

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

4 (400)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2013 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2013 г.

JULY – AUGUST 2013

1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академигері: **С.М. Әдекенов, У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**; химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**; техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**; техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан), академик
С.В. Волков (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :

академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов, В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев**;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**; доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**;
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**; доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**;
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f :

academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academician of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov, V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev**;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**; doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**;
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**; doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**;
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**; doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**;
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 3000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademianauk.kz/>

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и :

050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

УДК 541.64+547.567:577.4

Е.Е. ЕРГОЖИН, Б.А. МУХИТДИНОВА

(АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», г. Алматы)

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ

Аннотация

В статье обсуждены основные позиции Зеленой химии. Показана ее важная роль в охране окружающей среды. Рассмотрены различные методы синтеза перспективного класса высокомолекулярных соединений – окислительно-восстановительных полимеров или редокс-полимеров. Обсуждены преимущества и недостатки каждого из них. Выявлены пути совершенствования способов получения редокс-полимеров в свете развивающегося в последние десятилетия нового направления в научном мире – Зеленой химии. Предложены экологически приемлемые и экономически целесообразные методы получения таких полимеров.

Ключевые слова: редокс-полимеры, зеленая химия, полимеризация, хиноны, полиамины.

Кілт сөздер: редокс-полимерлер, жасыл химия, полимерлену, хинондар, полиаминдер.

Keywords: redox-polymers, green chemistry, polymerization, quinones, polyamines.

«Зеленая химия», «Зеленая экономика», «Зеленая логистика», «Зеленый рост» и т.д. – это наиболее часто употребляемые сегодня термины. Идеи «озеленения» экономики, развития возобновляемых источников энергии обозначены в ежегодных Посланиях Президента РК Н. Назарбаева народу Казахстана [1,2]. Эти вопросы обсуждаются на правительственном уровне, в министерствах и ведомствах, в научной среде.

В Великобритании расчеты „зелености“ из научной среды вышли на государственный уровень, и для поддержки взаимодействия учёных и промышленных технологов в этой области был создан виртуальный Институт прикладного катализа. В США в течение 25 лет планируется перевести на «зеленое» – растительное сырье до 25 % химической промышленности. На это выделяется более 500 миллионов долларов в год [3].

Выступая на открытии «Международной химической Ассамблеи - ICA-2012. Зеленая химия» президент Российского Союза химиков Виктор Иванов отметил усиливающийся интерес к «Зеленой химии» в российской науке, химической промышленности, образовании и других областях жизни. Неслучайно Указом Президента Российской Федерации В.В.Путина 2013 год пройдет под эгидой Года Окружающей среды. «Зеленая химия» вносит существенный вклад в решение экологических проблем.

Говоря о работе ИЮПАК в рамках "Зелёной химии", президент Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) Кацуоки Тацуми отмечает важную роль этого направления, поскольку во многих областях жизнедеятельности человека роль химии невозможно переоценить [4].

Расцвет химической науки и, в частности, органического синтеза, а затем и полимерной химии начался с синтеза первого органического соединения – мочевины – из неорганического немецким ученым Ф.Вёллером в 1928 году. Разработанная А.М. Бутлеровым в 1861 г. теория химического строения предоставила органической химии прочную научную основу и способствовала упрочению ее позиций. В результате были получены многие природные вещества и новые, ранее неизвестные органические соединения. Вполне закономерным на таком фоне был всплеск исследований в области полимерной химии в 20-30 годы XX столетия, в основу которой были положены реакции органического синтеза, а в качестве исходных реагентов послужили новые соединения, синтезированные из продуктов нефтехимического синтеза. Таким образом, благодаря химии, человечество получило очень много полезных материалов самого различного назначения, лекарственных средств, парфюмерной продукции и т.п.

Однако наряду с интенсификацией исследований в области химической промышленности и смежных с ней отраслей шло интенсивное образование отходов этих производств в виде токсичных газов и отработанных растворов, активно загрязнявших атмосферный воздух, воды, почву. Недостаточное внимание к экологическим проблемам, слабый контроль со стороны государства и правовой нигилизм граждан привели к серьезным экологическим последствиям, созданию тяжелых условий для жизнедеятельности человека. «Зараженные и загрязненные водоемы, уничтоженная плодородная земля, истребленные на огромных площадях леса, исчезнувшие виды многих ценных животных, испорченный атмосферный воздух – таков итог экологической политики или, скорее, ее отсутствия в бывшем Союзе» [5]. Это – сложные проблемы, возникающие повсеместно. Ни для кого не секрет, что экология – это последнее, на что государство, а тем более частные предприниматели тратят денежные средства. В этом отношении концепция «Зеленой химии» [6-8], предложенная в девяностых годах двадцатого столетия – перспективный и многообещающий путь охраны окружающей среды от загрязнений химических и иных производств, поскольку она предлагает новейшие научные подходы к конкретным экологическим ситуациям.

Достижение нулевой или абсолютной безопасности в реальном мире невозможно. Не бывает абсолютно надежных технологических систем, абсолютно безвредных продуктов и т.д. Возможно лишь устанавливать и «добиваться приемлемого для общества уровня опасности» [5]. Поэтому проблема поиска новых технологий, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду, как никогда сегодня актуальна, и основными критериями при выборе технологических решений становятся не только экономическая эффективность, но и экологическая приемлемость*.

Создание экологически приемлемых процессов требует изменения парадигмы – от традиционных концепций эффективности процессов, которые ставят во главу угла химический выход, к концепции, которая оценивает экономическую эффективность, таких, как исключение вредных стоков и отказ от применения токсичных и/или вредных веществ [7, 8, 10]. Самая крупная инновация, предложенная Р.Шелдоном :

$$E\text{-фактор} = \text{масса стоков (отходов)}/\text{масса целевого продукта}$$

* Ярким примером несоблюдения этих параметров является проблема фосфатных СМС на территории стран Таможенного Союза [9]. Уже несколько десятилетий в ряде стран мира (Япония, Австрия, Германия и др.) запрещено производство и использование фосфатных СМС - синтетических моющих средств, в состав которых входят фосфаты (чаще всего – триполифосфаты ТПФ). В Швейцарии 90% моющих средств бесфосфатные. В Канаде с 1 января 1973 г. законодательно запрещена продажа СМС, содержащих более 2,2% фосфора. В Китае законодательно запрещено применение фосфатных СМС на 40% территории. В США ограничение использования фосфатных СМС началось с 1968 г. В настоящее время в 28 штатах введены запреты на их продажу. Все это связано с тем, что накопление ТПФ в хозяйственных водоемах вызывает бурное размножение сине-зеленых водорослей (1 г ТПФ достаточно для образования 10 кг биомассы этих водорослей), являющихся продуцентами токсинов (цианобактерий). При длительном употреблении воды, содержащей даже низкие дозы этих токсинов (0,1 мкг/л), развивается рак кишечника и рак печени, аллергия и различные болезни кожи – дерматозы, разрушаются ткани почек, мышц, возможен прогрессирующий паралич и смерть от остановки дыхания и т.д. Образующиеся токсины очень устойчивы, и водоподготовка, основанная на традиционных методах, не способна обеспечить требуемую степень очистки питьевой воды от них. Если принять за 100% все источники фосфора, попавшего в водоемы, то на долю фосфатных удобрений приходится 5%, а на долю фосфатов из СМС - 95 %.

Таким образом, необходимость запрета СМС, содержащих ТПФ, очевидна. И в соответствии с международными стандартами следует запретить использование фосфатных СМС на единой таможенной территории Беларуси, Казахстана и России. Однако запрет использования фосфатных СМС отложен до 2020 г. Требования рассматриваемого проекта ТР Таможенного союза не гармонизированы с требованиями международных стандартов в сфере применения опасных химических веществ и химической продукции, включая СМС. Население трех государств будет продолжать загрязнение водоемов вредоносными СМС.

Между тем альтернатива вредоносным фосфатным СМС давно предложена российскими учеными. Это - цитрат натрия, полученный согласно концепции Зеленой химии по инновационной высокоэффективной биотехнологии с использованием вместо патогенных грибов аспергилл («черной плесени») яровии - близких родственников пищевых дрожжей, глюкозы, бросовых отходов производства технического этилового спирта, растительного масла рапса и продукта производства биодизеля – глицерина. Цитрат натрия имеет целый ряд преимуществ перед ТПФ по моющей способности и воздействию на кожу, может быть использован в качестве заменителя ТПФ в концентрации, втрое меньшей последнего без снижения моющей способности СМС.

является мерой оценки экологической приемлемости химических процессов и гораздо лучше оценивает экологическое воздействие процессов, чем выход целевого продукта*.

«Зеленые» свойства процесса нередко также выражают через понятие атомной эффективности (АЭ):

$$AЭ = \frac{MM^{**}_{\text{целевого продукта}}}{\sum MM^{**}_{\text{остальных продуктов}}}$$

Но разница между этими показателями большая, поскольку Е-фактор показывает количество потерь на килограмм продукта (включая растворители, использованные катализаторы, нежелательные побочные продукты), которые не включены в стехиометрическое уравнение, используемое для определения АЭ. Это важно, поскольку дополнительных отходов часто бывает больше, чем общих, образующихся в промышленном процессе.

В настоящее время намечаются следующие три основных направления развития Зеленой химии [3, 10]:

- 1) новые пути синтеза (часто это реакции с применением катализатора);
- 2) возобновляемые исходные реагенты (т.е. полученные не из нефти);
- 3) замена традиционных органических растворителей на зеленые.

К сожалению, пока создано очень мало технологий, отвечающих требованиям Зеленой химии. Если в области органической, фармацевтической химии такие исследования очень популярны, о полимерной химии этого не скажешь. Между тем продукция этой отрасли широко используется в повседневной жизни человека.

Для решения проблем гидromеталлургии, водоподготовки, фармацевтической промышленности, медицины, биотехнологии перспективны окислительно-восстановительные полимеры, редокс-полимеры или редокситы. В лаборатории ионообменных смол и мембран Института химических наук им. А.Б.Бектурова ведутся систематические исследования в этой области [11-14]. Однако использование редокс-ионитов затруднено из-за ограниченного ассортимента непредельных мономеров, дефицита и дороговизны исходного сырья, сложного синтеза, малоудовлетворительных физико-химических и сорбционно-кинетических характеристик. Перспективным решением этих проблем является синтез новых реакционноспособных соединений, обеспечивающих создание малостадийных и высокоэффективных технологий получения редокс-полимеров на основе отходов и побочных продуктов различных производств [11].

Благодаря наличию ионогенных и электронообменных групп, такие полимеры функционируют по двойственному механизму: участвуют в реакциях обратимого окисления-восстановления, а также ионного обмена или комплексообразования. Кроме того, они имеют потенциальную возможность к регенерации и многократному использованию, что компенсирует все первоначальные затраты на их получение. Это делает их перспективным классом высокомолекулярных соединений.

Известные методы получения редокс-полимеров поликонденсацией, химической модификацией соответствующих мономеров или полимеров многостадийны, протекают в жестких условиях. Причем для них в большинстве случаев характерны стадии предварительной функционализации макромолекул через реакции нитрования, восстановления, галогенирования, диазотирования и т.п. [11].

Удачным решением проблемы является использование алифатических полиаминов (полиэтиленимина или полиэтиленполиамина), промышленный выпуск которых повсеместно налажен. Наличие алифатических полимерных фрагментов вместо арильных, как в случае аминсополимеров стирола и ДВБ, обеспечивает более высокую реакционную способность первичных и вторичных аминогрупп вследствие отсутствия сопряжения с ароматическим кольцом. Кроме того, невысокая молекулярная масса инертной полимерной матрицы в случае алифатических полиаминов позволяет получить сорбенты с высокими показателями обменной, сорбционной и окислительно-восстановительной емкости [12].

* Понятие «выход продукта» очень важно для описания химической реакции, но оно не дает описания полной картины реакции и характеризует только количество целевого продукта.

** молярная масса

Перспективным, исключая стадии хлорметилирования и аминирования, является арилирование хинонов в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса, где в качестве арильной составляющей нами использованы сополимеры стирола и дивинилбензола или полистирол [13]. Однако здесь требуются стехиометрические соотношения компонентов, в то время как Зеленая химия рекомендует отказаться от устаревших «стехиометрических» технологий, т.е. решение проблемы следует искать в замене классических стехиометрических методов на более чистые каталитические способы.

С этой точки зрения привлекательной альтернативой описанным способам получения редокс-полимеров является разработанный нами метод, основанный на полимеризации непредельных производных хинонов и побочных продуктов глицеринового – аллиламин (АА) и карбидного производств – виниловый эфир моноэтаноламин (ВЭМЭА). Идея использования в качестве «носителей двойных связей» аллиламина и винилового эфира моноэтаноламина была успешно реализована для синтеза аминоксиноидных редокс-полимеров [11]. В связи с меньшими энергетическими затратами на проведение катионной полимеризации указанных мономеров этот путь синтеза редокситов является предпочтительным. Он позволяет соблюсти многие пункты из двенадцати позиций Зеленой химии, которые были сформулированы авторами первой в этой области монографии [6] и которыми следует руководствоваться исследователям. Важно отметить, что синтез редокс-ионитов путем полимеризации указанных мономеров в условиях катионного инициирования протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении, без образования вредных побочных продуктов, в присутствии незначительных количеств катализаторов с высокими выходами, конечные продукты не токсичны. Осуществление реакции в одну стадию ведет к дополнительной экономии энергии, что положительно сказывается на экологической и экономической оценке такого синтеза. А отсутствие побочных продуктов, требующих утилизации, исключает трудоемкие стадии их уничтожения или переработки. Однако предстоит еще много сделать для совершенствования описанного процесса: замена органических растворителей на «зеленые» растворители, замена коррозионноопасных катализаторов на менее агрессивные, но столь же эффективные и т.д. [14]. Таким образом, следуя концепции Зеленой химии, надо стремиться получить нужное вещество таким путем, чтобы не было вреда окружающей среде ни на одной стадии производства, т.е. чтобы процесс был не только экономически выгодным, но и экологически приемлемым.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Назарбаев Н. «Социально-экономическая модернизация – главный вектор развития Казахстана». 27 января 2012 г.
- 2 Назарбаев Н. «Стратегия «Казахстан-2050» – новый политический курс состоявшегося государства». 14 декабря 2012 г.
- 3 Мусеев И. Светлое будущее «зеленой химии» // The Chemical Journal, November 2012// Эл.ресурс <http://www.lkmportal.com/articles/svetloe-budushchee-zelenoy-himii>.
- 4 Кацуяюки Т. «Нам опять нужны прорывы»/ IUPAC-Галерея-ВПК.name. 23.04.2013// Эл.ресурс <http://http://vpk.name/images/i88797.html>.
- 5 Мухитдинов Н. Экологическая безопасность. Чья это забота? В кн.: Основы горного права. Избранные труды. Алматы, 2010. Т.2. С.352-354.
- 6 Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice: Oxford University Press. New York, 1998. P.30.
- 7 Sheldon R.A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design // Chemical Society Reviews. 2012. V. 41. №4. P.1437-1451.
- 8 Sheldon R.A. The E Factor: fifteen years on // Green Chem. 2007. № 9. P. 1273-1283.
- 9 Мельников В. Преступная индальгенция изготовителям вредоносных стиральных порошков // «ПВ». №11-12. ноябрь, декабрь 2011. Эл.ресурс <http://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2187&nomer=73>
- 10 Bourne R. A., Poliakov M. Green chemistry: what is the way forward? // Mendeleev commun. 2011. Т.21. №5. С. 235-238.
- 11 Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Stefanova O.K. et al. Redox polymers based on polyamines // React. Polym. 1991/1992. V.16. P. 321-334; New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones // React. and Funct.Polym. 2005. V.65. № 1-2. P.101-113.
- 12 Kh.K.Ismailova, E.E.Ergozhin, A.I.Nikitina, A.T.Tasmagambet, B.A.Mukhitdinova. Redox-polymers on the basis of polyethyleneimine and tetrachloro-p-benzoquinone // Хим.журнал Казахстана. 2013. № 2. С. 71-79.

13 Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Rubanyuk N.N. One stage method of the synthesis of quinoid redox polymers //Asian J.Res.Chem. 2012. V.5. № 5. P. 616-619; Study of quinoid derivatives of allylamine polymerization. Ibid. 2011. V.4. № 9. P.1366-1370.

14 Mukhitdinova B.A., Ergozhin E. E., Nikitina A. I. Realization of Some Positions of Green Chemistry in the Synthesis of Redox-Polymers // STEPI 9. 9th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers.@ IAE, Université Montpellier II. S.T.L. June 3-5. 2013. I.P9.

REFERENCES

1 Nazarbaev N. *Social'no-jekonomicheskaja modernizacija – glavnyj vektor razvitija Kazahstana. 27 janvarja. 2012.* (In Russ.)

2 Nazarbaev N. *Strategija «Kazahstan-2050» – novyj politicheskij kurs sostojavshegosja gosudarstva. 14 dekabnja 2012.* (In Russ.)

3 Moiseev I. Svetloe budushhee «zelenoj himii». *The Chemical Journal*, November, 2012. Jel.resurs <http://www.lkmportal.com/articles/svetloe-budushchee-zelenoy-himii>. (In Russ.)

