективах использования получаемого газа.

Известно, что условно можно выделить два направления потенциального применения газа — энергетическое и химическое. Для первого наиболее эффективным является производство электроэнергии и тепла по парогазовому циклу. В этом случае газ сжигается в газовой турбине, а тепло продуктов сгорания используется для получения пара, который вращает паровую турбину.

Укрупненно можно выделить три потенциальные сферы использования газа как технологического сырья:

1. Использование основных компонентов ($\text{CO} + \text{H}_2$) как сырья для широкого спектра процессов химического синтеза, которые уже освоены промышленностью. Здесь, прежде всего, следует выделить производство метанола и особенно диметилового эфира как перспективной альтернативы нефтяному дизельному топливу.

2. Второе направление связано с выделением водорода (его содержание в продуктивном газе составляет 20–25 %). Это универсальный продукт, потребление которого радикально возрастет уже в ближайшем будущем. Сфера его применения чрезвычайно обширна: от топлива для водородной энергетики до питательного субстрата для бактерий при производстве синтетических кормов для животноводства и биоразрушаемых полимеров, которые должны прийти на смену традиционному полиэтилену и полипропилену. Очень важно отметить, что в настоящее время промышленное внедрение всех перечисленных технологий сдерживается только высокой ценой водорода.

3. Использование газа как восстановителя в металлургических процессах прямого восстановления железа и других металлов.

Необходимо заметить, что ориентация на производство газа химического назначения требует изменения параметров процесса по сравнению с вариантом производства энергетического газа. И это допускает новая технология. Действующий в Красноярске завод управляется автоматизированной системой. Очень важно, что технология имеет очень простое и надежное аппаратное оформление. Модульная схема позволяет оперативно изменять мощность в очень широком интервале значений.

Перечисленные выше сферы приложения угольного газа известны достаточно давно. Однако до настоящего времени их масштабное внедрение сдерживается экономическими показателями, так как во многих случаях угольный газ не выдерживает конкуренции с природным газом и нефтью. Здесь технология «Термококс» совершает своеобразный экономический прорыв. Схема когенерации с производством сравнительно дорогого кокса позволяет предельно снизить (если необходимо, даже до нуля) издержки, относимые на производство газа. При таком ценообразовании угольный газ оказывается просто вне конкуренции [20].

Таким образом, на примере только одной из многих новых разработок по газификации угля мы смогли убедиться в том, что в этой области произошел качественный рывок. Процессы газификации угля с радикально улучшенными характеристиками, среди которых не последнюю роль играет высокий уровень экологической безопасности, остро необходимы именно в сегодняшних условиях нестабильности мирового энергетического рынка и повышенной техногенной нагрузки на окружающую среду.

Создание эффективных угольных технологий с пониженной эмиссией вредных веществ в пределах технологического цикла, позволяющих получать конкурентоспособные продукты и генерировать электрическую и тепловую энергию, является приоритетной задачей мировой энергетической стратегии.

Обобщая все сказанное выше, хотелось бы особо отметить следующее. Сегодня на вопрос, который задают скептически: «Газификация угля — это возврат в прошлое или шаг в будущее?», можно уверенно ответить: технологии газификации угля нового поколения являются шагом в самое ближайшее будущее.

References

- 1 *Altshuler V.S.* New processes of gasification of fuel. — M.: Bowels, 1976. — 280 c.
- 2 *Sleptsov E.I., Kozlov B.K.* Underground's gasification of coal layers: the Review. — M.: «СНИИуголь», 1987. — 58 p.
- 3 *Kazak V.N.* About works in the field of underground gasification of coals // Coal. — 1993. — № 11. — P. 43–44.
- 4 *Shilling G.-D., Bonn B., Kraus U.* Gasification of coal. — M.: Bowels, 1986. — 175 p.
- 5 *Glushkov A.I., Kondyrev B.I., Priemenko S.B.* To a question of working out of coal deposits on depth of 600–1200 m in the geotechnological ways // Coal. — 1991. — № 9. — P. 14–15.
- 6 *Chursin N.I.* About prospect of underground gasification of coal // Coal of Ukraine. — 1990. — № 1. — P. 4–5.

- 7 Kuleshov V.M., Korchemagin A.V., Panasenkov V.M. Rising of efficiency of underground gasification of coal // Coal of Ukraine. — 1990. — № 2. — P. 18–20.
- 8 Kreyenin Ye.V. About a raw-material base for underground gasification of coal // Coal. — 1992. — № 8. — P. 42–43.
- 9 Kreyenin Ye.V. Once again about resuscitation of underground gasification of coal in Russia // Coal. — 2006. — № 7. — P. 58–59.
- 10 Ignatov Ye.V., Degtyaryov A.P. Concept of site building — The module of underground gasification of coal on a mine field of mine «Jagunovsky» // Thermal power station and resources of Kuzbas. — 2001. — № 2. — P. 139–141.
- 11 Petrenko Ye.V. Development of innovative activity in coal branch of Russia // Coal. — 2006. — № 1. — P. 30–34.
- 12 Kreyenin Ye.V. Problem and prospects of replacement of natural gas in the countries TeB by coal // Coal. — 2000. — № 7. — P. 50–53.
- 13 Shchadov M.I., Blohin A.I., Keneman F.Ye. Noosphere development of TEK — a power technology // Coal. — 2005. — № 10. — P. 48–51.
- 14 Vyskubenko Yu. The state of foreign programs of research and development in the field of non-polluting coal technologies // News of the Russian Academy of Sciences. Power. — 1996. — № 5. — P. 4–5.
- 15 Grin'ko N.K. Use of pure coal technologies in Russia // Coal. — 2006. — № 1. — P. 6–8.
- 16 Stepanov S.G. Tendencies of development and new engineering decisions in coal gasification // Coal. — 2002. — № 11. — P. 53–57.
- 17 Lazarenko S.N., Trizno S.K., Shakhmatov V.Ya. The Feasibility report on the combined technology of working out gaseous coal deposits «PGU-methane» // Coal. — 2007. — № 4. — P. 68–71.
- 18 Lazarenko S.N., Mazikin V. P., Trizno S.K., Kravtsov P.V. Underground gasification of coals in Kuzbas. Institute of coal and coalchemistry, the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, 2006. — 164 p.
- 19 Puchkov L.A., Vorobev B.M., Vasjuchkov Yu.F. Coal-gas-energy complex on the basis of gasification of extraction of methane and hydrogen reception // Coal. — 2007. — № 2. — P. 23–25.
- 20 Islamov S.R., Kochetkov V.N., Stepanov S.G. Coal Gasification: the past and the future // Coal. — 2006. — № 8. — P. 69–71.

Р.С.Каренов

Көмірдің жер асты өндірісіндегі газдандырудың жаңа инновациялық технологиясын жасау және енгізу үдерісін басқару

Көмір қабаттарын жер асты газдандырудың шикізат базасын кеңейтуге әкелетін жаңа технологиялық элементтерге сипаттама берілген. «Көмірді жер асты газдандыру (КЖАГ) — Жылу электр станциясы (ЖЭС)» кешенді электроэнергетикалық кәсіпорындар жобаларын тәжірибе жүзінде жүзеге асыру мүмкіндіктері қарастырылған. Көмірді ішкіциклдық газдандырудың ерекшеліктері мен артықшылықтары келтірілген. Электр энергиясымен қатар көмірді ұқсатудың пиролиз және басқа да жолдары арқылы әр түрлі өнімдер алуға мүмкіндік беретін көмірді кешенді пайдалануға негізделген энергетикалық кәсіпорындарға көшуді білдіретін «Болашақты көру–21» бағдарламасының міндеттері көрсетілген. «КЖАГ — метан» симбиозды технологиясының артықшылықтары жалпыланған. Көмірді электр энергетикасында пайдаланудың жаңа ғылыми-техникалық бағыты ретіндегі «аса таза көмірлі-сутегілі энергетиканы» жасау қажеттілігі негізделген. Газдандырудың жаңа үдерісі ретіндегі қабатты газдандыруға көңіл бөлінген.

R.S.Karenov

Management of process of creation and introduction of new innovative technologies of underground gasification of coals

The characteristic is given to the new technological elements causing expansion of a raw-material base of underground gasification of coal layers. Possibilities of practical realisation of projects of the complex electropower enterprises are considered «Underground gasification of coal (UGC) — The Thermal power station (TPS)». Features and advantages of intracyclic gasification of coal reveal. Program problems are shined «Vision–21», providing transition to the power enterprises based on complex use of coal with reception, along with the electric power, various production by pyrolysis and other processes of processing of coal. Advantages technologies of development coal deposits are generalised «Underground gasification of coal (UGC) — methane». Necessity of creation is proved «Superpure coal-hydrogen power». As new scientific and technical direction of use of coal in electric power industry. The attention of coal gasifications as new process of gasification is paid.

Р.С.Каренов

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

Состояние и перспективы подземной газификации углей для экологически безопасной и экономически рентабельной разработки угольных пластов

Выделены роль и значение подземной газификации углей как один из важнейших геотехнологических методов добычи полезных ископаемых. Проанализировано прошлое и настоящее подземной газификации углей. Обобщены социально-экономические и экологические преимущества наземной и подземной газификации угля. Дана технико-экономическая оценка перспектив развития подземной газификации углей в Казахстане. В целях наглядности приведены схемы химической и энергетической кооперации технологических процессов по переработке продуктов подземной газификации угля. Изучена социально-экономическая эффективность метода подземной газификации углей за рубежом. Сделана попытка сопоставления перспектив развития подземной газификации углей в Казахстане с возможностями развития данной технологии разработки угольных месторождений в зарубежной практике.

Ключевые слова: геотехнологические методы, подземная газификация угля, химическая и энергетическая кооперация технологических процессов.

Прошлое и настоящее подземной газификации углей

В настоящее время все передовые угледобывающие страны ориентируются на производство из добытого угля облагороженного экологически чистого топлива. В связи с этим разрабатываются долгосрочные программы по энерготехнологиям, предусматривающие кооперацию горной промышленности и энергетики для создания энергоустановок на месте добычи или переработки угля. Целью этих программ является увеличение эффективности производства энергии, решение проблем защиты окружающей среды и регулирования пиковых ситуаций в энергосистемах.