4 Kacujuki T. Nam opjat' nuzhny proryvy. *IUPAC-Galereja-VPK.name. 23.04.2013.* Jel.resurs <http://vpk.name/images/i88797.html>. (In Russ.)

5 Muhitdinov N. *Jekologicheskaja bezopasnost'. Ch'ja jeto zabota? V kn.: Osnovy gornogo prava. Izbrannye trudy. Almaty, 2010, T.2, 352-354.* (In Russ.)

6 *Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice: Oxford University Press. New York, 1998. P.30.*

7 *Sheldon R.A. Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. Chemical Society Reviews, 2012. V. 41. №4. P.1437-1451.*

8 *Sheldon R.A. The E Factor: fifteen years on // Green Chem. 2007. № 9. P. 1273-1283.*

9 Mel'nikov V. *Prestupnaja indul'gencija izgotoviteljam vredonosnyh stiral'nyh poroshkov. PV, №11-12, nojabr', dekabr' 2011. Jel.resurs <http://www.promved.ru/articles/article.phtml?id=2187&nomer=73>* (In Russ.)

10 *Bourne R. A., Poliakoff M. Green chemistry: what is the way forward? Mendeleev commun. 2011. T.21. №5. C. 235-238.*

11 *Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Stefanova O.K. et a. New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones. React. Polym. 1991/1992. V.16. P. 321-334; New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones. React. and Funct.Polym. 2005. V.65. № 1-2. P.101-113.*

12 *Kh.K.Ismailova, E.E.Ergozhin, A.I.Nikitina, A.T.Tasmagambet, B.A.Mukhitdinova. Redox-polymers on the basis of polyethyleneimine and tetrachloro-p-benzoquinone //Хим.журнал Казахстана. 2013. № 2. С.71-79.*

13 Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Rubanyuk N.N. One stage method of the synthesis of quinoid polymers. Asian J.Res.Chem. 2012. V.5. № 5. P. 616-619; Study of quinoid derivatives of allylamine polymerization. Ibid. 2011. V.4. № 9. P.1366-1370.

14 Mukhitdinova B.A., Ergozhin E. E., Nikitina A. I. Realization of Some Positions of Green Chemistry in the Synthesis of Redox-Polymers. STEPI 9. 9th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers.@ IAE, Université Montpellier II. S.T.L. June 3-5. 2013. I.P9.

Резюме

Е.Е. Ергожин, Б.А. Мұхитдинова

(«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан)

РЕДОКС-ПОЛИМЕРЛЕРІН СИНТЕЗДЕУДІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТИІМДІ ЖОЛДАРЫ

Бұл мақалада жасыл химияның негізгі мәселелері талқыланды. Оның қоршаған ортаны қорғаудағы негізгі ролі көрсетілген. Жоғары молекулалы қосылыстардың – тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш полимерлер немесе редокс- полимерлердің перспективалық қатары синтезінің түрлі тәсілдері қарастырылды. Олардың әрқайсысының жақсы және осал жақтары талқыланды. Соңғы онжылдықта ғылым аясында жаңа бағыттың – Жасыл химияның дамуы тұрғысында редокс полимерлерді алу тәсілдерін жетілдіру жолдары көрсетілді. Редокс-полимерлерді алудың экологиялық қолайлы және экономикалық орынды тәсілдері ұсынылды.

Кілт сөздер: редокс-полимерлер, жасыл химия, полимерлену, хинондар, полиаминдер.

Summary

E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova

(JSC “Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov”, Almaty)

ENVIRONMENTALLY ACCEPTABLE WAYS OF SYNTHESIZING REDOX-POLYMERS

In article the main positions of Green chemistry are discussed. Its important role in environmental protection is shown. Different methods for the synthesis of high-promising class of compounds – oxidation-reduction polymers, or redox-polymers are described. The advantages and disadvantages of each of them are discussed. In light of development in recent decades, a new trend in the world of science – Green Chemistry, the ways of improving the methods of obtaining redox- polymers are showed. Environmentally acceptable and economically feasible methods for redox-polymers are proposed.

Keywords: redox-polymers, green chemistry, polymerization, quinones, polyamines.

Поступила 25.07.2013 г.

УДК: 541.13

Ә.Б. БАЕШОВ, Н.Б. СӘРСЕНБАЕВ

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия» институты» АҚ, Алматы қ.)

МЫС(II) - МЫС(I) ЖҮЙЕСІН ҚОЛДАНА ОТЫРЫП ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ЖЫЛУ ЭНЕРГИЯСЫНАН ЭЛЕКТР ТОҒЫН АЛУ

Аннотация

Құрамында мыс(II) - мыс(I), тотығу-тотықсыздану жүйесі бар ерітіндінің температурасының өзгеруіне байланысты – электрод кеңістіктеріндегі электрохимиялық жүйеде пайда болатын электр қозғаушы күшінің және қысқа тұйықталу тоғының өзгерістері зерттелді.

Кілт сөздер: электролиз, мыс иондары, электр қозғаушы күш, қысқа тұйықталған ток.

Ключевые слова: электролиз, ионы меди, электродвижущая сила, ток короткого замыкания.

Key words: electrolysis, electromotive force, currents short circuit.

Қазіргі таңда техника мен технология дамыған заманда әлемдік қауымдастық алдындағы ең өзекті мәселелердің бірі – ғаламдық энергетикалық дағдарыстың тереңдей түсуі. Адамзат баласы жаратылғалы табиғи энергия көздерін пайдаланып, сонымен қатар балама энергия көздерін іздестіруде. Ғаламшарымызда бізге қажет энергия көздері тікелей мақсатты қолдануға жарамсыз. Сол себепті көп жағдайда энергия көздерін бір түрден екінші түрге, екінші түрден үшіншісіне айналдырған жағдайда ғана пайдалануға жарамды. Бұл процестер әдетте көптеген шығындарға алып келеді.

Біздің еліміз энергия көзі болып саналатын қазба байлықтарға бай деп айта аламыз, дегенмен бұл қазба байлықтардың бәрі де сарқылатын энергия көздері болып саналады. Ғалымдардың жорамалдауы бойынша, мұнайдың қоры 50–70 жылға жетсе, көмірдің қоры 200–300 жылға ғана жетеді екен. Сол себепті адамзат баласы сарқылмайтын энергия көздеріне көшуі яғни «Жасыл экономика» жолына түсу, баламалы энергия көзіне көшу – қазіргі күні біздің ғана емес, бүкіл әлем алдында тұрған маңызды мәселе. Себебі баламалы энергияны пайдалану энергия қорларын үнемдеудің басты тетігі болуымен қатар, экологиялық проблемалармен күресудің де тиімді амалы болып саналады. Осыған орай бүкіл адамзат соңғы жылдары бұл бағытты дамытуға барынша күш

салып, айрықша назар аударуда [1]. Бұндай негізгі энергия көздері – жел, күн, су және басқа да сарқылмайтын энергия көздері. Осы энергия көздерінен қажетті энергия алу – экологиялық таза, экономикалық тиімді әдістер болып саналады [2].

Соңғы жылдары әлем елдері бойынша энергетикалық күрделілік мәселелері елдің экономикалық дамуына өз өрнегін салып, болжамдық көрсеткіштерден бастап болашақ жоспарларға дейін қайта пысықтауға итермелегені анық. Соның ішінде энергетикаға қатысты ұстанымдар да ауқымды түрде өзгерістерге ұласып отырғаны белгілі. Әрі энергетика мәселесі экономикалық дамудың ең алғашқы сұранысын тудыратын сала. Сондықтан да дәл осы салаға баса назар аудару – Қазақстан үшін бірінші кезектегі шаруаның бірі. Оның үстіне еліміздің алдыға мақсат етіп қойған даму жолын алып қарастырсақ, ең басты сүйенеріміз де энергетика саласы болып қалмақ. Сол себепті біз де осы жаңа энергия көздерін іздестіріп, ғылыми зерттеу жұмыстарын жүргізіп отырмыз

Біздің бұл ұсынып отырған ғылыми зерттеу жұмысымызда Күннің сәулесінен емес, оның жылу энергиясынан немесе геотермалды судың энергиясынан электр энергиясын алудың жолдарын қарастырдық. Еліміздің оңтүстік бөлігі геотермалды су қорларына бай екені бұрыннан белгілі. Бұл қорларды баламалы энергия көзі ретінде қолдануға болады. Ғылыми зерттеу жұмыстың негізгі мақсаты – жылу энергиясынан электр энергиясын электрохимиялық жолмен тікелей алу болып табылады.

Әртүрлі температураға ие термопара электродтары арасындағы пайда болатын электр қозғаушы күштің мәні өте төмен, бір градус айырмашылықта 0,034 мВ аспайтыны әдебиеттерден белгілі. Сондықтан бұл әдіс практика жүзінде айтарлықтай іске аспай отыр. Зерттеу жұмыстарында термоэлектродтар ретінде таза металдар немесе олардың қоспалары қолданылған. Жартылай өткізгіш қасиеті бар термоэлектродтарды қолдану, электродтар арасында пайда болатын электр қозғаушы күштің біршама жоғарылауына септігін тигізетіндігі анықталған [3]. Мұнда жартылай өткізгіштерде температураның жоғарылауы ток көзін тасымалдайтын электрондар саны жоғарылайтыны белгілі болды. Термоэлектрод ретінде құрамы өте күрделі жартылай өткізгіштерді $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ жүйесін қолданғанда ЭҚК коэффициенті 0,2мВ/град шамасына жетті. Алайда бұл электродтарды қолданудың өзіндік қиындықтары бар. Олар термоэлектродтарды белгілі бір құрамда дайындаудың күрделі болуымен және олардың төмен электрөткізгіштігімен байланысты [4-5].

Зерттеу барысында екі инертті электродты ерітіндіге салғанда электродтар кеңістіктерінде температура айырмасы болатын болса, электродтар арасында ЭҚК пайда болатыны анықталды. ЭҚК мен қысқа тұйықталу тогы мәндері электродтар кеңістіктеріндегі температура айырмашылығына тәуелділігі анықталды.

Электролит ретінде бейорганикалық қышқылдар мен тұздардың сулы ерітінділерін қолдануға болады. Ал электродтар ретінде өндірісте шығарылатын кез келген электрөткізгіш материалдарды қолдануға болады. Біз графит, мыс және титан электродтарын қолдандық. Графит электродын тотыққан және тотықсызданған иондар бар ерітіндіге салатын болсақ, электродтарда тотығу-тотықсыздану әлеуеті пайда болады, оның мәні Нернст теңдеуі арқылы анықталады.

$$E = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nT} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}}$$

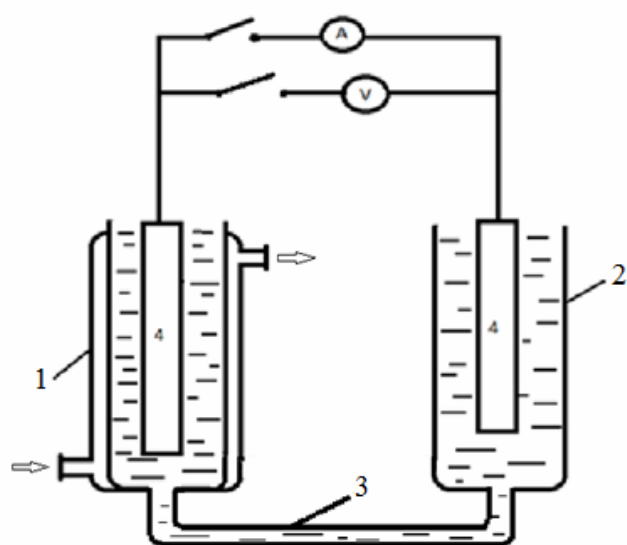
Көрсетілген Нернст теңдеуі бойынша графит электродында пайда болған тотығу - тотықсыздану әлеуетінің мәні ерітіндідегі иондардың жоғарғы және төменгі тотығу дәрежесіндегі мәндерінің қарым қатынасына және ерітінді температурасының мәніне тәуелді. Осы жағдайда бірдей ерітіндіге батырылған, әртүрлі температурадағы электродтар арасында ЭҚК пайда болады. Дәл осы жүйе ток көзі ретінде жұмыс жасауы үшін, сәйкесінше электродтарда қайтымды тотығу - тотықсыздану реакциясы жүруі тиіс (мысалы $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$; $\text{Se}^0 \leftrightarrow \text{Se}^{2-}$ және т.б)

Инертті графит электродтар беттерінің бірінде тотығу, ал екіншісінде тотықсыздану реакциясы жүргендіктен электролит құрамы ешқашан да өзгермейді, бұл электродтың 10–20 жыл бойы немесе одан да көп уақыт қызмет етуіне мүмкіншілігі бар екенін көрсетеді.

Жылу энергиясын электр энергиясына айналдыруды зерттеуге арналған қондырғының түбегейлі схемасы 1- суретте келтірілген. Зерттеу жұмыстарына сүйене отырып жылу энергиясын электр энергиясына айналдыруға болатынын эксперимент нәтижелерінен көруге болады. Тұрақты жылу көзі ретінде Күн энергиясының жылуын немесе геотермалды сулардың жылу энергиясын қолдануға болады.

Тәжірибелерде қолданылған қондырғы екі шыны электролизерден (1,2), оларды бір бірімен қосатын көпіршеден (3) тұрады. Бірінші электролизер термостатталған (термостат арқылы). Қажет болған жағдайда электродтық кеңістіктерде температураны 20°C пен 90°C арасындағы айырмашылықта ұстап тұруға болады. Электролизерге құйылған электролиттің көлемі – 100 мл.

Электрод ретінде графит (4) немесе мыс және титан электродтары қолданылды. Графит электродының ауданы – $28,4 \text{ см}^2$. Бірінші термостатталған электролизердегі температураны өзгертіп отырып, екі электролизерде орналасқан электродтар арасында пайда болатын электр қозғаушы күші (ЭҚК) және қысқа тұйықталу тоғының (ҚТТ) мәндері анықталынды.

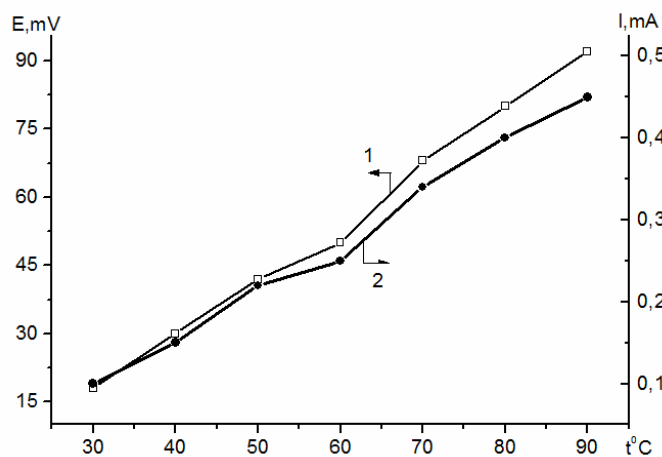


- 1 – Термостатталған электролизер;
- 2 – термостатталмаған электролизер;
- 3 – электродтар кеңістігін қосатын көпірше,
- 4 – графит электроды

1-сурет – Жылу энергиясын электр энергиясына айналдыру мүмкіншіліктерін зерттеуге арналған лабораториялық қондырғының түбегейлі схемасы

Зерттеу жұмыстарында тұз қышқылды ерітіндіде бір және екі валентті мыс иондары концентрацияларының және электролизердегі ерітіндінің температура айырмашылықтарының «графит-графит» жұбындағы пайда болатын ЭҚК мәніне әсері зерттелді.

Алғашқы зерттеулер Cu^{2+} және Cu^{+} иондарының қатысында тұз қышқылды ерітіндіде, электродтар арасында пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндеріне, термостатталған электролизердегі температураға байланысты өзгеруін зерттеуге бағытталды (2 – сурет).

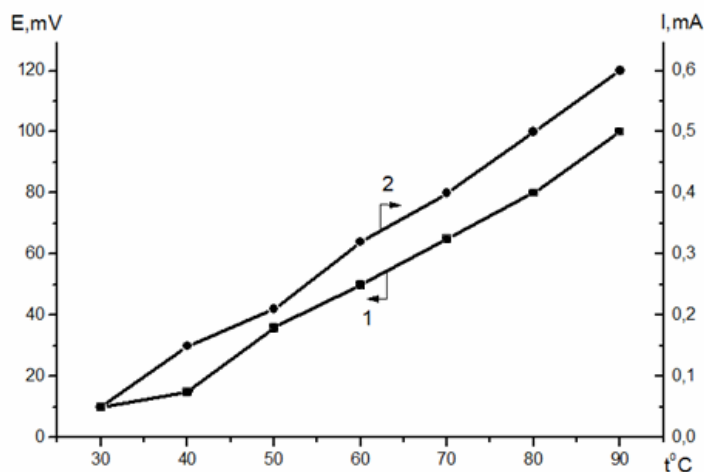


$\text{C}(\text{CuCl}_2) - 20\text{г/л}$; $\text{C}(\text{CuCl}) - 10\text{г/л}$;
 $\text{HCl} - 50\text{г/л}$. ($t_0 = 22^{\circ}\text{C}$)

2 сурет – Тұз қышқылды ерітіндісінде графит электродтар арасында түзілетін ЭҚК(1) және ҚТТ (2) мәндеріне термостатталған электролизердегі температураның әсері

Зерттеу нәтижелері ерітінді температурасының жоғарылауы электродтар арасында пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндерін біртіндеп өсуіне әкелетінін көрсетті. Зерттеу жағдайында электродтар кеңістіктері арасындағы температура айырмашылығы 60°C болғанда ЭҚК мәні – 92 мВ, ал ҚТТ – 0,45 мА-ге тең болды.