Имеются различные подходы к созданию высокоэффективной теплоэлектроустановки с высоким кпд:

- а) стандартные энергоустановки с ультрасверхкритическими параметрами пара (с температурой 700 °С и давлением 30 МПа);
- б) энергоустановки комбинированного действия со сжиганием угля во взвешенном слое под давлением;
- в) с одновременной газификацией угля;
- г) со сжиганием аэросуспензий угля под давлением.

В Казахстане, так же как и в других странах СНГ, перешедших на рыночную экономику, социально-экономическая и экологическая ситуация в угледобывающей отрасли (реструктуризация отрасли, высокие цены на транспорт, неконкурентоспособность добываемого угля, загрязненность угледобывающих регионов) требует изыскания способов переработки угля на месте его залегания (или добычи) в более ценные и привлекательные для потребителя продукты (газообразное и жидкое топливо и др. химические продукты) либо в электроэнергию. Одним из путей перевода угля на месте его залегания или добычи в электроэнергию является создание газозлектрических комплексов, использующих синтетический газ переработки углей. При этом возможно применение двух вариантов: получение синтетического газа на месте добычи угля путем его газификации в наземных газогенераторах или на месте залегания угля путем подземной газификации угля (ПГУ) [1]. ПГУ, как один из важнейших методов современной геотехнологии, включает работы по высокотемпературному химическому переводу полезного ископаемого в условиях естественного залегания в газообразное состояние и последующую его выдачу по специально пробуренным и оборудованным скважинам на поверхность. Значит, основными стадиями процесса ПГУ являются: бурение с поверхности земли на угольный пласт скважин, соединение этих скважин каналами, проходящими в угольном пласте, и, наконец, нагнетание в одни скважины воздушного или парокислородного дутья и получение из других скважин газа, т.е. газификация угольного пласта в канале. Газообразование в канале происходит за счет химического взаимодействия свободного и связанного кислорода с углеродом и термического

разложения угля. Объем, состав и теплота сгорания получаемого газа зависят от состава подаваемого в скважины дутья (воздушное, паровоздушное, парокислородное), класса угля и его состава, а также от геологических и гидрогеологических условий залегания угольного пласта, его мощности и строения, а также притока подземных вод в зоны газификации [2]. Газификация угля — производство горючего (технологического) газа при неполном окислении органической массы угля — имеет давнюю историю с периодами бурного развития и спадами. Согласно истории первое сообщение о получении горючего газа из древесного угля сделал в 1609 г. Джон Ван Хельмонт из Брюсселя. Первый патент на способ газификации угля был выдан в 1788 г. Роберту Гарднеру. А в 1792 г. инженер Вильям Мэрдок, работавший у знаменитого изобретателя парового двигателя Джеймса Уатта, изготовил первый газификатор и начал использовать угольный газ для освещения. В 1807 г. в Лондоне, а в 1815 г. в Балтиморе (США) на улицах зажглись первые газовые фонари. Уже через 10–20 лет многие крупные города Европы и Америки имели газовое освещение. Но наивысшего расцвета технология газификации достигла к середине XX в. В 1925 г. только в США около 12 тыс. установок перерабатывали в газ до 25 млн. т угля в год [3]. Это был «золотой век» газификации угля.

Впервые идею о превращении угля под землей в искусственный горючий газ высказал заслуженный профессор Петербургского университета Д.И.Менделеев. В 1888 г. в журнале «Северный вестник» была напечатана его статья «Будущая сила, покоящаяся на берегах Дона». В ней выдающийся ученый-химик поставил вопрос о состоянии и перспективах развития каменноугольной промышленности Донбасса и выдвинул блестящую идею о подземной газификации угля. Эта идея разрабатывалась и в последующих трудах Д.И.Менделеева: в статье «Горючие материалы»; в работе «Основы фабрично-заводской промышленности», опубликованной в 1897 г.

Подробно схема подземной газификации угля и использования полученного газа была разработана Д.И.Менделеевым во время его уральской экспедиции 1899 г. Находясь в Кизиле, Д.И.Менделеев при обсуждении с уральскими промышленниками и горными инженерами вопроса о подземных пожарах каменноугольных пластов, очевидно, получил новые сведения об этом процессе. Размышляя над полученным материалом, ученый набрасывает технологическую схему подземной газификации. Д.И.Менделеев писал, что пожарами пластов «можно пользоваться, управляя ими и направляя дело так, чтобы горение происходило, как в генераторе, т.е. при малом доступе воздуха» (Собр. соч. — Т. 12. — С. 542). Он предлагает пробурить в пластах несколько отверстий, в часть из них вдувать воздух, из других откачивать газ, который затем можно «провести даже на далекие расстояния к печам». В дальнейшем генераторный газ можно использовать для генераторов пара, а также для двигателей внутреннего сгорания (которые ученый называет «взрывными машинами»), «а на них можно поставить динамомашину, а ими передавать силу на любое расстояние» (там же, С. 542).

Таким образом, в 1899 г. Д.И.Менделеев уже рассматривает вопрос о подземной газификации угля весьма широко — в сочетании с электрификацией промышленности и передачей электроэнергии на большие расстояния. Не забыта здесь и металлургия: «... Можно было бы этим способом сделать много промышленных, особенно металлургических дел» (Собр. соч. — Т. 12. — С. 542–543).

Мысль о преимуществах подземной газификации угля высказана и в книге «Учение о промышленности» (1900–1901 гг.): «Тогда можно будет пользоваться и тонкими пластами каменного угля, которые нельзя выгодно вырабатывать нынешними способами ... чрез что можно избежать всей — почти каторжной — работы на каменноугольных коях, а получающийся газ распределять затем по трубам на желаемые расстояния... Весь так называемый Подмосковный (Тульской, Рязанской и Калужской губерний) бассейн каменных углей именно содержит такие каменные угли в изобилии» (Собр. соч. — Т. 20. — С. 359). Хотя осуществление на практике смелой идеи Менделеева означало возможность использования энергии угля, не извлекая его на поверхность, освобождение человечества от тяжелого и весьма опасного труда под землей, его передовые начинания в свое время не были поддержаны. В 1912 г. известный английский химик У.Рамзай предложил проект подземной газификации угля, который был встречен соотечественниками также отрицательно. Воплощение идеи Д.И.Менделеева стало возможным в СССР. В 1928 г. приступили к научно-исследовательским работам по подземной газификации углей. Первые опытные работы по ПГУ были начаты в 1933 г. в Московском бассейне на Крутовском буровом месторождении, в Донбассе — с лисичанским каменным углем и в г. Шахты — с антрацитом. Первоначально конструкторы и исследователи пытались перенести в подземные условия технологию освоенного на практике процесса газификации в наземных газогенераторах. Считалось необходимым дробить уголь под землей, так как в наземных газогенераторах процесс газификации осуществлялся в слое угля.

Успех был достигнут в 1935 г. при реализации изобретения молодых тогда инженеров В.А.Матвеева, П.В.Скафы и Д.И.Филиппова, получившего название метода «потока». Сущность метода заключалась в организации процесса газификации в канале, образованном в пласте угля. При ПГУ методом «потока» не предусматривалась необходимость предварительного рыхления угля в пласте, т.е. газифицировался целик угля. На основе этого метода и проводились все последующие работы по ПГУ [2]. Разработку теоретических и инженерных основ ПГУ возглавил созданный в 1949 г. Институт ВНИИПодземгаз. Как следствие, в СССР в конце 1950-х гг. производилось около 35 млрд. м³ газа из угля [3]. В начале 60-х годов в СССР эксплуатировали пять опытно-промышленных станций «Подземгаз» (на бурых углях — Подмосковная и Шахтская в Мосбассе, Ангренская в Средней Азии; на каменных углях — Лисичанская в Донбассе, Южно-Абинская в Кузбассе). Главным результатом опытных и научно-исследовательских работ явились создание и практическая реализация бесшахтной подземной газификации углей в СССР. Фирма «Тексез Ютилитиз сервисез инкорпорейшн» (США) в 1975 г. купила лицензию на технологию подземной газификации угольных пластов [4]. В это время, несмотря на значительный прогресс в развитии ПГУ в СССР, количество станций подземной газификации было сокращено до двух (станции ПГУ на Ангренском месторождении и в Кузнецком бассейне). Опыт работы Ангренской и Южно-Абинской станций позволил выявить ряд преимуществ технологии окислительной газификации для разработки угольных запасов. Эти преимущества касаются экономического и социального аспектов, возможности вовлечения в эксплуатацию некондиционных и забалансовых запасов углей в сложных горно-геологических условиях.

Вместе с тем отдельные негативные особенности традиционной технологии ПГУ того времени обусловили замедленный темп ее промышленной реализации. Среди этих особенностей следует отметить следующие [2]:

- недостаточные стабильность и устойчивость процесса;
- большая его инерционность;
- невысокая теплота сгорания получаемого газа (до 4 МДж/м³);
- невысокий КПД газификации (50–60 %);
- большое количество эксплуатационных скважин;
- недостаточная экологическая обеспеченность технологии.

Следует отметить также, что в СССР в условиях плановой экономики в течение длительного времени искусственно поддерживалась заниженная цена природного газа, которая, в конечном итоге, сделала неэкономичной газификацию твердого топлива [5]. К сожалению, приходится констатировать, что, несмотря на пионерскую роль СССР в развитии ПГУ в мире, в 1995 г. вместе с массовым закрытием некоторых угольных шахт в Кузбассе были прекращены работы и на Южно-Абинской станции «Подземгаз». Это объясняется прежде всего открытием во второй половине XX столетия и в первом десятилетии XXI в. больших запасов дешевых нефти и природного газа (например, месторождения Каспийского шельфа). В строй вступили мощные разрезы. Большинство станций подземной газификации не достигло проектных мощностей. Это заметно повысило себестоимость газа ПГУ. В результате действующие станции оказались нерентабельными. Что интересно отметить, в эти годы принципиально иная ситуация сложилась в большинстве зарубежных государств. Там были развернуты масштабные НИОКР по созданию устройств эффективной газификации углей.