Тұз қышқылды ерітіндісінде Cu^{2+} және Cu^{+} иондарының концентрациялары жоғары болғанда электродтар аралық кеңістікте пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндерінің өсетіні көрсетілді (3 – сурет).



$\text{C}(\text{CuCl}_2) - 100\text{г/л}$; $\text{C}(\text{CuCl}) - 100\text{г/л}$;
 $\text{HCl} - 50\text{г/л}$. ($t_0 = 22^{\circ}\text{C}$)

3 сурет – Тұз қышқылды ерітіндісінде мыс иондарының жоғары концентрацияларында графит электродтар арасында түзілетін ЭҚК(1) және ҚТТ (2) мәндеріне термостатталған электролизердегі температураның әсері

Термостатталған кеңістікте ерітінді температурасы 90°C болғанда ЭҚК – 100 мВ, ал ҚТТ – 0,63 мА.

Алдын ала зерттеулерге сүйеніп, нәтижелерді ескере отырып, келесі тәжірибеде электродтар тізбегінде өзгерістер жасадық. Нақтылап айтар болсақ, «графит - графит» электродтар жұбының орнына «мыс - графит» жұбын қолдандық. Мыс электродының ауданы – $16,8\text{ см}^2$.

Тәжірибе барысында температура айырмашылығы 60°C болғанда электрод аралық кеңістікте пайда болатын ЭҚК мәні – 246 мВ, ал ҚТТ – 0,49 мА мәнге ие болды. Көрсеткіштер (1-кесте) басқа тәжірибелердегі көрсеткіштермен салыстырғанда біршама жоғары болғанымен, мыс электрод бетінде электролиз ұзақтығына байланысты мыс иондарының тотықсыздану процесі жүретіндігі анықталды, бұл процесс өз кезегінде жүйеде пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндерінің біртіндеп төмендеуіне алып келуі мүмкін. Бұл тәжірибелерде мыс электроды электролизердің термостатталмаған бөлігінде, ал графит электроды термостатталған бөлігінде орналастырылған.

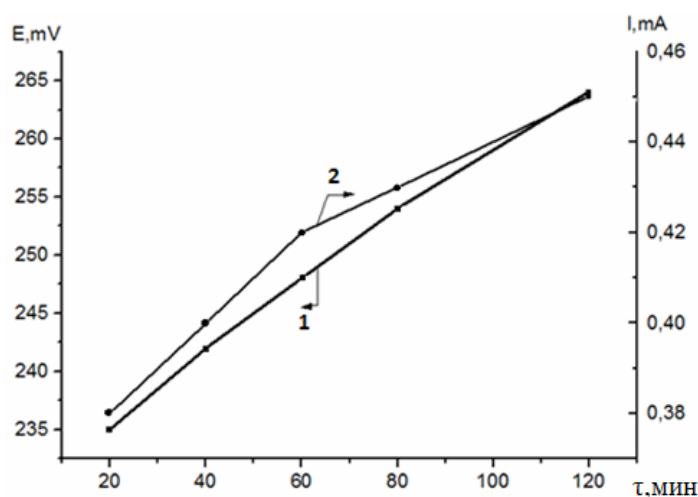
1-кесте. Мыс - графит жұбында тұз қышқылды ерітіндісінде электрод аралық кеңістікте пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндерінің температураға тәуелділігі

t ^o C	30	40	50	60	70	80	90
E.mV	160	172	180	200	215	230	246
I.mA	0,30	0,33	0,36	0,39	0,42	0,46	0,49

Ескерту: $\text{C}(\text{CuCl}_2) - 10\text{г/л}$; $\text{C}(\text{CuCl}) - 20\text{г/л}$ $\text{HCl} - 50\text{г/л}$ мыс электроды электролизердің термостатталмаған бөлігінде орналастырылған.

Эксперимент нәтижелерінен графит электродының орнына мыс электродын қолданғанда, электрод арасындағы ЭҚК мәні 2 - 3 еседей өсетінін байқауға болады.

Мыс(I) – мыс(II) жүйесінде «графит- мыс» электродтары арасында пайда болтын ЭҚК және ҚТТ мәндеріне электролиз ұзақтығының әсері зерттелінді.



$C(CuCl_2) - 20\text{г/л}$; $C(CuCl) - 10\text{г/л}$;
 $HCl - 50\text{г/л}$ $V - 100\text{мл}$ ($t_0 = 22^\circ\text{C}$)

4 сурет – Графит – мыс электродтары арасында пайда болатын ЭҚК (1) және ҚТТ (2) мәндеріне электролиз ұзақтығының әсері

Графит-мыс жүйесінде зерттеу уақыты өскен сайын, жүйеде пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндері де жоғарылайтынын көрсетті. Тәжірибе барысында мыс электродының бетінде мыс иондарының тотықсызданатындығы анықталды.

Алынған нәтижелерге сүйеніп қорыта айтқанда, электрохимиялық әдіспен жылу энергиясынан электр энергиясын алуды жүзеге асыруға болатыны көрсетілді және де бұл әдіс қазіргі таңда қолданылып жүрген әдістерден тиімді және жақын болашақта өзінің қолданыс аясын тауып, ғаламшарымыздағы энергия тапшылығы проблемаларын шешуде өз орнын алады деген тұжырым жасауға болады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Назарбаев Н.А. Глобальная энерго-экологическая стратегия устойчивого развития в XXI веке. – Астана: Экономика, 2011. - 194с.
- 2 Надиров Н.К. Развитие возобновляемой энергетики или безальтернативная энергетика // Физико-химические основы преобразования солнечной энергии: Доклады III междунар. научно-практ. семинара, г. Алматы, ноябрь 2006 г. / Алматы, 2007. - С.3-15.
- 3 Попков М.М. Термометрия и колориметрия. – МГУ, 1954. - 452с.
- 4 Баймиров М.Е., Анисимов Б.Ф. Состояние и перспективы развития солнечной энергетики // Физико-химические основы преобразования солнечной энергии: Доклады II Междунар. научно-практ. семинара. - Алматы, 2005. - С.56-65.

REFERENCES

- 1 Nazarbayev N. A. Astana: ekonomika, 2011. 194 p. (in russian)
- 2 Nadirov N.K. Doklady III mezhdunarodny konferencyi Almaty, November, 2006 / Almaty, 2007. P. 3-15 p. (in russian)
- 3 Popkov M. M. Thermometry and colorimetry. – MGU, 1954. P. 452.
- 4 Baymirov M. E. Anisimov B. F. Doklady II mezhdunar. nuchno – prakt. konferencyi Almaty, November, 2006 / Almaty, 2007. P. 3-15 p. (in russian) Seminara. - Almaty, 2005. P. 56-65

Резюме

А.Б. Баешов, Н.Б. Сарсенбаев

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», г.Алматы)

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ В СИСТЕМЕ МЕДЬ(I) МЕДЬ(II) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследован процесс возникновения электродвижущей силы и величины тока короткого замыкания в электрохимической системе ($Cu^{2+} - Cu^+$) в зависимости от разности температуры в электродных пространствах.

Ключевые слова: электролиз, ионы меди, электродвижущая сила, ток короткого замыкания

Summary

A.B. Bayeshov, N.B. Sarsenbaev

(«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty)

TRANSFORMATION OF THERMAL ENERGY TO ELECTRIC ENERGY IN THE SYSTEM COPPER (I) AND COPPER (II) BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Process formation of the electromotive force and size only currents short circuit of electrochemical system in water solution which containing cations of metals (Cu^{2+} , Cu^{+}) depending on a difference of electrolyte temperature in electrode space of the electrolyzer is investigated.

Key words: electrolysis, electromotive force, currents short circuit.

УДК 541.183.03:665.64.097.3

Л.Д. ВОЛКОВА, Н.А. ШАДИН, Н.А. ЗАКАРИНА

ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЕМ ТАГАНСКИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ В КРЕКИНГЕ УТЯЖЕЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Аннотация

Изучена каталитическая активность катализаторов на основе пилларированного Al Таганского монтмориллонита в исходной форме в реакции крекинга утяжеленного вакуумного газойля. Получены данные по стабильности катализатора в ходе эксплуатации в лабораторных условиях.

Ключевые слова: крекинг, пилларированный монтмориллонит, вакуумный газойль.

Кілт сөздер: крекинг, пилларирленген монтмориллонит, вакуумдық газойль.

Keywords: cracking, pillarirovanny montmorillonite, vacuum gasoil.

В последние годы внимание исследователей при синтезе цеолитсодержащих катализаторов крекинга в качестве носителей привлекают пилларированные глины с регулярной пористой структурой, способные стабилизировать H-форму цеолита Y при термической и гидротермальной обработках катализатора в ходе опыта [1].

Другая интересная особенность каталитических композитов в крекинге с использованием глин заключается в способности разрыва углерод – углеродных связей в большей степени, чем отрыв водорода, и изомеризации углеводородов в разветвленные молекулы [2]. Пилларированные глины, кроме того, обладают собственной каталитической активностью и могут служить катализаторами крекинга [3]. Они доступны, достаточно дешевы, что делает их использование экономически целесообразным. Ранее [4] нами было показано, что катализаторы на основе пилларированной алюминием H- формы Таганской глины, проявляют активность в крекинге вакуумных газойлей даже в отсутствие цеолита. Однако при кислотной обработке, повышающей кислотность монтмориллонитовых контактов, снижается их механическая прочность, что является нежелательным в производстве и эксплуатации катализаторов крекинга. Кислотность и активность катализатора может быть повышена введением цеолитов в H- форме.

Целью настоящей работы было получение и исследование физико – химических характеристик и каталитической активности пилларированного алюминием монтмориллонита в натриевой форме (NaMM), модифицированного цеолитом Y, в крекинге утяжеленных вакуумных газойлей.

Экспериментальная часть

Н-форму цеолита NaY с силикатным модулем, равным 4,75, получали трехкратным ионным обменом в 1N NH₄Cl с последующим [2] отмыванием от ионов хлора и термическим разложением аммонийной формы цеолита при 500⁰С. Степень ионного обмена по данным атомно-эмиссионного анализа составляет 90,1%. Перед пилларированием глину измельчали до частиц 0,25 мм и оставляли на сутки для набухания. Процесс пилларирования проводили медленным прикапыванием к глине пилларирующего агента, представляющего собой олигомерный гидроксокомплекс алюминия [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ (Al₁₃⁷⁺). Готовили пилларированную глину состава 2,5 ммоль Al³⁺ /г NaMM. Синтез гидроксокомплекса проводили по методике [3]. Методика состоит в гидролизе водного раствора AlCl₃ (0,2 М) в водном растворе NaOH (0,5 М) до конечного значения рН=4,5. После старения пилларированного раствора в течение суток его добавляли в 5% суспензию глины. Пилларированный материал переносили на воронку и отмывали от Cl⁻ ионов. Влажный пилларированный материал смешивали с НУ-цеолитом (15 масс.%), формовали в гранулы, высушивали в течение суток при комнатной температуре, далее при 150⁰С (2 часа) и 550⁰С (2 часа).

Катализатор испытывали в крекинге Шымкентского завода «Пертоказахстан Ойл продактс»(ШНПЗ) с концом кипения 610⁰С.

Крекинг проводили на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора, соответствующей стандарту [5], при 500 и 550⁰С при различных объемных скоростях. Об активности катализатора судили по выходу бензина и суммы светлых продуктов.

Текстурные характеристики катализаторов определили по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе «Accusorb» (метод БЭТ). Контроль за изменением фазового состава синтезированных образцов глин и катализаторов с их использованием осуществляли рентгенографически на приборе «DRON-4*0,7» с CuK_α-излучением.

Анализ углеводородного состава продуктов крекинга проводили на хроматографе «Кристаллюкс -4000М» с пламенно – ионизационным детектором и капиллярной колонкой DB-Petro длиной 50м; температура 250⁰С; газ-носитель - гелий. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с применением программы « NetChrom-win» (продукции ООО МПФ «Мета Хром»).

Результаты и их обсуждение

Данными рентгенофазового анализа показано, что кристаллическая структура исходного NaMM при пилларировании сохраняется. Первое базальное отражение (d₀₀₁) для Al(2.5) NaMM+НУ возрастает по сравнению с NaMM от 11,9 до 14,1 Å, то есть взаимодействие пилларирующего агента с глиной приводит к проникновению катионов алюминия в межслоевое пространство и вызывает раздвижение его слоев на d=2,2 Å (рисунок 1).

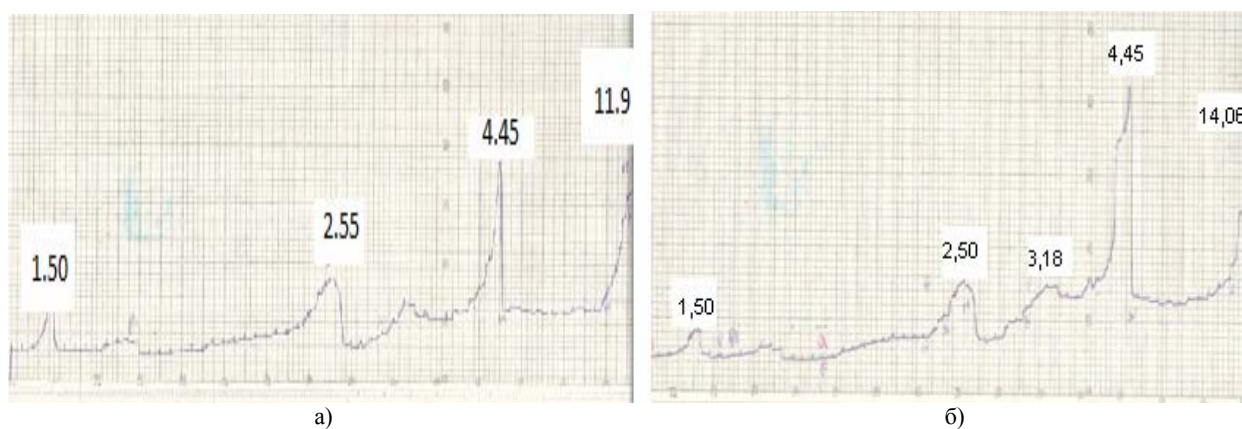


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходного (а) и пилларированного алюминием Al(2.5) NaMM+НУ (б) Таганского монтмориллонита

Изменение текстурных характеристик катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота представлено в таблице 1. Из данных таблицы 1 следует, что удельная поверхность исходного NaMM увеличивается при аллюминировании NaMM от 48,2 до 149,3 м²/г. Размер пор исходного NaMM изменяется в пределах 12 – 60 Å, а в аллюминированном образце область изменения размера пор расширяется до 10-75 Å.

Таблица 1 – Физико – химические характеристики NaMM и Al(2,5) NaMM+НУ образцов

Образец	$d_{001}, \text{Å}^0$	$d, \text{Å}^0$	$S_{\text{уд.}} \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{max.}} \text{ см}^3/\text{г}$	$R_{\text{нм}}$
NaMM	11,9	-	48,2	0,478	1,2-6,0
Al(2,5) NaMM+НУ	14,1	2,2	149,3	0,101	1,0-7,5

Кривые распределения пор по их эффективным радиусам для Al(2,5) NaMM+НУ – образца приведены на рисунке 2. В аллюминированных системах на долю микропор (< 20 Å) приходится 37,7%, мезопор-62,3%.