Социально-экономические и экологические преимущества наземной и подземной газификации угля

Наземная газификация в настоящее время находит достаточно широкое применение в технологии IGCC (интеграция комбинированного энергетического цикла и газификации угля). В Европе (Нидерландах) действует крупнейшая в мире установка IGCC на каменных углях мощностью 253 МВт; установка IGCC строится в ФРГ (на буром угле); в США имеются различные проекты IGCC, часть которых реализована в различном масштабе, часть еще на стадии разработки; в Японии имеются действующие установки (120 МВт) и продолжаются работы по совершенствованию этой технологии с целью достижения КПД энергетического терминала свыше 43 %.

Основные особенности и преимущества технологии IGCC: увеличение КПД производства электроэнергии, снижение ее себестоимости и капитальных затрат (за счет модульности конструкций); снижение выбросов в окружающую среду окислов серы (на 99 %), азота (на 40 %) и твердых частиц по сравнению с угольной электростанцией, варианты компоновки конструкций удобны для реконструкций уже существующих электростанций [1].

В технологии JGCC применяются процессы газификации угля второго поколения (Шелл, Тексако и др.), в основе которых лежит применение высоких температур и высоких давлений, что, с одной стороны, интенсифицировало процесс газификации, с другой — увеличило сложность сооружения и эксплуатации установок, а также приготовления угля.

Использование газа подземной газификации угля для производства электроэнергии на электростанции имеет те же преимущества, что и технология JGCC: процесс имеет модульный характер и его можно расширять поэтапно, выбросы окислов серы практически исключены, а окислов азота снижаются на 75 %. При ведении процесса под высоким давлением и применении газа ПГУ в комбинированном парогазовом цикле значительно увеличивается КПД получения электроэнергии. Кроме того, использование газа ПГУ в газозлектрических комплексах имеет преимущества и перед наземной газификацией: меньшие капитальные и эксплуатационные затраты, более простое управление процессом газификации, мощность газогенераторов может варьироваться в любых необходимых пределах в очень короткие сроки, процесс осуществляется в подземных условиях, что исключает загрязнение земной поверхности за счет добычи, транспорта, складирования, приготовления угля, золоотвалов [1].

В работе [6] обобщен длительный опыт эксплуатации Ангренской (Ташкентская область, Узбекистан) и Южно-Абинской (Кузбасс, Россия) станций «Подземгаз», позволивший выявить ряд преимуществ, касающихся экономического, социального и экологического аспектов ПГУ. Поскольку в стоимости синтетических газообразных и жидких продуктов существенную долю составляет стоимость исходного сырья, ясно, что при использовании для этой цели дешевого способа газификации угля на месте его залегания экономические показатели окажутся особенно благоприятными. В этой связи метод ПГУ ведет к снижению капиталоемкости и трудоемкости работ, повышению фондоотдачи и рентабельности производства синтетических энергоносителей и химических продуктов. Производительность труда повышается в 3–5 раз по сравнению с традиционной теплоэнергетикой. Метод получения энергии угля на месте его залегания в 3–4 раза эффективнее добычи угля на шахтах, а себестоимость 1 т у. т. производимого энергоресурса в 1,5–2 раза ниже, чем при подземной угледобыче.

Термохимическая энергетика на основе ПГУ позволяет: существенно расширить ресурсные возможности страны за счет более полного извлечения энергии угля путем его обогащения подземной газификацией; реконструировать доменные производства в экологически чистую порошковую металлургию; сократить затраты на единицу выпускаемой продукции; повысить производительность и культуру труда, улучшить санитарно-гигиенические условия на предприятиях; перейти к новым сырьевым источникам получения моторных топлив, заменителя природного газа, водорода и других химических продуктов.

Автором статьи [7] излагаются основные данные по капитальным затратам на строительство предприятий ПГУ различной тепловой мощности (от 50 до 2300 МВт). При этом в качестве основного расчетного инструмента использован пакет компьютерных моделей. За основу горно-геологических условий угольного месторождения приняты следующие параметры: каменноугольный пласт мощностью 4 м, угол залегания 56°; глубина залегания 300 м, теплота сгорания (низшая на рабочую массу) — 28,5 МДж/кг (6200 ккал/кг). Процесс ПГУ ведется на воздушном дутье, теплота сгорания получаемого газа (низшая) — 4,2 МДж/м³ (1000 ккал/м³).

Обобщение результатов расчетов для пяти предприятий ПГУ различной мощности показало, что при росте годовой производительности предприятия в 50 раз удельные капитальные затраты, отнесенные к этой производительности, снижаются в 2,4 раза. Капитальные затраты в основное оборудование, связанное с подготовкой газогенераторов и непосредственно газификацией угля, составляют 8–11 %.

Установлено, что доля удельных капитальных затрат на строительство поверхностного комплекса снижается с 92 до 51 % при росте мощности предприятия от 350 до 17 520 млн. м³. Это связано с тем, что увеличение стоимости наземных зданий и коммуникаций происходит не прямо-пропорционально повышению мощности предприятия ПГУ. Причем наиболее резкое снижение удельных капитальных затрат и себестоимости газа ПГУ происходит в интервале мощностей до 4–4,5 млрд. м³/год. Дальнейший рост производительности предприятия ПГУ (вплоть до 17,5 млрд. м³/год) мало сказывается на величине удельных капитальных затрат. Как показали расчетные данные по требуемым инвестициям в строительство предприятий ПГУ различной тепловой мощности, оптимальной мощностью следует считать 400–500 МВт (ежегодное выгазовывание угля составляет 400–500 тыс. т у. т.) [7].

Экологические преимущества подземной газификации углей перед традиционными методами разработки угольных месторождений заключаются главным образом, с одной стороны, в экологической чистоте газа подземной газификации как топлива, а с другой — в самой незначительной степени воздействия данной технологии на природный ландшафт, которая не идет ни в какое сравнение, например, с разрушительным воздействием на окружающую среду такого широко применяющегося в Экибастузском месторождении метода добычи угля, как открытая разработка угольных пластов. Большое значение имеют и другие экологические преимущества подземной газификации углей в сравнении с традиционными методами разработки угольных месторождений. Характер и размеры ущерба, наносимого природным ландшафтам деятельностью угледобывающих предприятий, свидетельствуют об острой необходимости принятия строгих мер по регламентированию этой деятельности. Так, под воздействием подземной добычи угля происходит сдвижение поверхности земли над горными работами, которые, в свою очередь, вызывают образование провалов, заболачивание подрабатанной поверхности земли, нарушение естественного равновесия в растительном и животном мире, дефекты зданий, сооружений, дорог. Кроме того, существенные нарушения природного ландшафта связаны с возведением природных отвалов различных форм и размеров; со строительством карьеров и добычей из них закладочных и инертных материалов для профилактики самовозгорания; со строительством транспортных магистралей для отправки товарного угля, для перевозки пустой породы от породного комплекса шахты и обогатительной фабрики, для транспортировки от карьеров до шахт закладочных материалов и инертных материалов до породных отвалов и т.п. При открытой разработке угольных месторождений, несущей катастрофические для земной поверхности последствия, имеет место также загрязнение окружающей среды угольной и породной пылью за счет производства взрывных работ, выделения пыли из ковшей экскаваторов, породных отвалов, автомашин, доставляющих уголь на угольный склад и породу в отвалы. Особо отметим, что метод ПГУ позволяет не нарушать растительный слой, и после окончания газификации угольного пласта наземный участок может быть без какой-либо рекультивации передан для сельскохозяйственного употребления. Иными словами, охрана земной поверхности, рациональное использование почвы и сохранность ландшафта предусмотрены самой сущностью технологии ПГУ [8–11]. С вопросами экологии тесно смыкаются и социальные преимущества подземной газификации углей. Социальные последствия использования технологии ПГУ выражаются в изменении места и роли человека в процессе извлечения топлива из недр, а также содержания и характера его труда. Важнейший аспект социальной проблемы — ликвидация опасного для жизни и здоровья работающих подземного труда. Кроме того, несмотря на высокий уровень механизации работ при подземном способе разработки угольных месторождений, известно, что некоторые процессы до настоящего времени трудно поддаются механизации. Это, в частности, работы, связанные с креплением горных выработок, настилкой рельсовых путей, погрузкой и разгрузкой и т.п. При подземной газификации угольных пластов характер труда работающего значительно изменяется. Практически все процессы технологии подземной газификации углей легко поддаются механизации либо автоматизированы. Вероятность несчастных случаев либо возникновения профессиональных заболеваний при подземной газификации углей несравненно ниже, чем при традиционных способах добычи угля. Важным социальным преимуществом ПГУ является и психологический фактор, действие которого, однако, трудно измерить количественно, так как он выражается в улучшении морального и физического состояния человека.

Таким образом, сопоставление метода подземной газификации углей с традиционными способами разработки угольных месторождений в экологическом аспекте однозначно указывает на значительные экологические преимущества подземной газификации углей. Приведенные данные позволяют утверждать, что развитие подземной газификации углей в Казахстане с экологической точки зрения чрезвычайно актуально. Кроме того, очевидной является и высокая социальная значимость данного метода разработки угольных месторождений.

*Технико-экономическая оценка перспектив развития
подземной газификации углей в Казахстане*

На сегодняшний день на угледобывающих предприятиях Казахстана особое внимание должно быть уделено внедрению систем управления качеством и окружающей средой в соответствии со стандартами ИСО (ISO) серии 9000 и 14000. Внедрение чистых инновационных угольных технологий благоприятно повлияет на социальные факторы: минимизируются выбросы в окружающую среду;кратно снизится стоимость вырабатываемого тепла и электроэнергии; улучшатся жизненные условия населения республики. В этой связи необходимо расширить объем НИР и опытных работ по разра-

ботке и совершенствованию технологии ПГУ прежде всего применительно к горно-геологическим и экологическим условиям Карагандинского угольного бассейна. По данным АО «Азимут Энерджи Сервисез» для этой цели в Карагандинской области могут быть использованы следующие объекты Карагандинского бассейна: пласты K_1 – K_2 на Промышленном и Саранском участках; бурые угли Дубовского и Кумысрудского месторождений; Самарское и Завьяловское месторождения; Нуринское месторождение — пласт K_1 и семь пластов Ашлярикской свиты и др. Специалистами в качестве промышленного объекта для реализации проекта ПГУ предлагается Талдыкудукский участок Карагандинского бассейна, представляющий собой сложную структуру с интенсивной пликативной и дизъюнктивной тектоникой. Угленосность Талдыкудукского участка приурочена к отложениям карагандинской свиты и является самой высокой в бассейне. В разрезе свиты находятся 25 угольных пластов, из них 14 отнесены к средним и мощным и 11 — к тонким. Общие запасы угля, включая предполагаемые, составляют 1803 млн. т. Суммарные ресурсы метана во всей угленосной толще Талдыкудукского участка составляют 69,6 млрд. кубометров, из них в угольных пластах — 28,2 млрд. кубометров. Следовательно, в условиях Карагандинского бассейна возможна организация принципиально новой технологии подземной газификации углей. Такая технология могла бы, например, реализовываться в форме химико-энергетического комплекса, включающего два вида коопераций технологических процессов: химическую и энергетическую. Химическая кооперация (рис. 1) позволит получать из смолы и газа ПГУ сырье для синтеза органических продуктов, а при необходимости и конечные продукты: сажу, полимеры, мономеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ), красители, растворители для лаков и красок, искусственное жидкое топливо (ИЖТ). Глубокая очистка сточных вод позволит использовать обезвреженную воду в циклах охлаждения аппаратуры и для конверсии H_2S и CO из газа ПГУ. Энергетическая кооперация (рис. 2) представляет собой экономически оправданное и экологически безопасное использование водорода и окиси углерода, полученных конверсией парогазовой смеси, производимой при подземной газификации углей: в черной металлургии сокращение расхода кокса в доменной печи при выплавке чугуна; в энергетике — сжигание газа конверсии в котлах тепловых электростанций; на автотранспорте — выделение водорода и его использование для двигателей внутреннего сгорания; в коммунальном хозяйстве — централизованное теплоснабжение и бытовые нужды; в синтезе ИЖТ — использование химического потенциала газа конверсии парогазовой смеси подземного газогенератора. Такой химико-энергетический комплекс на основе современной технологии ПГУ при его создании в Караганде может обеспечить дальнейшее развитие металлургии, энергетики, коммунального хозяйства, химических производств. Помимо крупномасштабной кооперации различных производств в форме описанного химико-энергетического комплекса, возможна организация химической переработки продуктов ПГУ на базе отдельной станции подземной газификации углей. При анализе запасов углей Экибастузского бассейна на предмет возможности и целесообразности разработки их методом ПГУ выявлено, что применение данной технологии целесообразно для отработки пласта № 4 Экибастузского месторождения. Общие запасы угля по данному пласту составляют 1488 млн. т, зольность угля 49,2 %, теплота сгорания угля 3420 ккал/кубометр. Технологическая схема и способ газификации пласта № 4 позволяют получить на воздушном дутье из мощного высокзолыного угольного пласта горючий газ, который можно использовать на Экибастузской ГРЭС для выработки электрической и тепловой энергии. Предложенный специалистами способ предусматривает последовательное выгазовывание угольного пласта камерами. В настоящее время на Павлодарском алюминиевом заводе внедряется газогенераторная станция для производства газа из шубаркольского угля на основе паровоздушного или парокислородного дутья. Акиматом Акимолинской области прорабатывается вопрос газификации углей Сарыадырского месторождения с корпорацией «ОН-ОЛЖА». Кроме того, АО «Банк ТуранАлем» (БТА) недавно заявило о готовности финансировать проект ПГУ на Нижне-Илийском бурогольном месторождении, расположенном на территории заповедников и заказников в Куртинском и Балхашском районах Алматинской области.

Запасы угля Нижне-Илийского месторождения могут достигать 10 млрд. т. Несмотря на столь большую оценку запасов, данное месторождение до сих пор не разрабатывалось вследствие высоких капитальных затрат, требующихся для освоения. Традиционная разработка данного месторождения связана с проблемой перераспределения стока главной составляющей водного баланса Или-Балхашской системы и строительством многочисленных гидротехнических сооружений, регулирующих мощность и направления стока по протокам реки Или. Местонахождение месторождения в водоносных горизонтах диктует необходимость интенсивной и высокопроизводительной откачки подземных вод, что может привести к образованию обширной депрессионной воронки, занимающей почти всю

площадь существующей Илийской дельты. Изменение водного режима повлечет за собой существенные изменения всей биологической жизни: почвы района будут опустыниваться, а дальнейшее их высыхание приведет к полному уничтожению растительного покрова.

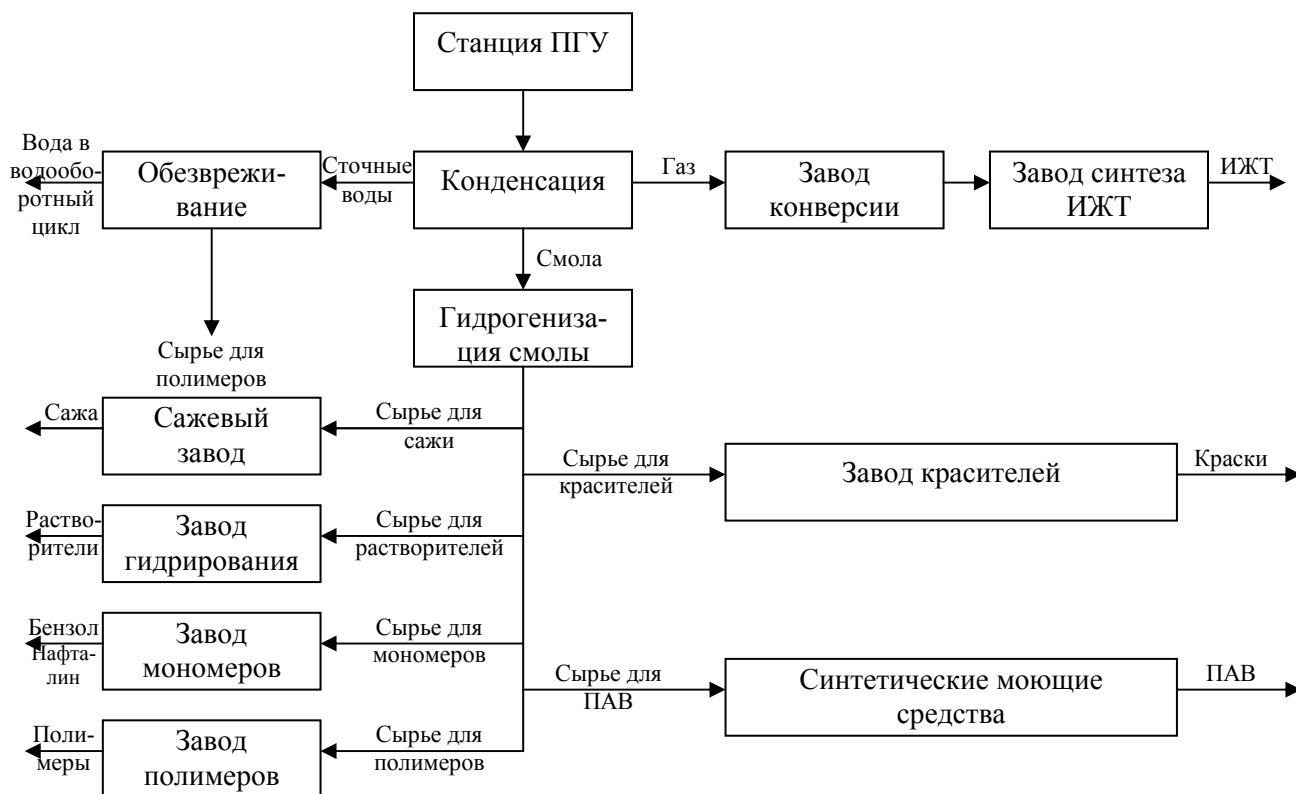


Рисунок 1. Химическая кооперация технологических процессов по переработке продуктов ПГУ [12]

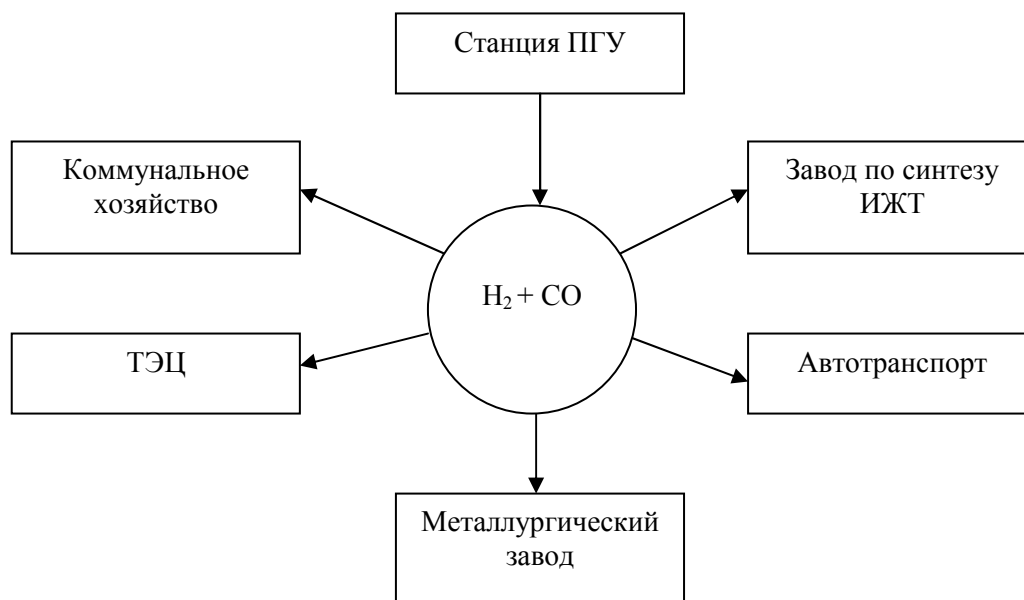


Рисунок 2. Энергетическая кооперация технологических процессов по переработке продуктов ПГУ [12]

В сложившихся условиях БТА готов рассмотреть возможность изучения Нижне-Илийского месторождения на предмет осуществления проекта ПГУ. Пока данный проект находится в стадии изучения, говорить о каких-либо конкретных сроках начала его реализации рано. Позже для практического внедрения данного проекта будет приглашен технический проектировщик.