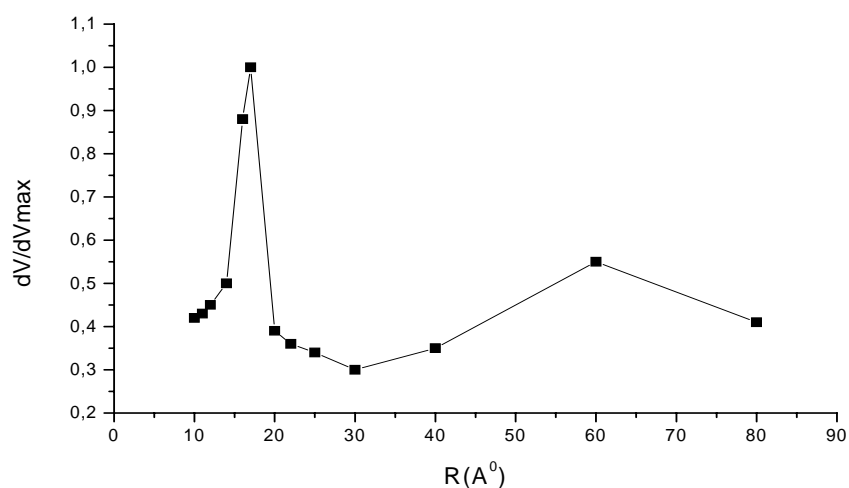


Рисунок 2 – Распределение пор по их эффективным радиусам на образце Al(2,5)NaMM+НУ

Данные по активности цеолитсодержащего Al(2,5)NaMM+НУ катализатора в крекинге ВГ ШНПЗ при объемной скорости подачи сырья 1,2 час⁻¹ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5)NaMM + НУ катализаторе при различных температурах

Сырье	ВГ ШНПЗ	
	500 ⁰ С	550 ⁰ С
Выход продуктов, масс. %		
Газ	23,6	31,6
Бензин	10,9	15,8
Кокс	6,0	3,2
Дизтопливо 205-350 ⁰ С	23,4	19,4
Тяжелый газойль	34,2	22,9
Потери	1,9	2,1
Конверсия	63,9	75,0
Сумма продуктов	100	100
Сумма светлых продуктов	34,3	35,2
Октановое число	85	85

Выход бензина при 500⁰С для ВГ ШНПЗ составляет 10,8%, а дизтоплива 23,4%, соответственно.

Повышение температуры приводит при той же объемной скорости подачи сырья к росту активности катализатора. Выход светлых продуктов составляет 34,3 и 35,2% при крекинге ВГШНПЗ. При крекинге ВГ отмечено повышенное газообразование, усиливающееся с повышением температуры. Обращают на себя внимание высокие значения октановых чисел образующихся бензинов, определяемые по методике[6].

После каждого из опытов в соответствии с методикой работ проводили регенерацию катализатора при 600⁰С в течение 2-х часов в токе воздуха. Стабильность работы катализатора после регенерации показана на рисунке 3, где «п»-означает порядковый номер порции ВГ при одной и той же скорости подачи 1,2 час⁻¹.

Из рисунка 3 видно, что с увеличением числа опытов, выход светлых продуктов (суммы бензина и дизтоплива), практически не меняется, кокса -растет, газа- проходит через небольшой максимум в области 4-6 порций поданного сырья.

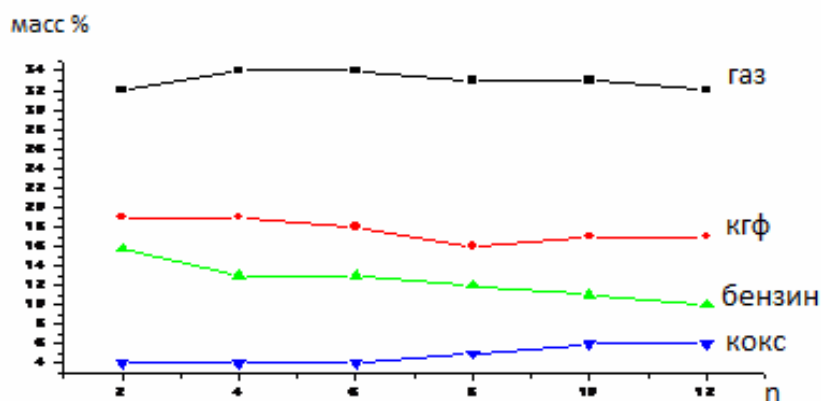


Рисунок 3 – Зависимость выхода основных продуктов крекинга (масс. %) от числа поданных «порций» ВГ ШНПЗ при $w=1,2 \text{ час}^{-1}$ и $T=550^{\circ}\text{C}$

Для определения оптимальных условий ведения процесса крекинга было определена зависимость выхода основных продуктов от скорости подачи сырья, которую варьировали от 1,3 до 2,2 час⁻¹ в области 4-6 порций поданного сырья, что соответствует времени подачи 33 и 20 минут.

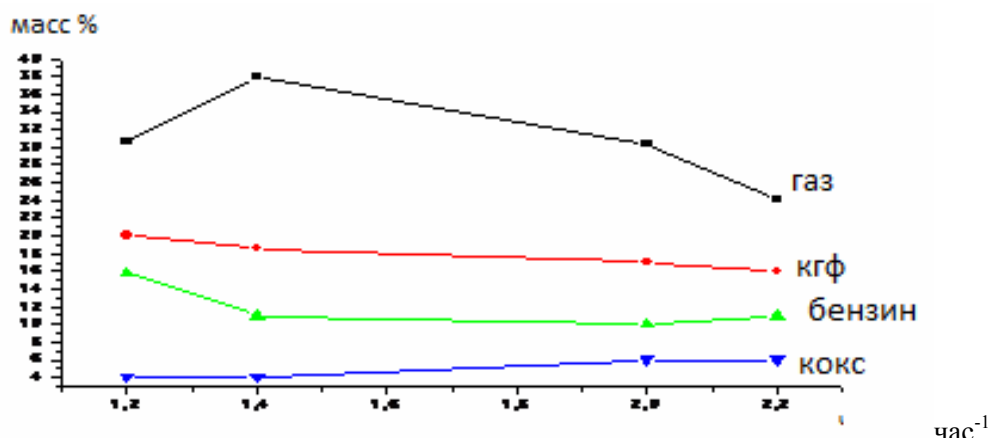


Рисунок 4 – Зависимость выхода основных продуктов крекинга ВГ ШНПЗ (масс. %) от объемной скорости подачи при 550⁰С

Увеличение объемной скорости подачи от 1,2 до 2,2 час⁻¹, то есть сокращение времени контакта сырья с катализатором приводит к уменьшению выхода газа (от 30,3 до 20,8%) и некоторому уменьшению выхода бензина (от 15,8 до 11%) и дизтоплива (от 20 до 10%).

Из полученных данных следует, что оптимальными условиями проведения крекинга утяжеленных ВГ на Al(2,5) NaMM+НУ катализаторе являются температура 550⁰С и скорость подачи 1,4 час⁻¹.

Сравнение результатов эксперимента с ранее полученными данными [4] по активности пилларированного алюминием цеолитсодержащего катализатора на основе кислотно активированной Таганской глины свидетельствует о том, что синтезируемые катализаторы, отличаясь повышенной твердостью, несколько уступают пилларированным контактам на основе H-форм Таганского монтмориллонита по выходу бензина и особенно КГФ (14,3 и 24% против 17,5 и 35,5%) для H-формы [4].

Представляет интерес сопоставление характеристик бензина крекинга на разработанном катализаторе Al(2,5) NaMM+HY со свойствами базового бензина (ГОСТ Р 51866 – 2002), составленного по рецепту: изомеризат -15% масс, риформат 35/11-600-46% масс., УККФ-36% масс., толуол 3% масс.

Хроматографическим методом был определен фракционный и углеводородный состав бензина, рассчитаны плотность бензина и его октановое число (таблицы 3 и 4).

Таблица 3 – Фракционный состав бензина крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5) NaMM+HY

Объемная доля, %	Температура отгона по объему, °С	Норма по ТУ
0,5	37,5	
10	72,8	
30	100,5	до 71% при 100°С
75	150,8	не менее 75% при 150°С
90%	174,1	<190°С
99,5(к.к)	204,7	не выше 210°С
О.ч. по и.м.	77	85
О.ч. по показ. преломления [6]	83	

Температура начала кипения бензина по данным фракционной перегонки - 37,5°С. Конец кипения - 204,7°С. Полученный бензин из ВГ ШНПЗ уступает базовому по содержанию фракции до 100°С и величине О.ч. по исследовательскому методу, но соответствует нормативам ТУ (ГОСТ 2177) по температуре отгона для 75 и 90% объемной доли и плотности.

Плотность бензина крекинга ВГШНПЗ при 18°С составила 772 кг/м³. По ГОСТ Р 51069 при 15°С допустим интервал плотностей бензина 720-775 кг/м³.

Таблица 4 – Групповой состав бензина крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5) NaMM+HY

Наименование	Массовая доля, %	Объемная доля, %
Изопарафины	16,4	17,7
Ароматика	36,4	32,3
Парафины	6,4	6,9
Нафтены	13,8	13,8
Олефины	27,0	29,3
Кислородсодержащие	0,0	0,0
Неизвестные	0,0	0,0
	100	100

Судя по групповому составу продуктов, бензин крекинга на Al(2,5) NaMM+HY катализаторе содержит большое число ароматических нафтеновых и непредельных углеводородов (олефинов). По сравнению с бензином крекинга ВГ ШНПЗ на Al(2,5) NaHMM+HCeY катализаторе на основе кислотнообработанной глины (NaHMM) [4] полученный бензин отличается повышенным содержанием олефиновых и ароматических углеводородов, что, вероятно, может говорить об изменении направления превращений на образцах, отличающихся кислотностью.

На долю бензола в продуктах крекинга приходится 0,12%. Согласно ГОСТ 29040 эта величина не должна превышать 1%.

В результате проведенного исследования разработан HY – цеолитный на пилларированном алюминием Таганском монтмориллоните катализатор для крекинга утяжеленного вакуумного

газойля, отличающийся повышенной твердостью и стабильностью в процессе, что делает его потенциальным объектом для использования в укрупненных испытаниях.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории физметодов кхн, снс Шаповалову А.А. и Григорьевой В.П. за проведенные определения характеристик катализаторов (дифрактограммы и распределение пор по размерам для двух образцов катализаторов).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Раджагопалан К, Хабиб Е.П. Технология производства связующих материалов для цеолитных катализаторов // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1993, №8. С. 81-86.
- 2 Эрих В.Н., Белянин Б.В. Химия и технология нефти и газа - Л.: «Химия». 1985, 205с.
- 3 Gil.A., Korili. S.A., Vicente A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts // Catalys.Reviws. 2008, V.50. P.153-226.
- 4 Закарина Н.А., Волкова Л.Д. Крекинг утяжеленных вакуумных газойлей на HCeY – цеолитных катализаторах, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит в Na- и Ca- формах // Промышленность Казахстана. 2011, №10. С. 70-72.
- 5 ОСТ 38.01176-79. Катализаторы крекинга шариковые. 1979-01-01-М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Издательство стандартов. 1979.
- 6 Колесников С.И., Колесников Н.М. Графическое определение октанового числа бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996, №6. С.30-32.

REFERENCES

- 1 Radzhapolan K., Chabib E.P. // Neft, gas i neftehimia za Rubezhom, **1993**, №8
- 2 Erich V.N., Beljanin B.V. Chemia i tehnologija nefiti i gasa. L: "Chimia" **1985**, 205c (in Russ.).
- 3 Gil.A., Korili. S.A., Vicente A. // Catalys.Reviws, **2008**, V.50. P.153-226.
- 4 Zakarina N.A., Volkova L.D. // Promyshlennost Kazachstana, **2011**, №10, С. 70-72 (in Russ.).
- 5 OST 38.01176-79. Katalisatori krekinga sharikovie, **1979** -01-01-M.: Ministerstvo neftepererativayuchej i neftehimicheskoy promishlennosty SSSR: Izd-vo standartov, **1979**, c (in Russ.).
- 6 Kolesnikov S.I., Kolesnikov N.M. // Neftepererabotka i neftehimija, **1996**, №6, С.30-32 (in Russ.).

Резюме

Л.Д. Волкова, Н.А. Шадин, Н.А. Закарина

КРЕКИНГТЕ АУЫР ВАКУУМДЫ ГАЗОЙЛЬ РЕАКЦИЯСЫНДА АЛЮМИНИЙМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН ТАҒАНДЫҚ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Крекингте ауыр вакуумдық газойль реакциясындағы алюминиймен пилларирленген Тағандық монтмориллониттың бастапқы формасы негізіндегі катализаторлардың каталитикалық белсенділігі зерттеуі жүргізілінді. Зертханалық жағдайда жүзеге асырғанда катализаторлар тұрақтылығы бойынша мәліметтер алынды.

Кілт сөздер: крекинг, пилларирленген монтмориллонит, вакуумдық газойль.

Summary

L.D. Volkova, N.A.Schadin, N.A. Zakarina

TAGAN MONTMORILLONITE PILLARED BY ALUMINIUM IN CRACKING OF THE WEIGHTED VACUUM GASOIL

The catalytic activity of catalysts on the base of pillared by aluminium Tagan montmorillonite in initial form in the reaction of heavy – weight vacuum gasoil cracking is studied. The data of catalyst stability are found at the laboratory conditions.

Keywords: cracking, pillarirovanny montmorillonite, vacuum gasoil.

М.Т. САРБАЕВА, Ә.Б. БАЕШОВ, Қ.Т. САРБАЕВА

(«Д.В. Сокльский атындағы Органикалық катализ және элетрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Аннотация

Бұл ғылыми еңбекте күкірт қышқылында мүлдем анодты ерімейтін қорғасын электродының жиілігі 50Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелінді. Қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасын (II) сульфатын $PbSO_4$ түзе электрохимиялық еру ерекшеліктері анықталып, оларға әртүрлі факторлардың әсері қарастырылды.

Кілт сөздер: Үш фазалы айнымалы ток, стационарлы емес ток, қорғасын, политропты, қорғасын (II) сульфаты, поляризация.

Ключевые слова: Трехфазный ток, нестационарный ток, свинец, политропный, сульфат свинца, поляризация.

Keywords: Three-phase current, not stationary current, lead, polytropic, lead sulfate, polarization.

Электродит ерітінділерінде металдың өздігінен еру үрдісі зерттеушілердің назарын ертеден аударған. Дегенмен ерітінді әсеріне төзімді, өнеркәсіп пен техникада кең пайдаланылатын түсті металдар жетерлік. Атмосферада коррозияға және қышқылдар мен сілтілер әсеріне төзімді металдардың әртүрлі тұздарын, майда металл ұнтақтарын алуда өндірісте стационарлы немесе стационарлы емес токтар қолданылып жүр. Демек, айнымалы ток көптеген электрохимиялық реакциялардың жүруіне елеулі мүмкіндіктер тудырады. Стационарлы емес ток түрлерін тиімді пайдалану, көп жағдайларда металл электродтарының пассивтелуін жойып, анодтық еруін активтендіретіндігі әдебиеттерден белгілі [1-3]. Асимметриялы ток әсері арқылы электродтың беттік қабатының құрамын өзгертіп, пассивтелуін мүмкіндіктерін жоюға болады.

Өндірістік айнымалы ток қатысында жүретін электродтық процестерді зерттеу нәтижелері белгілі бір стационарлы емес жағдайларда, кейбір электрохимиялық реакцияларды жоғары жылдамдықпен жүргізу арқылы, қажетті өнімдерді алуға болатындығын көрсетіп отыр. Осы орайда, металдардың электрохимиялық қасиеттерін, үш фазалы айнымалы ток қатысында зерттеу мүлдем жаңа электрохимиялық бағыттың бірі болғалы отыр.

Бұл жұмыс, тұрақты ток қатысында мүлдем ерімейтін, ал бір фазалы айнымалы токта аздап қана еритін металдардың бірі болып табылатын қорғасынды [4,5], жиілігі 50Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысында еру заңдылықтарын зерттеуге бағытталған.

Қазіргі өндіріс пен техниканың дамуымен тікелей байланысты элементтердің бірі – қорғасын. Ол экология тұрғысынан – политропты улы элемент, адам және жануарлардың барлық ағзалары мен жүйелеріне әсер етеді.

Қорғасын мен оның қосылыстары техникада, өнеркәсіптің түрлі салаларында маңызды рөл атқарады, әсіресе аккумулятор өндірісінде қорғасын қосылыстарының алатын орны ерекше [6,7]. Сондықтан қорғасын табиғатта қалдық түрінде жинақталып, биосфера тепе-теңдігін бұзуға өз үлесін қосады. Қоршаған ортаны осындай қауіптен сақтау мақсатында металл қалдықтарын залалсыздандыру немесе оларды қайта өңдеу жұмыстарын жетілдірудің маңызы зор. Зиянды қалдықтардың болмауы, тек қоршаған ортаның таза болуына мүмкіндік жасап қана қоймай, ол өндірістің экономикалық көрсеткіштерін жоғарылатады.

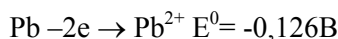
Қорғасынның күкірт қышқылы ерітіндісінде (80%-тен кем) ерімейтін оны аккумуляторда және күкірт қышқылы ерітіндісінде ерімейтін анод ретінде қолдануға мүмкіндік береді [6, 7].

Қорғасын, күкірт қышқылы ерітіндісінде ерімейді, өйткені оның беті ерімейтін тұз қабаты – қорғасын (II) сульфатымен $PbSO_4$, қапталады.

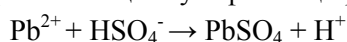
Жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде, қорғасын электродтарын күкірт қышқылы ерітіндісінде үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау арқылы, қорғасын сульфатын $PbSO_4$ синтездеп алуға қол жеткізілді. Бұл нәтижелер бір фазалы айнымалы ток қатысында жүргізілген тәжірибелер көрсеткішінен әлдеқайда жоғары.

Қорғасын электродтары күкірт қышқылы ерітінділерінде ерімейтін анод ретінде қолданылатындығы әдебиеттерден белгілі [8], алдын ала жүргізілген зерттеулер үш қорғасын электродтарын үш фазалы токпен поляризациялағанда қорғасынның $PbSO_4$ қоспасының тұнбасы түзілетіндігін көрсетті.