Особо важно подчеркнуть то, что окончательное решение о пригодности какого-либо месторождения или конкретного участка для применения там метода ПГУ можно принять лишь после доразведки месторождения и получения ряда дополнительных сведений, в частности, гидрогеологического характера.

Перспективы развития метода подземной газификации углей за рубежом

В перспективе мировой экономике необходим непрерывно возрастающий источник энергии, по возможности подобный нефти, но отличающийся от нее получением во все возрастающем объеме. Этот вид топлива при современном технологическом уровне его использования должен удовлетворять жестким требованиям стандартов по охране окружающей среды, а в стоимостном выражении должен быть более конкурентоспособным по сравнению с другими видами топлива. Практически всем указанным требованиям отвечает только уголь.

Осознание такой значительной роли угля в экономике будущего привело к тому, что в последнее время практически во всех угледобывающих странах мира, включая такие крупнейшие угледобывающие государства, как США, КНР, ФРГ и др., проявляется повышенный интерес к подземной газификации углей. Поэтому целесообразным представляется сопоставление перспектив развития ПГУ в Казахстане с возможностями развития этой технологии разработки угольных месторождений за рубежом.

Интересно отметить, что первые установки газификации угля появились в Западной Европе в 1930–1950 гг., в основном для производства синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) как исходного сырья при получении аммиака, метанола, моторных топлив.

Сегодня в Западной Европе, США, Южно-Африканской Республике есть уже несколько освоенных технологий газификации угля на паровоздушном и парокислородном дутье. Среди них можно выделить три основополагающие схемы:

- а) «Лурги» — газификация в стационарном слое;
- б) «Винклер» — газификация в кипящем слое;
- в) «Копперс-Тотцек» — газификация в потоке пылевидного угля.

Специалисты часто называют их первым поколением процессов газификации.

Процессы второго поколения характеризуются тем, что газификация проводится под давлением, и почти все они осуществляются в кипящем слое и многоступенчато. Применение давления и кипящего слоя позволяет организовать высокопроизводительный процесс, уменьшает габариты оборудования и приводит к более интенсивному образованию метана. Это важно при получении высококалорийного газа, облегчает дальнейшую его обработку без дополнительной компрессии, в результате чего снижаются капиталовложения. В то же время применение давления требует специальных приспособлений для подачи угля в газогенератор и удаления золы.

Третье поколение процессов газификации имеет те же отличительные признаки, что и второе, но, кроме того, при этом используется катализатор или технологическое тепло высокотемпературных атомных реакторов.

Газификация мелкозернистого топлива в стационарном слое под давлением (процесс Лурги). Этот метод нашел промышленное развитие с целью получения высококалорийного и технологического газов (смесь окиси углерода и водорода) для химических синтезов в Англии, ФРГ, ЮАР, Австралии. Газификации подвергаются угли класса 3–40 мм или брикеты.

Газификация угольной пыли в газогенераторах Копперса-Тотцека. По этому методу газифицируют пылевидные каменные и бурые угли или тяжелые нефтяные остатки. Дутье — парокислородная или паровоздушная смесь. По методу Копперса-Тотцека работает 16 заводов в Японии, ФРГ, Греции. Получаемый газ используется как технологический. Этот метод газификации обладает высокой производительностью, однако имеет недостатки: пылеприготовление является дорогостоящей операцией, кроме того, значительное количество пыли и золы уносится с газом.

Газификация мелкозернистого топлива в кипящем слое при атмосферном давлении (метод Винклера). По этому методу работают заводы в ФРГ, Испании, КНР, Японии. Исследовательские работы проводятся в Англии и Австралии.

Газификации подвергаются угли класса 0–3 или 0–5 мм. Дутье (парокислородная или паровоздушная смесь) подводится в двух местах: в дутьевую камеру, расположенную под колосниковой решеткой (первичное дутье), и непосредственно в шахту газогенератора (вторичное дутье). Температура газификации 900–1000 °С.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что создание высокопроизводительного газогенератора может быть обеспечено повышением температуры, применением мелкозернистого (пылевидного) топлива с развитой реакционной поверхностью и увеличением давления. Поэтому в разных странах (ФРГ, США и др.) проводятся значительные исследования по модернизации уже освоенных в промышленности методов и разработке новых. Работы ведутся по всем направлениям: научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытно-промышленные. Так, например, фирма «Битьюминес Коул Рисч» (США) провела технологическую и экономическую оценку более 60 процессов газификации, как реализованных, так и предложенных в США и других странах. Как перспективные были отобраны процессы Хайгэс, Консол, Би-Гэс, Синтейн, Хайдрейн, Когэс, Коулкон, Текаско [13].

Несколько западноевропейских стран (ФРГ, Бельгия, Франция, Великобритания, Испания и др.) объединились в рамках Европейского содружества для решения проблемы подземной газификации глубокозалегающих (около 1000 м) угольных пластов. Уже проведены первые (не совсем удачные) эксперименты в г. Тулене (Бельгия) на глубине 850 м. В настоящее время проводятся опыты по ПГУ на глубине 500 м в Северной Испании [14].

Сегодня есть все основания возобновить практические работы в России по ПГУ и тем самым, с одной стороны, повысить долю угля в топливно-энергетическом балансе страны, а с другой — усилить экологическую и энергетическую безопасность страны.

По мнению специалистов [1], сырьевая база для ПГУ в России оценивается в 45 млрд. т балансовых запасов угля, из них порядка 7 млрд. т — в регионах, где имеются дефицит энергии и потенциальные потребители газа ПГУ. К таким регионам относятся: Приморский край, Хабаровский край, о. Сахалин, Читинская область, Бурятия, Иркутская область, Красноярский край, Кузбасс, Подмосковский бассейн, Восточный Донбасс.

В этих регионах, где залегают пласты бурого и каменного угля на различных глубинах, от среднего до крутого падения, определены конкретные месторождения и участки, пригодные для ПГУ по разработанным критериям выбора, что позволяет рассмотреть различные варианты создания газозабогазительных комплексов на основе газа ПГУ. Кроме того, большой резерв находится в забалансовых и слабообследованных запасах угля практически во всех угольных регионах, что увеличивает сырьевую базу в 2–3 раза.

В угольной промышленности Украины крупной сырьевой базой для развития подземной газификации угля может стать Днепровский буроугольный бассейн. Буроугольные месторождения расположены на территории семи областей Украины: Житомирской, Винницкой, Киевской, Черкасской, Кировоградской, Днепропетровской и Запорожской. В бассейне имеются большие запасы бурого угля с благоприятными геологическими условиями залегания и крупные потребители искусственного газа. Общая площадь бассейна равна 100 тыс. км². Угленосная зона распространена с северо-запада на юго-восток на 680 км при средней ширине 150 км.

На указанной территории разведано более 87 месторождений с геологическими запасами около 3 млрд. т. Мощность угольных пластов достигает 25 м, средняя — 3–4 м. Гидрогеологические условия благоприятные.

Технико-экономическая целесообразность строительства станций «Подземгаз» в Днепровском буроугольном бассейне не вызывает сомнения. При этом способе извлечения энергии угля балласт (вода и зола), составляющий 75 % массы, остается в недрах, а потребитель получает обогащенное газом топливо.

Как считают специалисты [15], на территории бассейна можно построить до 20 станций подземной газификации угля с годовой производственной мощностью 45 млрд. м³ газа (при теплоте сгорания 8,4 МДж/м³), что соответствует добыче 20 млн. т угля в год. В юго-восточной части Днепровского бассейна может быть сооружено несколько станций. В частности, в Днепропетровской области методом ПГУ может разрабатываться Синельниковское буроугольное месторождение, запасы угля которого превышают 243 млн. т. Пласт мощностью 3,8–5,8 м залегает на глубине 80–120 м. Потребителями газа могут быть Приднепровская ГРЭС, расположенная в 20 км от месторождения, предприятия Днепропетровска, Синельниково и др. На Новоалександровском месторождении с запасами угля 224 млн. т можно построить станцию «Подземгаз» в комплексе с тепловой электростанцией. Глубина залегания пласта 100 м, мощность 4,6–5,8 м.

Верхнеднепровское месторождение с запасами угля 160 млн. т занимает высокопродуктивные сельскохозяйственные угодья площадью более 3 тыс. га. Средняя глубина залегания пласта 74 м,

мощность 4 м. Освоение месторождения методом подземной газификации позволит сохранить земельные ресурсы при минимальных затратах на природоохранные мероприятия. Потребителями газа могут быть предприятия Днепродзержинска или ТЭС в комплексе со станцией «Подземгаз». Анновское и Пичугинское месторождения (запасы угля более 113 млн. т) могут обеспечивать газом работающую ТЭС или предприятия Кривого Рога. Глубина залегания пласта 80 м, средняя его мощность 3,1 м.

На территории Запорожской области расположено Ореховское месторождение с запасами угля более 30 млн. т. Угольный пласт средней мощностью 5,4 м залегает на глубине 100 м. Станция «Подземгаз» может быть сооружена в комплексе с ТЭС или снабжать газом предприятия Запорожья.

В Кировоградской области могут быть построены станции подземной газификации на Морозовском, Верболозовском, Бандуровском, Мироновском, Косовском, Константиновском, Золотаревском, Новомиргородском месторождениях и участках бурого угля. В области сосредоточено 48 % запасов угля бассейна. Глубина залегания пласта 90 м, мощность 3,2–5,6 м.

Северо-западная часть Днепровского бассейна (Житомирская, Киевская, Черкасская области и западная часть Кировоградской) представляет собой густонаселенный сельскохозяйственный район. Потребителями газа в этом районе могут быть предприятия по переработке сельскохозяйственной продукции, размещенные в городах и в сельской местности, или ТЭС, сооруженные в комплексе со станциями «Подземгаз» [15].

В целом, обобщая сказанное выше, можно отметить, что созданные научные и инженерные основы традиционной технологии ПГУ являются надежной базой для ее дальнейшего совершенствования с целью повышения управляемости и качества получаемого газа, обеспечения экологической чистоты и повышения экономической эффективности предприятия ПГУ. Новые же разработки в технологии ПГУ позволяют вернуться к вопросу о возможности и перспективе использования газа ПГУ для создания газоэлектрических комплексов. Оживление экспериментальных и промышленных работ в мире по проблеме ПГУ (Китай, Австралия, США, Великобритания и др.) свидетельствует о технике-экономической, экологической, энергетической и социальной эффективности превращения угля на месте его залегания в газообразный энергоноситель с последующим его использованием при минимуме экологических ущербов.

References

- 1 Ruban A.D., Kuznetsov A.D., Kapralov V.K. Conversion of coal on a place of extraction with reception of electric energy // Coal. — 1999. — № 5. — P. 45–55.
- 2 Kreytin Ye.V. Once again about resuscitation of underground gasification of coal in Russia // Coal. — 2006. — № 7. — P. 58–59.
- 3 Islamov S.R., Kochetkov V.N., Stepanov S.G. Coal gasification: the past and the future // Coal. — 2006. — № 8. — P. 69–71.
- 4 Kolokolov O.V., Tabachenko N.M. Condition and prospect of underground gasification of coal // Coal of Ukraine. — 1998. — № 2. — P. 2–4.
- 5 Arens V.Zh., Vertman A.A., Shchadov M.I. The use of mini-TES system for gasification of firm fuel // The Mining industry. — 2009. — № 3 (85). — P. 10–13.
- 6 Kolokolov O.V., Tabachenko N.M. Ecologisation of technology of extraction, processing and coal use // Coal. — 1992. — № 3. — P. 40–42.
- 7 Kreytin Ye.V. Underground gasification of coal layers and demanded investments on its realisation // Coal. — 2003. — № 10. — P. 52–53.
- 8 Karenov R.S. Underground gasification as nonconventional technology of working out of coal layers // The Bulletin of NAS RK. — 2006. — № 2. — P. 27–32.
- 9 Petrenko Ye.V., Saptykov I.M. Underground gasification as progressive technology of use of coal // Coal. — 1988. — № 2. — P. 15–17.
- 10 Kreytin Ye.V. Coal is the basic organic fuel of the XXI-st century: non-polluting coal technologies // Coal. — 2003. — № 5. — P. 45–48.
- 11 Kreytin Ye.V. Ecological advantages of underground gasification of coal // Coal. — 2007. — № 2. — P. 61–63.
- 12 Myasnikov A.A., Lazarenko S.N. Prospect of development of underground gasification of coals in Kuznetsk pool. — Novosibirsk: the Science. The Siberian branch, 1991. — 87 p.
- 13 Krichko A.A., Chernenkov I.I., Ageyeva T.V. Gasification of coal is an effective method of protection of environment // Coal. — 1990. — № 2. — P. 7–10.
- 14 Kreytin Ye.V. Condition and prospects of underground gasification of coals // Coal. — 1991. — № 6. — P. 11–14.
- 15 Kolokolov O.V., Tabachenko N.M. Potential of the coal industry of Ukraine // Coal of Ukraine. — 1991. — № 12. — P. 3–7.

Р.С.Каренов

Көмір қабаттарын экологиялық қауіпсіз және экономикалық пайдалы өндіру үшін көмірді жер асты газдандырудың жай-күйі және болашағы

Көмірді жер асты газдандыру пайдалы қазбаларды өндірудің маңызды геотехнологиялық тәсілдерінің бірі ретіндегі рөлі және маңызы көрсетілген. Көмірді жер асты газдандырудың өткен кезеңдегі және қазіргі кездегі тәжірибесі талданған. Көмірді жер үсті және жер асты газдандырудың әлеуметтік-экономикалық және экологиялық артықшылықтары жалпыланған. Қазақстанда көмірлерді жер асты тәсілімен газдандырудың даму болашағының техникалық-экономикалық бағасы берілген. Көрнекілік мақсатта көмірді жер асты газдандыру өнімдерін өңдеу бойынша технологиялық үдерістер химиялық және энергетикалық серіктестігі сызбасы келтірілген. Көмірді жер асты газдандыру тәсілінің шет елдердегі әлеуметтік-экономикалық тиімділігі зерттелген. Қазақстанда көмірді жер асты газдандырудың даму болашағын көмір өндірудің осындай технологиясының шет елдердегі даму мүмкіндіктерімен салыстыруға ұмтылыс жасалған.

R.S.Karenov

A condition and prospects of underground gasification of coals for ecologically safe and economically profitable working out of coal layers

The role and value of underground gasification of coals as one of the major geotechnological methods of mining operations are allocated. The past and the present of underground gasification of coals is analyzed. Social and economic and ecological advantages of land and underground gasification of coal are generalised. The technical and economic estimation of prospects of development of underground gasification of coals in Kazakhstan is given. With a view of presentation schemes of chemical and power cooperation of technological processes on processing of products of underground gasification of coal are resulted. Social and economic efficiency of a method of underground gasification of coals abroad is studied. Attempt of comparison of prospects of development of underground gasification of coals in Kazakhstan with possibilities of development of the given technology of working out of coal deposits in foreign practice becomes.

Мышьяксодержащие отходы: анализ, решение проблем и перспективы практического использования

Проведена оценка современного состояния по обезвреживанию мышьяка. Установлено, что мышьяк в основном выводится из оборота предприятий в форме арсенатов различных металлов. Обоснованы экологически безопасные формы его вывода из технологических растворов медного производства. Приведены актуальные направления совершенствования технологий переработки отработанных растворов медэлектrolитного производства. Применены термодинамические методы анализа сложных систем с участием мышьяка на основе диаграмм парциальных давлений и диаграмм Е–рН. Показаны области применения мышьяксодержащих соединений: получение на основе мышьяка антисептиков и противообрастающих покрытий для морских судов и сооружений.

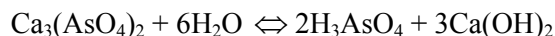
Ключевые слова: обезвреживание мышьяка, диаграмма парциальных давлений, диаграмма Е–рН, антисептики, противообрастающие покрытия.

Из анализа существующих в настоящее время способов очистки сбросных растворов сточных вод от мышьяка следует, что в практике наибольшее применение находят методы осаждения, соосаждения и сорбции. В состав образующихся при этом шламов мышьяк может входить в виде арсенатов и арсенитов щелочноземельных или тяжелых металлов, в виде твердых растворов арсената в фосфате кальция, а также в виде арсенатов и арсенитов, соосажденных с оксигидратными и карбонатными осадками или поглощенными поверхностью различных сорбентов. Реже мышьяк в шламах представлен трехокисью или трисульфидом.

Как правило, содержание мышьяка в отходах, образующихся в процессе очистки сточных вод и мокрой очистки газов, не превышает 7–10 %. Переработка этих объектов с целью утилизации мышьяка экономически нецелесообразна. Единственным способом удаления их является захоронение.

С целью определения надежности захоронения, а также последствий попадания шламов в очищенные, условно чистые и ливневые воды была изучена растворимость известково-мышьяковых шламов [1]. Исследовалось поведение мышьяка при контактировании шламов (табл.), содержащих в качестве основных компонентов сульфат, карбонат и свободную окись кальция, с растворами, соответствующими составу дождевых и очищенных сточных вод в интервале рН 5–9. Оказалось, что степень вымывания мышьяка понижается с повышением содержания свободной окиси кальция в шламе и с уменьшением минерализации раствора.

Арсенаты кальция под действием влаги гидролизуются с образованием свободной мышьяковой кислоты по реакции



Избыток гидроокиси кальция предотвращает переход мышьяка в воду. Однако при длительном хранении на воздухе содержащаяся в нем уголекислота карбонирует известь, вследствие чего гидролиз интенсифицируется.

Наименьшей растворимостью из арсенатов кальция обладают твердые растворы гидроокиси кальция в дигидрате трикальцийарсената. В то же время растворимость отдельных образцов технического продукта, представляющего собой твердые растворы с содержанием As_2O_5 40 ± 2 %, достигает 2,5–7,5 г/л, что соответствует концентрации мышьяка в растворе 0,33–0,98 г/л.

Растворимость трикальцийарсената, рассчитанная из произведения растворимости для ионной силы раствора $<10^{-4}$ моль/л, составляет $9,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует концентрации мышьяка в растворе 13,6 мг/л.

Из значений произведений растворимости, найденных методом растворимости осадков в разбавленных кислотах (рН 2–3) и методом меченых атомов, следует, что арсенаты двухвалентных тяжелых металлов, как правило, менее растворимы, чем трехвалентных, а арсениты более растворимы, чем соответствующие арсенаты. С повышением температуры и ионной силы раствора (минерализации воды) величины произведения растворимости (ПР) возрастают.

Вымывание мышьяка водой наблюдается также из оксигидратных осадков железа и красных шламов алюминиевого производства [2]. Процесс ускоряется при $\text{pH} > 9\text{--}10$, особенно в присутствии едкого натра или соды.

Т а б л и ц а

Зависимость растворимости известково-мышьяковых шламов от содержания в них свободной окиси кальция и минерализации раствора ($\text{т:ж} = 1:2$; $\text{pH}_{\text{исх.}} = 5,0$)

Состав шла- ма, %	Массовое отношение CaO:As	Концентрация сульфата натрия в растворе, г/л	Характеристика раствора после 48-часового контактирования со шламом			Степень вымывания мышьяка, %
			pH	Ca, мг/л	As, мг/л	
2,5 As; 1,5CaO; 17CaCO ₃ ; 12CaSO ₄	0,6:1	0,5	9,65	800	75	0,6
		1,0	9,85	650	120	0,9
		—	—	—	—	—
		1,0	10,00	600	150	1,1
0,8 As; 40 Ca	100:1	0,5	12,40	1330	0,31	0,008
		1,0	12,60	1260	1,2	0,030
		10	12,60	900	2,6	0,090
		50	12,60	600	15	0,37
0,03 As; 44 Ca	600:1	0,5	12,45	760	0,01	0,006
		1,0	12,50	760	0,05	0,03
		10	12,55	760	0,10	0,06

Изучение десорбции мышьяка из гранулированных гидроокисей показало, что независимо от состава исходного раствора 10–20 % первоначально сорбированного количества арсенит-ионов вымывается водой. Десорбция арсенат-ионов зависит от состава исходного раствора, из которого велась сорбция. Легче и в больших количествах пятиявалентный мышьяк вымывается в тех случаях, когда сорбцию проводят из растворов, содержащих хлористый натрий, что объясняется большей долей мышьяка, поглощенного в виде молекул [3]. При контакте отработанных гранулированных ионитов гидроокисного типа с водой также происходит десорбция мышьяка. В этом случае пятиявалентный мышьяк вымывается из различных образцов легче и меньшим количеством воды, чем трехвалентный.