Үш фазалы айнымалы токтың әр фазасының анод жартылай периодында қорғасын электродтарының электрохимиялық еруі нәтижесінде, ерітіндіде қорғасын (II) иондары пайда болады:



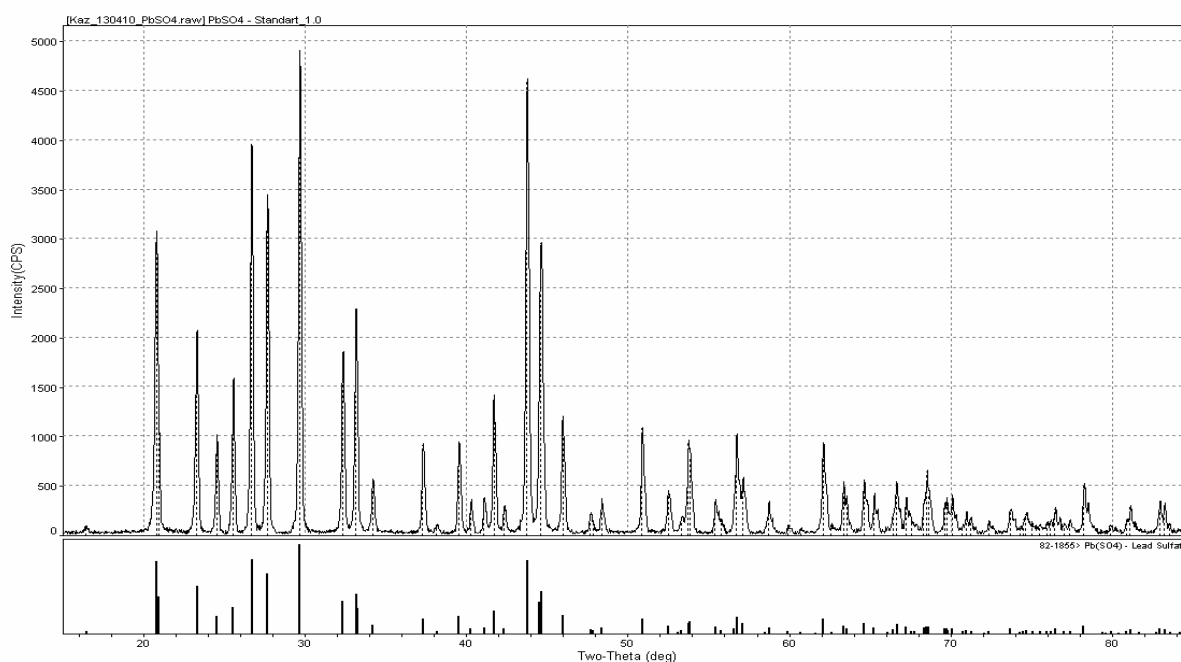
Түзілген қорғасынның (II) иондары электролит құрамындағы сульфат иондарымен әрекеттесіп, қорғасын электродының бетінде қорғасынның II сульфаты ақ тұнба түрінде түзіледі:



Айнымалы токтың жартылай периодында, әлеует мәні теріс болғандықтан, қорғасын иондары қайта тотықсыздана алмайды, тек сутегі иондары разрядталады.

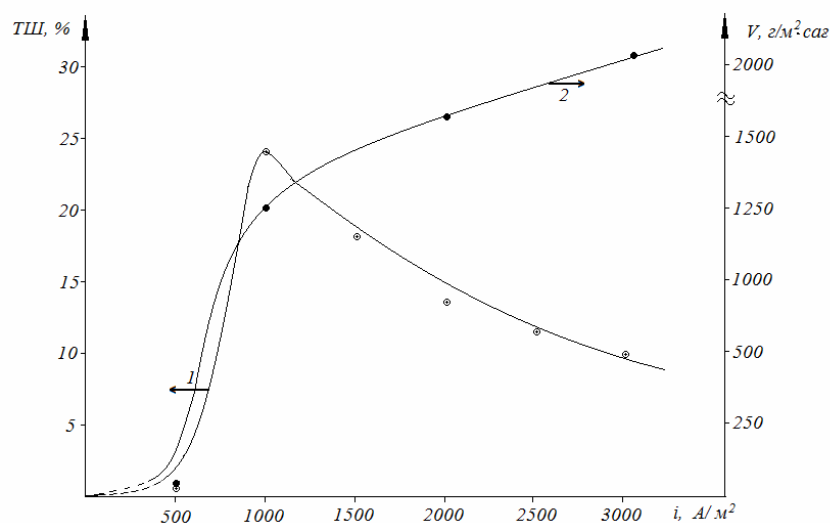
Түзілген тұнбаны жуып, сүзіп, кептіру арқылы алынған ұнтақты ренгендік-фазалық талдау (РФА) әдісімен сараптама жасау негізінде түзілген тұнба қорғасын (II) сульфаты $PbSO_4$ екенін дәлелдеді (1- сурет).

Барлық рефлексер қорғасын (II) сульфатының $PbSO_4$ фазаларына сәйкес (ASTM 36-1461): $4.23 A^0$; $3.77 A^0$; $3.45 A^0$; $3.31 A^0$; $3.21 A^0$.



1 сурет – Электролиз нәтижесінде алынған тұнбаның ренгендік-фазалық талдау (РФА) нәтижесі - $PbSO_4$ Англезит

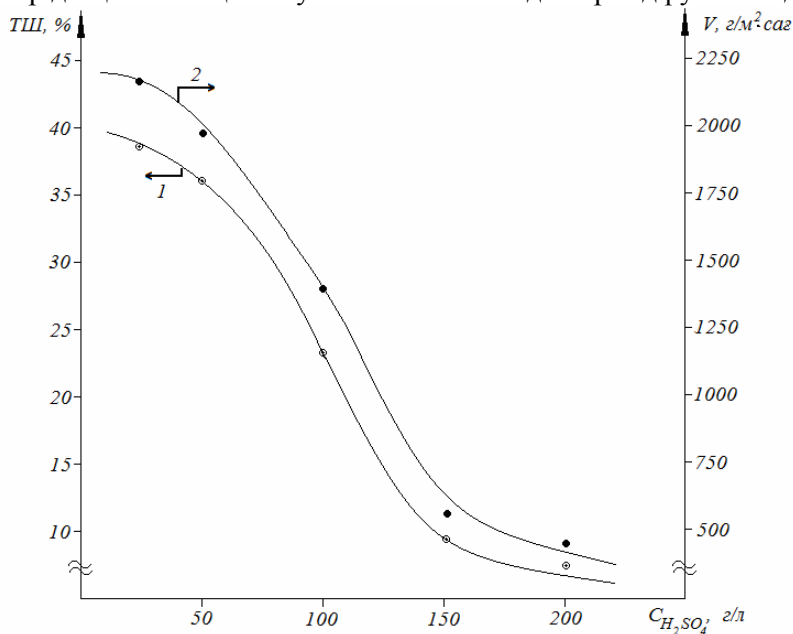
Концентрация 100 г/л күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасын электродтарын айнымалы токпен поляризациялаған кездегі екі валентті қорғасын сульфатының түзілуінің ең жоғарғы ток бойынша шығымы $1000 A/m^2$ кезінде – 24% тең (2-сурет).



2 сурет – Қорғасын (II) сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) электродтардағы ток тығыздығының әсері: ($C_{H_2SO_4} = 100$ г/л; $\tau = 0,5$ сағ.)

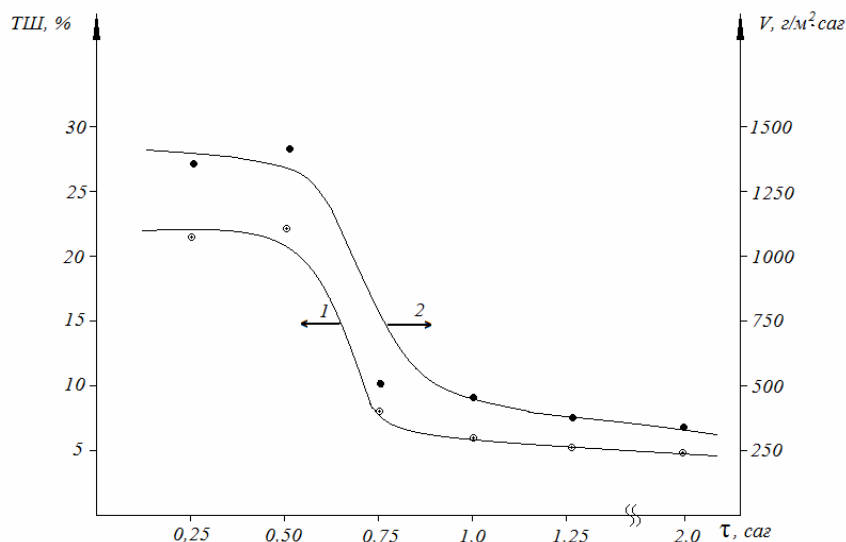
Жоғары ток тығыздықтарында екі жағдайда да (бір фазалы және үш фазалы айнымалы ток қатысында) қорғасын электродтарының беті қиын еритін PbO_2 қабатымен қапталып, қорғасынның электрохимиялық еруі тежеледі және осы кезде айнымалы токтың катодтық жартылай периодында H^+ ионының электрохимиялық тотықсыздануы жүзеге асады. Осылайша қорғасын сульфаты түзілуінің ток бойынша шығымы (2-сурет, 1-қисық) үлкен ток тығыздықтарында максимал шамадан өтіп, бірте-бірте төмендейді, дегенмен металдың химиялық еруі (2-сурет, 2-қисық) үздіксіз артып отырады.

Айнымалы токпен поляризациялау кезінде қорғасын (II) сульфаты түзілуінің ток бойынша шығымы H_2SO_4 концентрациясының артуымен кемиді, 25 г/л шамасында 38,8% құрайды. Ал концентрация 200 г/л кезінде 8,1 % мәнге ие болды (3 - сурет). Бұл құбылысты күкірт қышқылының жоғарғы концентрациялы ерітінділерінде қорғасын электродының беті тотықтық немесе сульфатты тұзды қабатпен қапталуына байланысты деп түсіндіруге болады.



3 сурет – Күкірт қышқылының ерітіндісі концентрациясының қорғасын (II) сульфатының түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) әсері: ($i_{Pb} = 1000$ А/м²; $\tau = 0,5$ сағ)

Қорғасын электродтарын күкірт қышқылының сулы ерітіндісінде өндірістік үш фазалы айналы токпен поляризациялағанда Pb^{2+} иондары түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері 0,25-2,0 сағат аралығында қарастырылды (4-сурет). Электролиз уақытының артуымен, Pb^{2+} иондарының ток бойынша шығымы да бірте-бірте кемуі түседі. Шамасы, бұл кезде уақыт өте келе, электродтың бетінде әр уақытта болатын тотық қабатының қалыңдауы нәтижесінде, қорғасынның еруі мүлдем төмендеп, ток бойынша шығымның мәні нөлге жақындайды:



5 сурет – Электролиз уақытының қорғасын (II) сульфаты түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) әсері: ($C_{Pb} = 100$ г/л; $i = 1000$ А/м²)

Қорыта айтқанда, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері тұрақты токпен поляризациялағанда және айналы токпен бірте-бірте фазалы ток қатысында мөлшері аз ток бойынша шығыммен және мардымсыз еру жылдамдығымен еритін қорғасын электродтарының үш фазалы айналы ток көмегімен айтарлықтай жоғары көрсеткіштермен еритінін көрсетті. Демек үш фазалы ток қатысында қышқылды аккумулятор дайындауға қажетті екі валентті қорғасын сульфатын өндіруге болатындығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Баяшов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. 2011. – №2. – С. 3–23.
- 2 Баяшов А.Б. Электрохимический синтез неорганических соединений // Нац. доклад НАН РК. За 2011 год. Астана–Алматы, 2011. – том 8. – С. 5–64.
- 3 Баяшов А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері // Тр. V межд. научно-практ. конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» Алматы: КБТУ, 2013 год. – Том 1. – С.4–10.
- 4 Баяшов А.Б. Сарбаева Г.Т. Баяшова А.К. Электрохимическое поведение свинца в водных растворах при поляризации промышленным переменным током // Поиск. – 1996. – №1. – С. 7–13.
- 5 Сарбаева Г.Т., Баяшов Ә.Б., Баяшова А.К. Қиын еритін металдарды өндірістік айналы токпен поляризациялаған кездегі тотығу процестері // В сб. Экология и образования. – 1999. – С. 4–7.
- 6 Стендер В.В. Прикладная электрохимия, Харьков, 1961. – 541с.
- 7 Прикладная электрохимия. Под ред. Проф. Томилова А.П., М.: Химия, 1984. – 520 с.
- 8 Баяшов А.Б., Борова Е.Н., Журинов М.Ж. Способ получения сульфата двухвалентного свинца. А.С. СССР № 154 63 14 от 10.07.87.

REFERENCES

- 1 Bayeshov A.B. Izvestiya, 2011, №2, P. 3–23.
- 2 Bayeshov A.B. Nac. Doklad НАН NAN RK. 2011. Astana –Almaty, 2011, T 8. 5– 64 (in Russ.).
- 3 Bayeshov A.B. V megd. nauchno-prakt. konf. «Problemi innovatsionnogo razvitya neftegazovoi industrii» Almaty. KBTU. 2013. T1. P.4–10 (in Kaz.).

- 4 Bayeshov A.B., Sarbayeva G.T., Bayeshova A.K. Poisk. №1, 1996. P. 7–13 (in Russ.).
- 5 Sarbayeva G.T., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K. V sb. Ekologia I obrazovanya, 1999. P. 4–7(in Kaz.).
- 6 Stender V.V. Prikladnaya elektrohimiya, Harkov, 1961 – 541p (in Russ.).
- 7 Prikladnaya elektrohimiya. Tomilova A.P., M. Himya, 1984, - 520p (in Russ.).
- 8 Bayeshov A.B., Borova E.H., Jurinov M.J. A.C. SSSR № 154 63 14. 10.07.87 (in Russ.).

Резюме

М.Т. Сарбаева, А.Б. Баешов, К.Т. Сарбаева

(Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, г. Алматы, Казахстан).

РАСТВОРЕНИЕ СВИНЦОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТРЕХФАЗНЫМ ТОКОМ

В данной научной работе исследован процесс электрохимического растворения анодно нерастворимого свинцового электрода в растворе серной кислоты при поляризации трехфазным переменным током с частотой 50 Гц. Исследовано влияние разных факторов на электрохимическое растворение свинцовых электродов с образованием сульфата свинца (II) PbSO₄.

Ключевые слова: трехфазный ток, нестационарный ток, свинец, политропный, сульфат свинца, поляризация.

Summary

M.T. Sarbayeva, A.B. Bayeshov, K.T. Sarbayeva

(JSC “D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry” Almaty, Republic of Kazakhstan)

DISSOLUTION OF LEAD ELECTRODES IN IN SULPHURIC ACID SOLUTION AT POLARIZATION BY THREE-PHASE CURRENT

In present paper the process of electrochemical dissolution of anodic insoluble lead in sulphuric acid solution has been studied at polarization by three- phase alternating current with frequency 50Hz. Influence of different factors on electrochemical dissolution of lead electrodes with formation of lead sulphate (II) PbSO₄ has been investigated.

Keywords: Three-phase current, not stationary current, lead, polytropic, lead sulfate, polarization.

Р.О. ОРЫНБАСАР, З.Б. СҰЛТАМУРАТОВА, Г.Д. ЗАҚҰМБАЕВА, Б. ТҮКТИН

(Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе мемлекеттік университеті, Ақтөбе)
(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы)

СҰЙЫТЫЛҒАН МҰНАЙ ГАЗДАРЫН ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ

Аннотация

Жұмыста сұйытылған мұнай газдарының тиімді қолданылу жолдары келтірілген. СМГ-ның Cr-Pd/SiO₂ катализаторда олефинге айналуының тиімді шарттары қарастырылған. C₄-алкандардың >C-C< байланыстар бойынша крекинг кезінде пропиленнің түзілуімен бірге кезекті дегидрлену сатысына қатысатын пропанның түзілуі мүмкін. Пропан Pd-Cr(1:1)/SiO₂ катализаторымен жанасуы кезінде реакциялық қабілеттілігі артады, оның максимал конверсиясы СМГ-дағы бастапқы мөлшеріне есептегенде 65%-дан жоғары.

Кілт сөздер: сұйытылған мұнай газдары, олефин, пропилен, реакциялық қабілеті.

Ключевые слова: сжиженные нефтяные газы, олефин, пропилен, реакционная способность.

Keywords: the liquefied oil gases, olefin, it is sawn through, reactionary ability.

Энерготасымалдағыштардың дәстүрлі түрлері күнделікті қымбаттауда. Сұйытылған газдардың олардан айырмашылығы тұрақты бағаға ие.

Сұйытылған мұнай газы (СМГ) – бұл жер қойнауында мұнайға ілесіп шығатын және мұнай құрамында сұйық күйде болатын көмірсутек шикізаты кен орындарының барлық түрлерінен ұңғымалар арқылы мұнаймен бірге өндірілетін табиғи көмірсутек газы.