Переход мышьяка в воду из руд и отвальных хвостов резко снижается (в 200–500 раз) при добавлении к ним извести в количестве не менее 5 % их веса. По аналогии рекомендуется все наиболее растворимые мышьяксодержащие осадки перед захоронением смешивать с известью. Тем не менее обнаруживаемая при этом концентрация мышьяка в воде превышает предельно допустимую концентрацию.

Растворимость пентагидрата тетракальцийарсената в воде снижается при добавлении к нему сернокислого цинка из расчета 1 кг окиси цинка на 100 кг арсената кальция [4]. В этом случае при контакте осадка с водой вместо более растворимого арсената кальция образуется менее растворимый арсенат цинка. Возможно также, что в присутствии ионов цинка происходит обволакивание поверхности кристаллов тетракальцийарсената пленкой из арсената или гидроокиси цинка. В качестве добавок к осадку могут быть использованы также сульфаты железа, магния или меди.

Растворимость пентагидрата тетракальцийарсената в воде также снижается под воздействием высоких температур [5]. При 200–215 °С он теряет кристаллическую воду, а при 350 °С переходит в твердый раствор, обладающий наименьшей растворимостью из арсенатов кальция. Декагидрат тетракальцийарсената при 500 °С, кроме потери кристаллогидратной воды вблизи 90–100 °С, не претерпевает никаких фазовых превращений. Дигидрат тетракальцийарсената и твердые растворы гидроокиси кальция в нем при 500 °С также не изменяют параметров решетки.

С целью перевода арсенатов кальция, железа и железомышьяковистых кеков в труднорастворимые соединения предлагается обрабатывать их расплавленным отвальным шлаком от плавки цветных металлов и выдерживать расплав при температуре плавления до получения однородной массы. Способ проверен при сплавлении арсената железа и арсената кальция со шлаком состава, %: 1,07 меди; 0,2 свинца; 4 цинка; 28 железа; 0,1 мышьяка; 0,5 сурьмы; 0,8 серы; 24 окиси кремния; 8 окиси кальция. При контактировании полученных сплавов с водой в течение 5–6 ч в растворах обнаруживается 1–6 мг/л мышьяка.

Наименьшей растворимостью в воде из всех мышьяк содержащих осадков обладают твердые растворы арсената в фосфате кальция. Так, в процессе контактирования с водой шлама, полученного в результате очистки сточной воды одного из медеплавильных заводов при соблюдении оптимальных условий осаждения, на протяжении 11, 90, 125 и даже 285 суток с момента смешения, концентрация мышьяка в растворе не превышала предельно допустимую концентрацию. Исходя из этого для очистки или доочистки сточных вод и растворов от малых количеств мышьяка предпочтительнее использование фосфорной кислоты с гидроокисью кальция или фосфатсодержащих сорбентов.

В настоящее время не существует достаточно эффективных методов предотвращения вымывания мышьяка водой из различных осадков, за исключением захоронения их в бетонированных бункерах или траншеях с глиняными замками. Эти операции трудоемки и дорогостоящи, особенно при больших объемах, подлежащих захоронению [1, 2]. Расчетная скорость вымывания мышьяка из известково-мышьяковых продуктов, содержащих 5–9 % мышьяка и захороненных в траншеях с глиняной гидроизоляцией, составляет 0,003 % в год.

С этой же целью рекомендуются отвалы, хвостохранилища и шламонакопители закрытого типа, имеющие покрытие из бревен с земляным (глиняным) настилом и подложку из природного фосфорита (фосфоритной крошки в смеси с известью) [6]. Мелкая фракция природного фосфорита обычно не идет в технологический процесс заводов фосфорных солей и является отвальным продуктом. На рудниках также накапливается значительное количество фосфоритной крошки.

В [7] представлен способ переработки арсенатных осадков кальция и перевода из них мышьяка в сульфиды. Полученные сульфиды могут быть спрессованы в блоки с последующей обработкой элементарной серой, после чего пригодны для безопасного хранения.

На предприятиях цветной металлургии большое количество мышьяка находится в таких отвальных полупродуктах, как сульфидные хвосты обогатительных фабрик, шлаки свинцовых и медеплавильных заводов, содовые шлаки отражательных печей, некондиционный арсенат кальция, железо-мышьяковистые кеки и конвертерные пыли. Содержание мышьяка в последних более 69 % [1].

Широкое использование мышьяка в промышленности сдерживается его токсическими свойствами (смертельная доза для человека порядка 100 мг). В незначительных количествах мышьяк используют в сельском хозяйстве, в стекольной, кожевенной и фармацевтической промышленности. Металлический мышьяк применяют главным образом как добавку в некоторые сплавы, увеличивающую сопротивление металла коррозии, например, добавляют в медь, предназначенную для производства котлов, в свинец — для повышения его твердости при производстве дроби, а также используют для получения полупроводниковых материалов.

Наиболее обширной и важной областью применения мышьяка должно стать производство из мышьяк содержащих отходов и полупродуктов цветной металлургии невымываемых антисептиков типа МХМ (медь–хром–мышьяк) и ФХМ (фтор–хром–мышьяк) для консервации строительной древесины [6]. Применение таких препаратов удлинит срок службы древесины даже в самых трудных условиях эксплуатации до 25–50 лет вместо обычных 5–10 лет. В работе [8] исследована возможность получения мышьяковой кислоты, являющейся одной из составляющих частей антисептика. В качестве сырья использованы сульфидные возгоны медного производства. Возгоны, содержащие 60–70 % мышьяка, подвергают выщелачиванию раствором сульфата меди при нагревании. При этом происходит селективное разделение мышьяка и меди с получением мышьяковистой кислоты и сульфата меди. Дальнейшее получение мышьяковой кислоты осуществляется известным способом [9]. Создание отечественного производства эффективных мышьяковых антисептиков на базе отходов и полупродуктов цветной металлургии позволит значительно сократить непроизводительные расходы на их хранение.

Другим направлением многотоннажного использования мышьяка может стать производство противообрастающих покрытий для морских судов и сооружений [10]. При поступлении мышьяковых соединений в морскую среду синтезируются сложные сульфат–фосфат–арсенатные комплексы металлов, которые затем взаимодействуют с коллоидными образованиями глин и гидроксидов металлов — железа, марганца и др. В результате всех этих реакций мышьяк переходит в устойчивую равновесную природную форму и отлагается в донной части океана, а в воде поддерживается стабильно низкая концентрация элемента.

Однако действительные потребности в мышьяковых продуктах не решают проблемы полной утилизации объемов мышьяк содержащих отходов. Так, только из металлургических переделов в окружающую среду поступает от $23,6 \times 10^3$ до 110×10^3 т/год мышьяка [11, 12]. Только 2,0–2,5 % из них

используется для потребления, а остальная часть попадает в окружающую среду в виде выбросов газов, промстоков и твердых отходов. Крупным потребителем мышьяксодержащей продукции является США, который в своей хозяйственной деятельности использует 22–25 тыс. т/год, что составляет половину мирового производства мышьяковой продукции: сельское хозяйство — 33 %, деревообработка — 45–46 %. Проведенный авторами анализ современного состояния производства мышьяковой продукции и его потребления показал, что перспективными направлениями переработки мышьяксодержащих отходов в товарную продукцию являются производство антисептиков и защитных красок для морских судов.

Таким образом, для решения вопроса предотвращения вымывания мышьяка ливневыми, талыми и грунтовыми водами из мышьяксодержащих шламов внимание исследователей должно быть сосредоточено в первую очередь на изыскании способов перевода мышьяка в наименее растворимые соединения. В порядке убывания значений произведения растворимости арсенаты некоторых металлов располагаются следующим образом: $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 1,3 \times 10^{-18}$), $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 6,8 \times 10^{-19}$), FeAsO_4 ($\text{IP} = 5,8 \times 10^{-21}$), $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 3,1 \times 10^{-26}$), $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 1,07 \times 10^{-27}$), $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 7,6 \times 10^{-29}$), $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 1,9 \times 10^{-29}$), $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 7,6 \times 10^{-36}$), $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 4,1 \times 10^{-36}$), $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ ($\text{IP} = 7,8 \times 10^{-51}$). Авторами [13] изучена растворимость арсенатов ряда металлов (Ca, Mn, Cu, Fe, Al, Zn, Ni, Ni, Cr, Pb). Полученные результаты показали, что переход мышьяка в водную фазу при 298 К практически отсутствует при исследовании арсената свинца, который, как и арсенат бария, характеризуется наименьшим значением произведения растворимости в вышеуказанном ряду арсенатов металлов. Следовательно, арсенаты бария и свинца представляют собой наиболее экологически безопасные при хранении и захоронении формы соединений мышьяка.

Поэтому нами исследованы возможности применения кислородсодержащих соединений бария и свинца (BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , PbO , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) в качестве осадителей мышьяка в экологически безопасных формах из технологических растворов медного производства.

В работах [14–19] для решения проблемы утилизации мышьяка и сурьмы предпринят новый подход — термодинамическое обоснование вывода мышьяка и сурьмы из медного электролита путем построения диаграмм парциальных давлений и потенциал-рН мышьяк- и сурьмусодержащих систем и их анализа. Это позволило решить ряд вопросов, связанных с протеканием химических реакций в изученных системах ($\text{Pb-O}_2\text{-SO}_2\text{-As}_2$, $\text{Ba-O}_2\text{-SO}_2\text{-As}_2$, $\text{Ba-O}_2\text{-SO}_2\text{-Sb}_2$, $\text{Pb-O}_2\text{-CO}_2\text{-As}_2$, $\text{Ba-O}_2\text{-CO}_2\text{-As}_2$), направлением реакций и устойчивостью составляющих их фаз, оценить термодинамически вероятное поведение химических элементов и их соединений, установить пределы потенциала и рН, внутри которых данное соединение элемента должно быть устойчивым, выявить химическую природу продуктов окисления, восстановления.

Впервые рассчитаны и построены диаграммы Е-рН систем $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2\text{-Pb}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2\text{-Ba}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{SbO}_2)_2\text{-Ba}_3(\text{SbO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Pb-As-H}_2\text{O}$, $\text{Ba-As-H}_2\text{O}$. Анализ диаграмм Е-рН изученных систем показал возможность применения кислородсодержащих соединений свинца и бария для очистки кислых технологических растворов от мышьяка и сурьмы, с переводом их в твердую фазу, характеризующуюся высокой устойчивостью и стабильностью в различных средах. Установлены области устойчивости арсенидов, арсенатов свинца и бария, антимонита и антимоната бария, которые на диаграмме парциальных давлений трехкомпонентной системы характеризуются элементами объемных фигур, охватывающих области существования как воды, так и водорода и кислорода.

Данные термодинамического анализа и лабораторных исследований позволили разработать новые способы очистки медного электролита от мышьяка и сурьмы оксидом свинца и кислородсодержащими соединениями бария [20–22]. На основании анализа современного состояния проблемы вывода мышьяка из растворов медного производства в экологически безопасных формах выявлены актуальные направления совершенствования технологий переработки отработанных растворов медно-электролитного производства. Установлено, что наиболее эффективными и перспективными являются методы, предусматривающие предварительную очистку электролита от примесей — мышьяка и сурьмы.

References

- 1 A.C. 186404 USSR. The ways of extraction of arsenic from solutions / Sharova A.K., Shtin A.P., Ketova K.M.: publ. 07.11.67.

- 2 Sharygina I.G., Yarovskaya L.I. The investigation of arsenic-containing wastes of aluminium manufacture // Works of research and project institute on enrichment of ores of nonferrous metals «Kazmehanoobr». — Alma-Ata, 1971. — № 6. — P. 17–20.
- 3 Paholkov V.S., Kazantsev E.I., Dreipa E.F. Use of sorbents in nonferrous metallurgy // Application of sorbents in nonferrous metallurgy: «Kazmehanoobr». — Alma-Ata, 1973. — P. 110–116.
- 4 Shogam S.M., Trushkina N.I. The investigation of calcium arsenate hydrates in presence of ions of zinc // J. of applied chemistry. — 1949. — T. 22. — № 1. — P. 34.
- 5 Shogam S.M. The influence of temperature on solubility of sodium arsenate hydrate / The researches in applied chemistry: Res. work. SA the USSR, 1955. — P. 213.
- 6 Nikolaev A.B., Mazurova A.A. The neutralization of arsenic by manufacture of nonferrous metals and use in agriculture // Nonferrous metals. — 1972. — № 1. — P. 15–17.
- 7 Zhumashev K.Zh. Systematic scientific approach to the solution of a problem of arsenic and sulfur in manufacture // News of higher educational institutions. Nonferrous metallurgy. — 2005. — № 4. — P. 9–11.
- 8 Usenov N.A. The development and theoretical explanation of hydrometallurgical method of processing of arsenic containing industrial product copper manufacture: Summary. Cand. Tech. Sci. — Alma-Ata, IMiO SA RK, 1992. — 26 p.
- 9 Karyakin U.V., Angelov I.I. Pure chemical substances. — M.: Chemistry, 1974. — P. 322.
- 10 Kopylov N.I., Kaminskii U.D. The arsenic / Ed. by G.A.Tolstikova. — Novosibirsk: Sib. Univ. publishing house, 2004. — 367 p.
- 11 Kopylov N.I. Ecological aspects of natural and technogenic factors of influence of arsenic and its compounds on an environment // Materials of International Sci.-pract. conf. «The modern condition and prospects of development of science, education in the Central Kazakhstan». — Karaganda, 2008. — P. 40–43.
- 12 Kopylov N.I., Kaplin J.M., Isabaev S.M. Small-amount using of arsenic containing industrial product — solution of ecological and technical problems arsenic wastes of metallurgy // The complex using of mineral raw material. — 2008. — № 5 (260). — P. 126–132.
- 13 Mahmetov M.Z., Gorokhov L.G. Thermal stability and solubility of arsenic. — Alma-Ata: Science, 1988. — P. 112.
- 14 Absat Z.B., Sagindykova Z.B., Omarov Kh.B. et al. Purification of electrolytes of arsenic with oxygen-containing compounds of barium / Materials of Jubilee. sci. conf. «Gerasimov's readings». — Moscow, 2003. — P. 112.
- 15 Novel approach in explanation of a way of extraction of arsenic from copper electrolyte // the Bulletin of development of a science and education. — 2007. — № 6. — P. 7–11.
- 16 Aldabergenova S.K., Omarov Kh.B., Sagindykova Z.B. et al. Investigation of purification of copper electrolyte from arsenic carbonic compounds of lead // News of a science of Kazakhstan. — 2008. — № 3. — P. 70–73.
- 17 Purification of copper electrolyte from arsenic compounds of barium // Complex use of mineral raw material. — 2008. — № 5. — P. 93–98.
- 18 Application of zinc-containing wastes for precipitation of arsenic from copper electrolyte // Works of university. KarSPU. — 2009. — № 1 (34). — P. 15–17.
- 19 Lobsters of process of sedimentation of arsenic from copper electrolyte carbonic barium // Industry of Kazakhstan. — 2009. — № 2 (78). — P. 31–34.
- 20 Patent 15322 PK. A way of processing of copper electrolyte / Omarov Kh.B., Zharmenov A.A., Sultanova L.M., etc.; publ. in bull. 10, 2007. The patent publ. in bull. 1, 2005.
- 21 Patent 14686 PK. A way of purification of sulphur-containing copper electrolyte from arsenic / Sagindykova Z.B., Absat Z.B., Baykenov M.I., Omarov Kh.B.; publ. in bull. 11, 2007. The patent publ. in bull. 8, 2004.
- 22 Innovative patent 21002 PK. A way of precipitation of arsenic from supernatants solutions of copper manufacture / Omarov Kh.B., Sagindykova Z.B., Absat Z.B. ect.; publ. in bull. 3, 2009.

Х.Б.Омаров

Мышыякқұрамдас қалдықтар: талдау, мәселелерді шешу және келешекте тәжірибеде қолдану

Қазіргі кездегі мышыякты залалсыздандырудың бағалануы келтірілген. Мышыяк негізінен әр түрлі металдардың арсенаттары түрінде өндіріс айналымынан шығатыны анықталған. Оның мыс өндірісінің технологиялық ерітінділерінен экологиялық қауіпсіз формаларын алу негізделген. Мысэлектролитті өндірісінің өңделген ерітінділерінің қайта өңдеу технологиясын жақсарту бағыты келтірілген. Парциалды қысым мен Е-рН диаграмма негізінде мышыяк қатысында күрделі жүйелердің термодинамикалық әдістері қолданылған. Сондай-ақ мышыякқұрамдас қосылыстардың қолдану аймақтары көрсетілген: мышыяк негізіндегі антисептиктер және теңіз кемелері мен құрылыстар қаптамаларының бетінде тот басуға қарсы қасиеттерін арттыру.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Aksartov M.M.** — Professor, Candidate of Chemical Sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Aksartova L.M.** — Lecturer, Candidate of Chemical Sciences, Pharmaceutical Institute of Karaganda.
- Balpanov D.S.** — Cand. Chem. Sci., chief scientific officer of a group of bioorganic and molecular analysis of LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Bezrodnov M.A.** — Senior engineer of a group of organic analysis of LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Burkeev M.Zh.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Vice-rector on research work of Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Embergenova A.K.** — Student, Department of Chemistry of E.A.Buketov Karaganda State University.
- Globa N.V.** — senior engineer of a group of organic analysis of LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Karenov R.S.** — Professor, Doctor of Economical Sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Kazantsev A.V.** — Professor, Doctor of Chemical Sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Kazhmuratova A.T.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer of chair of organic chemistry and polymers of Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Khabibulin S.A.** — student of E.A.Buketov Karaganda State University.
- Kreuter J.** — Doctor, Professor of Institute of Pharmaceutical Technology, Johann Wolfgang Goethe University.
- Kurmanova A.F.** — Candidate of Chemical Sciences, Senior lecturer of physical and analytical chair, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Nurkenov O.A.** — Head of Laboratory, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Institute for Organic Synthesis and Coal Chemistry, Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Omarov Kh.B.** — Director of Innovative-Technological Center, Doctor of Technical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Prihodko T.V.** — Head of a group of inorganic analysis LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Pustolaikina I.A.** — Candidate of Chemical Sciences, Senior lecturer of physical and analytical chair, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Salikova N.S.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer of the chair of chemistry of high molecular compounds of North-Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Satpayeva Zh.B.** — Junior Researcher of Institute for Organic Synthesis and Coal Chemistry, Republic of Kazakhstan.
- Smirnova S.Yu.** — Senior engineer of a group of inorganic analysis LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Sobin A.V.** — Junior research assistant of a group of organic analysis of LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Suyunova A.B.** — leader of a group of organic analysis of LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.
- Talzhhanov N.A.** — Candidate of Chemical Sciences, Acting Director of LLP «SAC «Biomedpreparat», Stepnogorsk.

-
- Tashkaraev R.A.** — South Kazakhstan State University, Shymkent Peoples' Friendship University of Kazakhstan, Shymkent.
- Tazhbayev E.M.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of Department of Chemistry of Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Valitov D.A.** — Assistant teacher of the chair of agriculture of North-Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Van Herk A.M.** — Doctor, Professor of Eindhoven University of Technology, Eindhoven.
- Zhaparova L.Zh.** — PhD doctorate of Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Zholbolsynova A.S.** — Professor, Doctor of Chemical Sciences, North-Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Zhumagalieva T.S.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer of chair of organic chemistry and polymers of Karaganda State University named after E.A.Buketov.