Сұйытылған мұнай газының басты қасиеті – жоғары жылу беру қабілеті және азғана сыйымдылықта энергияның көп көлемін сақтай алу мүмкіндігі.

Сұйытылған газды тиімді пайдалану қажеттілігі келесі себептерден туындайды:

- газды факелдерде жағу және оны ауаға тастау денсаулық үшін өте қауіпті, себебі жағу нәтижесінде ауада өсімдіктер өз бойына сіңіріп алатын және тағамдық тізбекке түсуі мүмкін токсиндік заттар түзіледі.

- экологиялық тұрғыдан алғанда газды жағу жаһандық жылыну, қышқыл қалдықтар және климаттың өзгеруі секілді нәтижелерге әкеледі. Сонымен қатар қайта қалпына келмейтін бағалы ресурстардың шығындалуына алып келеді.

Сұйытылған газды пайдаға асырудың екі бағыты бар – бұл энергетикалық және мұнай-химиялық. СМГ энергетика мен химия өнеркәсібі үшін маңызды шикізат болып табылады. Бұл – электр станцияларында электр энергиясын алу үшін кең қолданылатын үнемділігі жоғары энергетикалық отын. Химия өнеркәсібінде СМГ құрамындағы пропан мен бутан пластикалық заттар және каучук өндіру үшін қолданылады, ал неғұрлым ауыр элементтері хош иісті көмірсутектер, жоғары октанды отындар және сұйытылған көмірсутек газдары, оның ішінде, сұйытылған техникалық пропан-бутан өндірісінде шикізат болып табылады, сонымен қатар қара және түсті металлургияда, цемент және шыны өнеркәсібінде қолданылады. Табиғи және ілеспе мұнай газдары күнделікте өмірде тұрғын-үй коммуналдық шаруашылық жүйесін қамтамасыз ету үшін кең қолданылады.

Қазіргі таңда Қазақстан Республикасында СМГ-ды тиімді пайдалану мәселесі өзекті болып отыр. Ресми мәліметтер бойынша, елімізде жыл сайын өндірілетін 9 млрд.м³ СМГ-ның тек 1/4 бөлігі ғана пайдаға асырылады, ал жағылатын газ көлемі 3 млрд.м³ құрайды. Елде жұмыс жасап жатқан мұнай өндіруші кәсіпорындардың 1/4 бөлігінен көбі өндірілетін СМГ-ның 90%-дан астамын жағып жібереді. Елдегі өндірілетін барлық газ көлемінің жартысы сұйытылған мұнай газына тиесілі [2].

Сұйытылған газды пайдаға асыратын заманауи инновациялық технологияларды қолдану кен орындарындағы сұйытылған мұнай газын толығымен пайдалануға, қосымша электр энергиясын, жылу және, ең алдымен, сұйытылған көмірсутек газын алуға мүмкіндік береді.

Кішкене газдық генератор түтіктерін қолдану арқылы электр энергиясын өндіру және оны әрі қарай энергетикалық нарықта сату. Қазіргі уақытта бірнеше мемлекет осы технологияны енгізуде.

Мысалы, Альберта провинциясында (Канада) оны қолдануға көмек көрсету мақсатында мұндай операцияларды жергілікті салықтардан босату туралы қаулы қабылданған [1].

Жер қыртысының мұнай өнімділігін арттыру үшін газды мұнай коллекторына қайта айдау. Бұл нұсқаның мәні – өндіру кезінде жер қыртысына қысымды сақтап тұру үшін шығып жатқан газды қайта тығыздап айдау. Бұл мұнай кен орнын пайдалану уақытын ұзартады, себебі ұңғыманың аузында газды мұнайдан айыру және оны жер қыртысына қайта айдау нәтижесінде қосымша мұнай көлемін өндіру қамтамасыз етіледі. Осылайша, газды мұнай кен орнын белсенді пайдаланудың барлық уақыт кезеңі ішінде бірнеше рет қолдануға болады.

GTL технологиясы бойынша сұйытылған газдардан мұнай баламаларын ауыстырушы өнімдердің кең ассортиментінің өндірілуі қамтамасыз етіледі: дизелдік және реактивтік қозғалтқыштар үшін таза отын, орташа дистилляттар, олефиндер және метанол алады [1].

Еліміздің батыс өңірінде стратегиялық минералдық ресурстардың негізгі бөлігі шоғырланған. Отандық шикізаттарды пайдалана отырып, тұрмыста қажетті өнімдердің негізін алу экономикалық тиімді. Осы мақсатта пластмассалық құбырлар, әртүрлі полимер өнімдердің негізгі мономері, C_2 – C_3 олефиндерін жеңіл көмірсутектік газдардан биметалдық Cr-Pd/SiO₂ катализаторлары қатысында алу жұмыстары жүргізілді [3].

Тәжірибе нәтижелерін талдау кезінде температураны жоғарылатқанда (550⁰C-қа) СМГ конверсиялану дәрежесінің 15,2-ден 32,6%-ға артатыны анықталды. Осы кезде C_2 – C_4 – олефиндері мен сутегі шығымдары сәйкесінше 1,8-ден 26,6%-ға және 2,0-ден 13,3%-ға өсті. Сутегінің түзілуі 600⁰C-та 13,2-ден 8,7%-ға төмендеді. C_4 – олефиндердің ішінде (400-450⁰C) бутилен төменгі температурада түзілмей, 500-550⁰C-та оның шығымы 3,5%-ға дейін өсті. Бұл көрсеткіштерден мынадай қорытынды жасауға болады: пропанмен салыстырғанда бутанның айналу дәрежесі мен адсорбциялану механизмінің әртүрлілігін көрсетті. Бутанның катализатормен жанасуы кезінде С-С-байланысының үзілуі жүріп, метан мен этанның түзілуі артады, яғни бутанның конверсиялану дәрежесі ~50% жетеді. C_4 -алкандардың >С-С< байланыстар бойынша крекингі кезінде пропиленнің түзілуімен бірге кезекті дегидрлену сатысына қатысатын пропанның түзілуі мүмкін. Пропан Pd-Cr(1:1)/SiO₂ катализаторымен жанасуы кезінде ең реакциялық қабілеттілігі артады, оның максимал конверсиясы СМГ-дағы бастапқы мөлшеріне есептегенде 65%-дан жоғары. Пропанның дегидрленуі кезінде пропилен 16,2% (600⁰C) жоғары шығыммен түзіледі. Катализатта 400⁰C-та 1,8% C_3H_6 , жоғары температураларға - 450, 500 және 550⁰C сәйкес изобутилен (3,4%), бутилен (1,4%) және этилен (2,3%) түзілді.

Алкандар крекингі және дегидрлену реакциясының өнімдерімен бетте шөгу дәрежесі катализатордың белсенді орталықтарымен олардың байланысу энергиясына тікелей тәуелділікте болады. Әдебиеттегі калориметрлік мәліметтерден Pd/SiO₂ – катализаторларда сутегінің адсорбциялану жылуы шөгу дәрежесіне байланысты шамамен 149,0 - 4,0 кДж/моль аралықта ауытқып отырады[4]. Pd/Al₂O₃-катализаторында сутегінің термобағдарланған десорбциясы әдісінен 300⁰C-та барлық адсорбцияланған H₂(97%) іс жүзінде беттен көшіп кетеді. C_3 - C_4 – алкандардың өзгеріске ұшырау процесі 400-600⁰C аралығында өтетінін ескеріп, көрсетілген жағдайда жылдам жүретін $2H_{адс} \rightarrow H_2$ рекомбинация мүмкіндігін болжауға болады. Бетті сутегімен толтыру дәрежесі төмен болғанда сұйытылған мұнай газдарының дегидрлену реакциясын тежеу толық жүрмейді. Pd-Cr/SiO₂ – катализаторында H₂ байланысу энергиясы хромның әсерінен Pd/SiO₂-ке қарағанда айтарлықтай төмен болады [5].

Сұйытылған мұнай газдарының Pd-Cr/SiO₂ – катализаторында өзгеріске ұшырауында түзілген пропилен және басқа да олефиндердің маңыздылығын анықтау үшін олефиндердің металдармен π – комплекстер түзе әрекеттесу кезіндегі энергетикалық факторды қарастыру керек. Бұл кезде адсорбцияланған пропиленнің тежеу әсері инерттілеу n-алкандармен оның π – комплекстер түзе бәсекелесе адсорбциялану нәтижесінде артады. Олефиндердің палладиймен әрекеттесуінен электрондар акцепторы палладий, ал олефиндер – электрондар доноры болатын π – комплекстер түзіледі. Олефиндермен палладий атомының арасындағы байланыс оқшауланбаған. Хромның палладийден артықшылығы ол моноолефиндермен әлсіз әрекеттеседі, π – комплекстері тұрақсыз [6].

Дегидрлену реакцияларында Pd-Cr/SiO₂ белсенділігінің төмендеуі белсендік орталықтардан олефиндердің десорбциялану және түзілу жылдамдығының әртүрлілігімен түсіндіріледі.

Дегидрленумен қатар C_3 - C_4 – алкандардың беттік көмірленуіне дейін крекингілену процесі жүреді. Сутегі шығымының катализатор құрамына тәуелділігінен n-алкандардың терең

крекингіленуі биметалдық Pd-Cr/SiO₂-катализаторларда жоғары жылдамдықпен жүреді деп есептеуге болады.

Қорытындылай келе, энергия тасымалдаушылар тапшылығы артып отырған ғасырда сұйытылған мұнай газын тиімді де ұқыпты пайдалану энергияны тиімді пайдаланудың ажырамас бөлігі және елдің өнеркәсіптік даму деңгейінің маңызды көрсеткіштерінің бірі болып табылады.

ӘДЕБИЕТ

1 Сармурзина Р.Г., Акчулаков Б.У., Оразбаева К.Н. Перспектива и стратегия развития нефтехимического производства в Казахстане // Межд. научно-практическая конференция «Научно-технический прогресс: Техника, технология и образование». Актөбе, 2010. – 220-223 с.

2 Лью Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши Тхоанг. Кинетика дегидрирования n-бутана и его смесей с пропаном на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1993. Т.34. – №3. – 509–512 с.

3 Лью Кам Локк, Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Хо Ши Тхоанг. Исследование кинетики дегидрирования пропана на алюмоплатиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 1991. – Т.32. – №1. 72–76 с.

4 Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1967. – Т.5. 1184 с.

5 Котельников Г.Р. Технологии катализаторов дегидрирования и некоторые проблемы оптимизации // Журнал прикладной химии. 1997. Т.20, Вып.2.276-283с.

6 Херберхольд М. π – комплексы металлов. – М.: Мир, 1975. – 449 с.

REFERENCES

1 Sarmurzina R.G., Akchulakov B.U., Orazbaeva K.N. Perspektiva i strategija razvitija neftehimicheskogo proizvodstva v Kazahstane // Mezhd. nauchno-prakticheskaja konferencija «Nauchno-tehnicheskij progress: Tehnika, tehnologija i obrazovanie». Aktobe. 2010. 220-223s.

2 Lyu Kam Lokk, Gajdaj N.A., Kiperman S.L., Ho Shi Thoang. Kinetika degidrirovaniya n-butana i ego smesej s propanom na platinovyh katalizatorah // Kinetika i kataliz. 1993. T.34, №3. 509-512s.

3 Lyu Kam Lokk, Gajdaj N.A., Kiperman S.L., Ho Shi Thoang. Issledovanie kinetiki degidrirovaniya propana na aljumoplatinovyh katalizatorah // Kinetika i kataliz. 1991. T.32, №1.72-76s.

4 Kratkaja himicheskaja jenciklopedija. M.: Sovetskaja jenciklopedija, 1967. T.5. 1184 s.

5 Kotel'nikov G.R. Tehnologii katalizatorov degidrirovaniya i nekotorye problemy optimizacii // Zhurnal prikladnoj himii. 1997. T.20, Vyp.2.276-283s.

6 Herberhol'd M. π – kompleksy metallov. – M.: Mir. 1975. – 449s.

Резюме

Р.О. Орынбасар, З.Б. Сұлтамұратова, Г.Д. Закумбаева, Б. Туктин

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан;
(Актюбинский государственный университет им. К. Жубанова, г. Актөбе, Казахстан)

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

В работе представлены эффективные методы применения сжиженных нефтяных газов. Рассмотрены оптимальные условия превращения олефинов сжиженных нефтяных газов на катализаторе Cr-Pd/SiO₂. При крекинге C₄-алканов по связи >C-C< на стадии дегидрирования одновременно образуются пропилен и пропан. При контакте с катализатором Pd-Cr(1:1)/SiO₂ увеличивается реакционная способность пропана, его максимальная конверсия в СНГ составляет выше 65% от исходного.

Summary

R.O.Orinbasar, Z.B.Sultamuratova, G.D.Zakumbaeva, B.Tuktin

(Institute of an organic catalysis and electrochemistry of D.V.Sokolsky, Almaty, Kazakhstan
(The Aktyubinsk state university of K.Zhubanov, Aktyubinsk, Kazakhstan)

THE EFFECTIVE METHODS OF LIQUID PETROLEUM GASES APPLICATION

The article represents the effective methods of liquid petroleum gases application. The article also considers optimal conditions for turning olefins of liquid petroleum gases on the catalyst. After cracking of C₄ alkanes within the link >C-C< at the stage of dehydration propylene and propane are simultaneously generated. In contact with catalyst Pd-Cr (1:1)/SiO₂ increases reaction features of propane and its maximum conversion in LPG countries constitutes more than 65% from the source.

Поступила 13.07.2013 г.

А.М. БАЛГЫНОВА, Е.П. КОТИК, П.Т. КОТИК

(Актюбинский государственный университет им.К.Жубанова, г.Актобе)

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИХ ВОЗМОЖНЫЕ ОСЛОЖНЕНИЯ КОРРОЗИИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ АЛИБЕКМОЛА

Аннотация

Решение проблемы совершенствования технологии подготовки альбсеноманских вод для поддержания пластового давления основано на практическом опыте эксплуатации нефтепромыслового оборудования на месторождении Алибекмола. Из анализа процессов, проходящих в пластах и мероприятий направленных на борьбу с осложнениями коррозии, выработаны рекомендации для защиты оборудования и систем ППД на месторождении Алибекмола.

Ключевые слова: факторы, коррозия, оборудование, нефтедобыча.

Кілт сөздер: факторлар, тоттану, құрал-жабдық, мұнайөндіру.

Keywords: factors, corrosion, equipment, oil production.

Увеличение коррозионной агрессивности добываемой совместно с нефтью воды на данном этапе также является серьезной проблемой. Основное назначение ингибиторов коррозии – снижение агрессивности газовых и электролитических сред, а также предотвращение активного контакта металлической поверхности с окружающей средой. Ингибитор должен обладать хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной способностью на поверхности металла. Также ингибитор не должен оказывать отрицательного воздействия на продукт, его токсичность не должна превышать установленных санитарных норм и, главное, он должен быть совместим с другими реагентами, применяемыми в технологическом процессе. На рисунке 1 указана схема возможных мест ввода ингибиторов коррозии в нефтедобыче.

При разработке нефтяных залежей с применением заводнения образуется сложная многокомпонентная система: закачиваемая вода - пластовая вода - погребенная вода - нефть с растворенным газом - породы пласта. По-видимому, из всего многообразия процессов, происходящих в этой сложной системе, оказывают наибольшее влияние на состав вод и наиболее важны в практическом отношении процессы смешивания закачиваемых вод с подземными водами (пластовыми и погребенными), а также взаимодействия закачиваемых вод с породами пласта-коллектора и с углеводородами самой нефти [1].

В общем случае, закономерности изменения состава попутной воды при разработке месторождений с заводнением сводятся к следующему. В начальной стадии обводнения попутно с нефтью добывается вода, химический состав которой мало отличен от подземной воды (пластовой, при законтурном заводнении и погребенной - при внутриконтурном). Затем, с ростом обводненности, добываются воды - смеси, в составе которых все большую роль играет закачиваемая вода. На конечных этапах обводнения залежей усиливается влияние процессов взаимодействия закачиваемой воды с породами и нефтью, в результате чего попутная вода обогащается рядом компонентов.

Практика эксплуатации нефтепромыслового оборудования нефтяных скважин, емкостей, нефтепроводов показывает, что одним из основных факторов аварий (30%) и преждевременного выхода их из строя является коррозия наружных и внутренних поверхностей стенок труб, которая протекает при контакте поверхности стали со смесью жидких углеводородов и водных растворов солей и кислот и особенно интенсифицируется при насыщении их сероводородом и углекислым газом.



Рисунок 1 – Схема возможных мест ввода ингибиторов коррозии в нефтедобыче

Добычаемая при разработке месторождения Алибекмола газожидкостная смесь разделяется на нефть, нефтяной газ и пластовую воду, которые подвергаются последующей очистке, а подготовленная пластовая вода утилизируется для технологических нужд месторождения и в систему ППД [2].

В настоящий момент в системе поддержания пластового давления используется пресная вода с водозаборных скважин.

Пресная вода с водозаборных скважин поступает на ВРП-1, откуда направляется на БКНС.

С БКНС пресная вода через ВРП Север, Центр и Юг распределяется через нагнетательные скважины системы поддержания пластового давления. Сбрасываемая пластовая вода, отделившаяся в процессе подготовки нефти с ЦППН, утилизируется на специальном полигоне, но в будущем планируется использовать смесь пресной и пластовой вод для поддержания пластового давления месторождения Алибекмола.

В 2007 году ООО «ПермНИПИнефть» была выполнена следующая работа: «Выполнение научно-исследовательской работы по процессам подготовки альбеноманских вод для их использования в системе заводнения месторождения Алибекмола».

В ходе работ был проведен анализ вод используемых для заводнения, анализ агрессивности и определения скоростей коррозий, изучение видов коррозии оборудования, применяемого при ППД, анализ продуктов коррозии. На основании исследований были разработаны технологические мероприятия, способствующие снижению коррозионных процессов оборудования.

Изучение закономерностей изменения химического состава попутных вод имеет огромное значение для выяснения механизма солеобразования, выявления его причин, надежного прогнозирования этого процесса и принятия эффективных мер для предотвращения и борьбы с солеотложением.

Для прогнозирования изменений химического состава попутных вод месторождений, разрабатываемых в условиях заводнения, необходимо знать состав закачиваемой, пластовой и погребенной воды, а также ясно представлять, какие процессы происходят в нефтеносных пластах.

Большое влияние на химический состав попутных вод оказывает биохимическое восстановление сульфатов за счет окисления нефти, которое приводит к обогащению вод сероводородом и углекислотой и к снижению pH. В результате этого резко усиливается агрессивность воды по отношению к горным породам и металлу оборудования.

Для определения совместимости попутно добываемых и закачиваемых вод была проведена серия опытов по их смешиванию в разных пропорциях. При проведении исследований смешивали попутно добываемые воды, а также их модели различной минерализации и состава, относящиеся к

хлоркальциевому типу с альбсеноманской водой, отобранной на выходе из резервуаров водоподготовки. Необходимо отметить, что нефть и крупные частицы механических примесей из попутно добываемых и закачиваемых вод перед проведением опытов по их смешиванию удалялись с помощью фильтрации через бумажные фильтры (белая лента, размер пор 10-20 мкм).

Основными источниками формирования механических примесей в системе ППП месторождения Алибекмола являются:

1. Коррозионные процессы.
2. Микробиологическая зараженность.
3. Присутствие кислорода.
4. Присутствие в воде двухвалентного железа.

Решение проблемы совершенствования технологии подготовки альбсеноманских вод для поддержания пластового давления, в том числе по содержанию механических примесей до 15 мг/л, лежит в области ликвидации причин, способствующих их генерации [3].

Коррозионную активность закачиваемых вод и содержание мехпримесей, имеющих своей природой коррозию металла, можно значительно снизить, применяя ингибиторы коррозии.

Выводы

1. Альбсеноманская вода по классификации В.А.Сулина относится к хлормagneиному типу, попутно добываемые воды – к хлоркальциевому и имеют минерализацию от 25 до 160 г/дм³.

2. Альбсеноманская вода, используемая для заводнения месторождения Алибекмола совместима с пластовыми водами.

3. Расчёт стабильности альбсеноманской воды или способности ее к выделению взвесей и осадков, показывает, что в воде маловероятно выпадение карбонатов кальция.

4. Кальцит, обнаруженный в осадке, который был снят с фильтра БКНС в марте 2007 г., попадает в воду из продуктивного пласта и не является показателем нестабильности альбсеноманской воды.

5. Все механические примеси, выделенные из закачиваемой воды, представлены растворимыми в соляной кислоте соединениями, которые на 30–80% представлены оксидом железа.

6. Альбсеноманская вода содержит в своем составе железо, в основном в двухвалентной форме. На основании визуальных данных, сделан вывод о присутствии в технической воде бактериального железа.

7. Результаты микробиологического обследования свидетельствуют, что микрофлора исследуемых образцов проб представлена всеми изучаемыми в ходе эксперимента физиологическими группами микроорганизмов.

8. Биологическая концентрация ГМ, УОБ, и ТБ, в зависимости от точки отбора, составляет от десятков до нескольких тысяч клеток в одном кубическом сантиметре.

9. Присутствие СВБ отмечено в пробе воды на выходе из РВС и осадке с фильтра.

10. Железобактерии присутствуют в пробах воды резервуарного парка и осадка, выделенного с поверхности фильтров водоподготовки.

11. В осадке, снятом с фильтра БКНС, а также в осадках, обнаруженных на датчиках коррозии системы ППД, выявлено присутствие в больших количествах сульфидов железа. Это дает право говорить о протекании, помимо углекислотной, также и сероводородной коррозии трубопроводов и оборудования в присутствии, так называемых, адгезированных форм СВБ.

12. Отсутствие свободного сероводорода в альбсеноманской воде связано с его расходом на образование осадков сульфидов при взаимодействии с трубным железом, а также с железом и кислородом, растворенными в воде.

13. Согласно расчету, вода относится к разряду «среднеагрессивных». При среднеагрессивной степени воздействия среды скорость коррозионного проникновения составляет 0,1...0,5 мм/год.

14. Водоводы, внутрискважинное и технологическое оборудование системы ППД месторождения Алибекмола, не имеющие внутренних защитных покрытий, нуждаются в защите от коррозии [4].

Рекомендации

1. Для защиты оборудования и трубопроводов системы ППД, а также для снижения в воде концентрации мехпримесей, имеющих своей природой коррозию металла, рекомендуется

применять водорастворимые ингибиторы коррозии Нору-760, CRW-82275, Катасол-28/5 с дозировкой не менее 50 г/м³ в постоянном режиме. Защитный эффект этих реагентов по результатам лабораторных испытаний при дозировке 50 г/м³ составил 90-92%, что выше, чем у других протестированных ингибиторов коррозии и соответствует требованиям ГОСТ 9.506-87 и ОСТ 39-099-79.

2. Вододиспергируемые ингибиторы коррозии (к которым относится и применяемый на промысле реагент ИК Рауан-1005 и СНПХ-1004) можно применять только при отсутствии ступени фильтрования перед насосами БКНС, т.к. в противном случае водная дисперсия будет забивать полотно фильтра.

3. Учитывая результаты микробиологического анализа осадков и вод, необходимо подобрать эффективные бактерициды, их дозировки, разработать технологию периодического или постоянного бактерицидного воздействия.

4. В качестве временной меры до выполнения работ по подбору ассортимента бактерицидов и разработки технологии их применения, лучше отдать предпочтение ингибиторам коррозии комплексного действия, например Катасол-28/5 с расходом – 50 мг/л, обладающего свойствами бактерицида, одновременно защищающего металл труб и оборудования от разрушения и препятствующего развитию на нем коррозионно-активных микроорганизмов.

5. Для мониторинга коррозионного состояния промысловых водоводов и контроля за эффективностью ингибиторных обработок пока рекомендуется применять только весовой метод испытаний, как более достоверный по информации в условиях образования токопроводящих осадков на поверхности образцов-свидетелей.

6. До внедрения технологии обеззараживания закачиваемых вод желателен применение поглотителей кислорода. Расход реагентов данного технологического назначения составляет 11-12 мг поглотителя кислорода на 1 мг растворенного кислорода. При максимальной концентрации кислорода равной 0,11 мг/л, промысловая дозировка поглотителя кислорода составит 1,3 г/м³ закачиваемой воды.

7. Точка подачи: выкидная линии насосов водозабора. Точки подачи поглотителя кислорода и других реагентов должны быть разнесены между собой, чтобы поглотитель не окислился раньше времени под действием реагента другого технологического назначения. Расстояние между точками подачи реагента определяется исходя из необходимого времени контакта поглотителя кислорода и воды – не менее 10 мин. При максимально-возможном объеме закачки равном 6000 м³/сут, внутреннем диаметре трубы 0,406 м, времени контакта поглотителя с кислородсодержащей водой 10 мин, точка подачи ингибитора коррозии должна отстоять от точки подачи поглотителя на 300 м.

8. Применение ингибиторно-бактерицидных обработок при подготовке технических вод к использованию в системе ППД позволит снизить содержание мехпримесей в воде до нормируемого по ОСТ 39-125-88 уровня (15 мг/л) [5].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 «Выполнение научно-исследовательской работы по процессам подготовки альбсеноманских вод для их использования в системе заводнения месторождения Алибекмола». – М.: «ПермНИПИнефть», 2007.
- 2 Тронов В.П., Тронов А.В. Очистка вод различных типов для использования в системе ППД. – Казань: Фэн, 2001. – 534 с.
- 3 Сваровская Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции. Учебное пособие. – Томск.: Изд. ТПУ, 2004.
- 4 Лутошкин Г., Дунюшкин И.И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах. – М.: ТИД «Альянс», 2005.
- 5 Шишмина Л.В. Сбор и подготовка продукции нефтяных и газовых скважин. – Томск.: Изд. ТПУ, 2008.

REFERENCES

- 1 «Vypolnenie nauchno-issledovatel'skoj raboty po processam podgotovki al'bseomanskih vod dlja ih ispol'zovanija v sisteme zavodnenija mestorozhdenija Alibekmola». – M.: «PermNIPIneft', 2007.
- 2 Tronov V.P., Tronov A.V. Ochistka vod razlichnyh tipov dlja ispol'zovanija v sisteme PPD. Kazan'. Fjen. 2001. – 534 s.
- 3 Svarovskaja N.A. Podgotovka, transport i hranenie skvazhinnoj produkcii. Uchebnoe posobie. Tomsk.: Izd. TPU, 2004.

4 Lutoshkin G., Dunjushkin I.I. Sbornik zadach po sboru i podgotovke nefi, gaza i vody na promyslah. – M.: TID «Al'jans», 2005.

5 Shishmina L.V. Sbor i podgotovka produkciï nefijanyh i gazovyh skvazhin. – Tomsk.: Izd. TPU, 2008.

Резюме

А.М.Балгынова, Е.П. Котик, П.Т. Котик

(Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе мемлекеттік университеті, Ақтөбе, Қазақстан)

ӘЛІБЕКМОЛА КЕНОРНЫНДА МҰНАЙ ӨНДІРІСІ ЖАБДЫҚТАРЫНЫҢ ҚОЛДАНЫЛУЫ КЕЗІНДЕ ТОТТАНУДЫҢ МҰМКІН БОЛАТЫН ҚИЫНДЫҚТАРЫН ЖҮЗЕГЕ АСЫРАТЫН ФАКТОРЛАРДЫ ТАЛДАУ

Әлібекмола кенорнында мұнай өндірісі жабдықтарын іс жүзінде қолдануға негізделген қабат қысымын ұстап тұру үшін альбсеномандық суды дайындау технологиясын жетілдіру мәселелерін шешу. Қабатта өтетін және тоттанудың күрделенуімен күресуге бағытталған процестерді талдаудан жабдықтарды қорғау үшін Әлібекмола кенорнына ППД жүйесін қолдану ұсынылып отыр.

Кілт сөздер: факторлар, тоттану, құрал-жабдық, мұнайөндіру.

Summary

A.M.Balginova, E.P.Kotik, P.T.Kotik

(The Aktyubinsk state university of K.Zhubanov, Aktyubinsk, Kazakhstan)

ANALYSIS OF THE FACTORS CAUSING POSSIBLE COMPLICATIONS OF CORROSION IN USING OILFIELD EQUIPMENT AT ALIBEKMOLA FIELD

Solution to the problem of improving technology preparing Albian Cenomanian water to maintain reservoir pressure is based on the experience of operation of oilfield equipment at Alibekmola field. From the analysis of the processes taking place in the formation and activities to combat corrosion complications the recommendations were developed for the protection of equipment and systems of FPD at Alibekmola field.

Keywords: factors, corrosion, equipment, oil production.

Поступила 20.08.2013 г.

УДК 553.981.8

Е.П. КОТИК, А.Г. КАЛМЫКОВА

(Актюбинский государственный университет им.К.Жубанова, Ақтөбе, Қазақстан)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ОГРАНИЧЕНИИ ВОДОПРИТОКОВ В НЕФТЯНЫХ СКВАЖИНАХ

Аннотация

Дано описание восстановление герметичности заколонного пространства скважин при их капитальном ремонте с использованием новых герметизирующих гелеобразующих составов, дано теоретическое обоснование требований к свойствам и составу гелеобразующих составов на основании исследований возможности получения упрочняющего гелеобразующего состава из алюмосиликатсодержащих шлаков (отходов металлургических производств).

Ключевые слова: свойства, состав, гель, нефтяные скважины.

Кілт сөздер: касиеттер, құрам, гель, мұнай ұңғылары.

Keywords: properties, structure, gel, oil wells.

Успешное решение задачи по обеспечению добычи углеводородного сырья связано с необходимостью повышения эффективного использования фонда скважин и реализации методов увеличения нефтеотдачи, оказывающих минимальные переменные нагрузки (механические и гидравлические) на крепь скважин.

Потеря герметичности зацементированного заколонного пространства приводит к межколонным давлениям, преждевременному обводнению добываемой нефти или перетоку жидкости, закачиваемой в пласты для поддержания пластового давления, в пресноводные или неэксплуатируемые горизонты, что значительно осложняет и удорожает процесс эксплуатации месторождений. Восстановление герметичности крепи скважин часто связано с повторным цементированием и водоизоляцией, и поэтому данные виды работ занимают значительную долю в общем объеме ремонтно-восстановительных работ.

По проблеме восстановления герметичности заколонного пространства скважины выполнено много теоретических и промысловых исследований, в результате которых предложены и успешно применяются методы повторного цементирования, исправления некачественного цементного кольца, а также различные тампонажные материалы для их осуществления. Несмотря на несомненные достижения, ныне существующие пути решения рассматриваемой проблемы не полностью удовлетворяют требованиям ремонтно - восстановительных работ.

В последние годы одним из наиболее перспективных направлений при ограничении водопритоков в нефтяных скважинах стало использование гелеобразующих композиций, обладающих целым рядом преимуществ перед традиционными тампонирующими материалами. Мы полагаем, что достоинства гелеобразующих водоизолирующих композиций возможно использовать для восстановления герметичности заколонного пространства, в том числе герметичности цементного кольца. Следовательно, актуальной является разработка герметизирующих гелеобразующих составов, обладающих высокой проникающей способностью в негерметичное заколонное пространство с образованием надежного изоляционного барьера. Исходными реагентами для герметизирующих композиций могут являться как органические, так и неорганические соединения. Их выбор определяется технологической и экономической эффективностью.

В общем случае причины негерметичности заколонного пространства можно разделить на первичные, связанные с некачественным креплением скважины, и вторичные, связанные с технологическими операциями в скважине при их эксплуатации и ремонте (гидравлические и термические воздействия, куммулятивная перфорация, соляно-кислотная обработка, гидроразрыв пласта, глушение, закачка технологических жидкостей, установка цементных мостов с последующим разбуриванием, ловильные работы, спуск и подъем НКТ, коррозионное разрушение цементного камня и др.). Все это приводит к ослаблению связи цементного камня с ограничивающими поверхностями и в определенных случаях к образованию зазора.

При существующей технологии цементирования и применяемых тампонажных материалах можно даже говорить о некоторой неизбежности образования каналов между цементным камнем и обсадными трубами или цементным камнем и горными породами и последующей миграции флюидов по ним.

В зависимости от величины приемистости, расстояния между интервалом перфорации и источником перетока, направления перетока и величины планируемой депрессии на продуктивный пласт, восстановление герметичности заколонного пространства может проводиться закачкой изоляционных составов через существующий интервал перфорации продуктивного пласта или через специальные отверстия, реже - через нарушение (дефект) эксплуатационной колонны.

К настоящему времени разработано множество изоляционных составов для восстановления герметичности заколонного пространства скважины, анализ и результаты применения которых показали, что большинство из них имеют определенный набор необходимых и важных свойств, однако составы, обладающие комплексом необходимых качеств, практически отсутствуют.

Основными недостатками большинства тампонирующих материалов являются их низкая проникающая способность, токсичность, высокая стоимость, низкая седиментационная устойчивость, взрыво- и пожароопасность, большая чувствительность к окружающей температуре и колебаниям в соотношениях компонентов, свойства которых при хранении меняются.

Для обеспечения необходимых условий эксплуатации скважины требуется разработка более эффективных герметизирующих составов, позволяющих качественно восстановить герметичность заколонного пространства.

Как правило, надежное восстановление герметичности заколонного пространства обеспечивают составы, глубоко проникающие в негерметичность крепи скважины и обладающие максимальным значением прочности после гелеобразования, и, следовательно, высоким сопротивлением давлению гидропрорыва. Причем гелеобразующие составы для максимально глубокого проникновения в зону негерметичности на стадии закачки должны иметь минимальную (близкую к воде) вязкость.

Для обоснования необходимой вязкости гелеобразующих составов и их прочности после образования геля были проведены оценочные расчеты. При этом рассчитывался перепад давления при закачке композиции вязкостью 1,2 - 2,5 мПа·с, расходом $0,03 \cdot 10^{-6}$ м³/с, через образец с поперечным сечением $0,615 \cdot 10^{-3}$ м², длиной 1 м и коэффициентом проницаемости 0,05 - 0,5 мкм². На основе полученных результатов был вычислен градиент давления прорыва воды (гидропрорыва) через образец, насыщенный гелеобразующей композицией, при прочности геля 10 - 30 Па. Расчеты показали, что гелеобразующие составы на неорганической основе способны проникать в проницаемые зоны на заданную глубину при давлениях закачки от 0,11 до 2,30 МПа. Образовавшийся в проницаемых зонах гель, в зависимости от вязкости, прочности и коэффициента проницаемости породы, препятствует прорыву воды при градиентах давлений от 3 до 27 МПа/м.

Поскольку на контакте цементного камня с обсадной колонной более вероятно образование щелевых каналов, по такой же методике была оценена изолирующая способность гелеобразующих составов для данного вида негерметичности крепи. Показано, что композиция, закачанная в щелевые каналы размером 0,05 - 0,20 мм и перешедшая в гель прочностью 10 - 30 Па, выдерживает градиент давления соответственно 0,1 - 1,2 МПа/м. Полученные значения соответствуют реально существующим перепадам давлений между пластами в добывающих нефтяных скважинах и свидетельствуют о возможности применения герметизирующих гелеобразующих композиций для восстановления герметичности заколонного пространства, нарушенного при проведении работ внутри обсадной колонны.

Анализ литературных публикаций, научно-исследовательских работ и результатов применения тампонирующих растворов при ремонтно-изоляционных работах позволяет обобщить требования к герметизирующим составам, которые сформулированы ниже:

- начальная вязкость не более 2,5 мПа·с;
- сохранение начальной вязкости не менее 4 часов;
- регулируемое время гелеобразования при температурах 20- 200 °С;
- глубина проникновения раствора не менее 2 м;
- прочность после гелеобразования не менее 15 Па;
- гомогенность и отвердевание по всему объему;
- безусадочность и высокие адгезионные свойства;
- выдерживание градиента давления не менее 5 МПа/м;
- сохранение естественной проницаемости нефтенасыщенных пород;
- сохранение окружающей среды;
- низкая коррозионная активность по отношению к цементному камню и обсадным трубам;
- простота, удобство в приготовлении;
- низкая стоимость и недефицитность материалов;
- экологическая безопасность применяемых материалов.

В наибольшей степени указанным требованиям отвечают композиции на основе неорганических отходов промышленности.

Объектом исследования в работе был выбран отход металлургического производства - феррохромовый саморассыпающийся шлак (СРШ). Для примера приведем химический состав саморассыпающегося шлака Актюбинского ферросплавного завода.

Саморассыпающийся шлак представляет собой дисперсный порошок с удельной поверхностью около 200 м²/кг. Он является многотоннажным отходом промышленности, имеющим 4 класс опасности. При этом в результате химической реакции между СРШ и соляной кислотой происходит образование коллоидных частиц кремнезема и гидроксида алюминия.

При относительно низкой концентрации СРШ за счет полимеризации кремневой кислоты в растворе образуется гель, а алюминий присутствует в виде растворимой соли и в гелеобразовании не участвует. Но при повышении концентрации СРШ в растворе происходит коагуляция гидроксида алюминия ввиду его амфотерности, а полимеризация монокремневой кислоты идет более продолжительно и не успевает завершиться из-за быстрого расхода соляной кислоты.

Таким образом, при использовании СРШ и соляной кислоты гелеобразование протекает в три стадии: а) полимеризация мономера с образованием коллоидных частиц; б) рост коллоидных частиц; в) связывание коллоидных частиц сначала в разветвленные цепочки, затем в сетки, распространяющиеся на всю жидкую среду и уплотняющие ее в гель.

Поскольку скорость гелеобразования композиции зависит от удельной поверхности СРШ, были рассмотрены способы ее увеличения. После анализа существующих технологических приемов повышения удельной поверхности дисперсных материалов и применяемых помольно-смесительных агрегатов был сделан вывод о перспективности дезинтеграторной технологии. Основанием для данного заключения являются и результаты работ проф. Каримова Н.Х. и других авторов, показавших, что при дезинтеграторной обработке твердых веществ одновременно с увеличением удельной поверхности обрабатываемых материалов происходит их активация. Все это должно привести не только к повышению растворимости СРШ, но и к значительному повышению прочности получаемого геля, благодаря открытию дополнительных активных связей (центров), участвующих в формировании прочных коллоидных растворов.

Для повышения прочности получаемого геля и регулирования водородного показателя рН в раствор добавлялся оксид кальция. Его введение, повышая водородный показатель композиции, способствует образованию дополнительных межмолекулярных связей и повышает прочность получаемого геля. Такие изменения связаны с образованием “сшитых” через катионы щелочно-земельных металлов термостабильных объемных структурированных гелей.

Основные выводы: установлена возможность получения гелеобразующих составов с необходимыми свойствами на основе дешевых, малотоксичных, неорганических порошкообразных материалов, являющихся отходами металлургической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Саид И.А. Исследование негерметичности цементного кольца// Проблемы нефти и газа: Тез. докл. III конгресса нефтегазопромышленников России.- Уфа: Реактив. 2001. 92-93с.
- 2 Агзамов Ф.А., Саид И.А., Таханов Б., Аль - Самави А.С. Требования к гелеобразующим составам для капитального ремонта скважин // Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири на современном этапе: Тез. докл. науч.-техн. конф. Тюмень: Вектор Бук, 2001.28-29с.
- 3 Агзамов Ф.А., Саид И.А., Таханов Б., Аль-Самави А.С. Обоснование параметров гелеобразующих составов в зависимости от размера изолируемых каналов // Проблемы развития топливно-энергетического комплекса Западной Сибири на современном этапе: Тез. докл. науч.-техн. конф. – Тюмень: Вектор Бук, 2001.- 26-27с.
- 4 Агзамов Ф.А., Саид И.А., Аль-Самави А.С. Гелеобразующие составы для восстановления герметичности заколонного пространства// Проблемы геологии и освоения недр: VI Международного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. М.А. Усова. - Томск: НТЛ, 2002.364-365с.
- 5 Агзамов Ф.А., Каримов Н.Х., Саид И.А., Аль-Самави А.С. Экспериментальная оценка герметизирующей способности гелеобразующих композиций// Минерально-сырьевая база республики Башкортостан: Реальность и перспективы: Науч.-практич. конф. -Уфа, 2002. 28-30с.

REFERENCES

- 1 Said I.A. Issledovanie negermetichnosti cementnogo kol'ca// Problemy nefiti i gaza: Tez. dokl. III kongressa neftegazopromyshlennikov Rossii.- Ufa: Reaktiv. 2001. 92-93с.
- 2 Agzamov F.A., Said I.A., Tahanov B., Al' - Samavi A.S. Trebovanija k geleobrazujushhim sostavam dlja kapital'nogo remonta skvazhin // Problemy razvitija toplivno-jenergeticheskogo kompleksa Zapadnoj Sibiri na sovremennom jetape: Tez. dokl. nauch.-tehn. konf. Tjumen': Vektor Buk, 2001. 28-29с.
- 3 Agzamov F.A., Said I.A., Tahanov B., Al'-Samavi A.S. Obosnovanie parametrov geleobrazujushhiih sostavov v zavisimosti ot razmera izoliruemyh kanalov // Problemy razvitija toplivno-jenergeticheskogo kompleksa Zapadnoj Sibiri na sovremennom jetape: Tez. dokl. nauch.-tehn. konf. – Tjumen': Vektor Buk, 2001. - 26-27с.

4 Agzamov F.A., Said I.A., Al'-Samavi A.S. Geleobrazujushhie sostavy dlja vosstanovlenija germetichnosti zakolonnogo prostranstva// Problemy geologii i osvoenija nedr: VI Mezhdunarodnogo simpoziuma studentov, aspirantov i molodyh uchenyh im. akad. M.A. Usova. - Tomsk: NTL, 2002. 364-365с.

5 Agzamov F.A., Karimov N.H., Said I.A., Al'-Samavi A.S. Jeksperimental'naja ocenka germetizirujushhej sposobnosti geleobrazujushhih kompozicij// Mineral'no-syr'evaja baza respubliki Bashkortostan: Real'nost' i perspektivy: Nauch.-praktich. konf. -Ufa, 2002. 28-30с.

Резюме

Е.П. Котик, А.Г. Калмыкова

(Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе мемлекеттік университеті, Ақтөбе қ.)

МҰНАЙ ҰҢҒЫЛАРЫНДА СУ АҒЫСЫН ШЕКТЕУ ҮШІН ГЕЛТӘРІЗДІ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫ ПАЙДАЛАНУ

Жұмыста толық жөндеу кезінде жаңа герметикалық гелтәрізді құрамды қоспаларды пайдаланып ұңғының колоннадан кейінгі кеңістігін саңылаусыздандыруды қайта қалпына келтіру қарастырылған, алюмосиликатты шлактардан дайындалған мықтылығы жоғары гелтәрізді қоспаны алу әдістемесін зерттеуде оның қасиеті мен құрамына қойылатын талаптар теориялық негізде берілді.

Көлт с здер: қасиеттер, құрам, гел, мұнай ұңғылары.

Summary

E.P.Kotik, A.G.Kalmikova

(The Aktyubinsk state university of K.Zhubanov, Aktyubinsk, Kazakhstan)

THE USE OF GELLING COMPOSITION AT REDUCING WATER STEAMS IN OIL WELLS

The article describes the recovery of containment annulus of wells at their overhaul with new sealing gel-forming compounds, and gives theoretical justification of the requirements to the properties and composition of the gel-forming compositions based on research of opportunities for the getting reinforcing gel-forming composition from slag (smelter) comprising aluminum and silicate.

Keywords: properties, structure, gel, oil wells.

Поступила 27.07.2013 г.

УДК 579.23.274

А.Р.НАСИРОВ

(Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан)

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ КОНДЕНСАТА И НЕФТЕЙ МЕТОДАМИ ЯМР И ЭПР - СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация

ЯМР и ЭПР – спектроскопией с первого образца можно оценить тип залежи (нефть или конденсат). Если методом ЭПР можно установить содержание смолисто-асфальтеновых веществ, то методом ЯМР можно оценить структурно-групповой состав компонентов, слагающих нефть и конденсаты.

Ключевые слова: ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), нефть, смолисто-асфальтеновые вещества, структурно-групповой состав.

Кілт сөздер: ядролық-магниттік резонанс (ЯМР), электрондық-парамагниттік резонанс (ЭПР), мұнай, шайыр-асфальтен заттар, құрылымдық-топтық құрам.

Keywords: properties, structure, gel, neftyanikyuchevy words: nuclear magnetic resonance (NMR), electronic paramagnetic resonance (nuclear magnetic resonance), oil, resinous асфальтеновые substances, structural and group состав.e wells.

В газонефтяной геологии при поисках и оценке месторождений нефти и газа часто встречаются случаи, когда объектами изучения служат сложнопостроенные по характеру насыщения залежи углеводородов. В связи с этим крайне важной задачей является определение в условиях ограниченной информации (пробурены и испытаны первые скважины) типа залежи нефти по характеру ее насыщения жидкими углеводородами (конденсат, нефть, пластовая вода).

В целях повышения достоверной оперативной оценки характера насыщения углеводородами открытых залежей авторами [1] внедрен метод изучения характера насыщения пластов в разрезах поисково-оценочных и разведочных скважин. Основы этого метода, внедренного в практику, заключаются в том, что физико-химические свойства углеводородных флюидов (конденсата, нефти) и пластовой воды хорошо регистрируются такими методами как ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Основное различие газового конденсата и нефти состоит в том, что в газовом конденсате отсутствуют смолисто-асфальтеновые вещества, придающие нефти специфический цвет (вся цветная гамма от светло- до темно-коричневых и черных тонов), т. е. газовый конденсат в чистом виде бесцветен. Другими словами, если проба газового конденсата имеет даже слабо желтый цвет, то налицо некоторое содержание смол и асфальтенов, т. е. присутствие нефти. Этот факт регистрируется наличием или отсутствием сигнала ЭПР от изучаемой пробы. В случае, если сигнал ЭПР от изучаемой пробы отсутствует, а сигнал ЯМР является однокомпонентным, проба относится к газовому конденсату. Если сигнал ЭПР присутствует, а сигнал ЯМР является многокомпонентным, то проба относится к нефти. Метод ЯМР также позволяет определить содержания парафинов и масел в пробе нефти, наличие которых следует из факта установления многокомпонентности сигнала ЯМР (обычно при экспресс-исследовании выделяют 2-3 компоненты в сигнале ЯМР).

Для практического осуществления метода отбирают небольшие пробы пластовых флюидов (10-30 мл), определяют пластовую температуру и измеряют амплитудно-релаксационные характеристики сигналов ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) при пластовой и комнатной температурах и устанавливают наличие или отсутствие сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). По виду амплитудно-релаксационных характеристик сигналов ЯМР и наличию или отсутствию сигналов ЭПР, отличию указанных характеристик проб при пластовой и комнатной температурах судят о характере насыщения пластов.

Метод определения характера насыщения залежей углеводородов опробован для Астраханского газоконденсатонефтяного месторождения и некоторых нефтей казахстанской части Прикаспийской впадины.

В данной работе приводятся экспериментальные результаты использования возможностей ЯМР – спектроскопии в изучении структурно-группового и индивидуального состава нефтей и конденсатов, имеющих большое значение для их рациональной добычи и переработки.

Нефть представляет собой сложную смесь соединений, состоящих, в основном, из углеводородов. Углеводороды нефти представляют собой алканы, циклоалканы (нафтены), арены, а также углеводороды смешанного строения.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), введенный в химическую практику в 1950 году, в настоящее время стал одним из наиболее распространенных и эффективных методов решения химических проблем [2]. Исключительная роль спектроскопии ЯМР в химических исследованиях определяется тем, что она оказывается полезным, а часто незаменимым источником информации на всех стадиях исследования - от изучения состава реакционных смесей до установления строения и динамических характеристик сложных соединений, в том числе углеводородов нефти [3,4].

На основании анализа ЯМР ^1H спектров сырых нефтей можно оценивать структурно-групповой состав компонентов, слагающих нефти и конденсата. Различные функциональные группы протонов в алифатических моно- и полиароматических структурах дают различные линии в областях с четкими границами. На рисунке 1 представлены спектры ядерного магнитного резонанса ЯМР ^1H нефти отложений месторождений Молдабек, скв. 6 и Разночиновское, скв. 21. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре «Bruker-WR200SY».

Регистрацию спектров нефти проводили в растворителе CDCl_3 (5 мас.%). Протоны алканов в ЯМР – спектрах лежат в сильных полях 0,9-1,9 м.д., протоны метильных групп в области 0,9 м.д. Дублет обусловлен расщеплением сигнала на СН-группы. Протоны метиленовых групп – CH_2 – в области 1,25 м.д. ароматические протоны (6,8-7,4 м.д.) на спектрах исследованных нефтей расположены в более слабом магнитном поле, чем резонансные сигналы протонов, находящихся при обычных двойных связях (4,6-6,9 м.д.). Особенностью спектров ЯМР ^1H изученных нефтей является наличие некоторых из них уширенного сигнала со значением химического сдвига 5,38 м.д. соответствующего атомам водорода олефиновых групп.

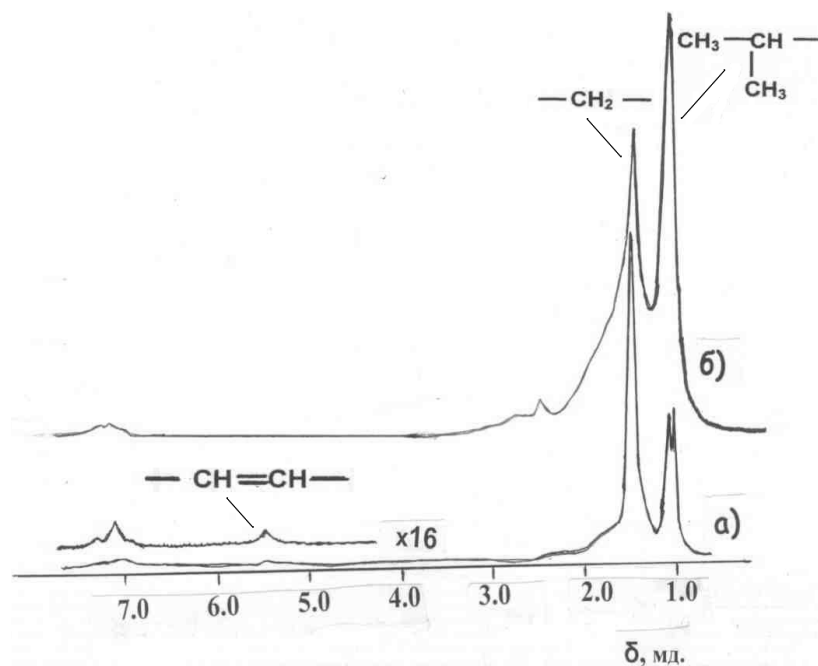


Рисунок 1 – Спектры ЯМР ^1H нефти месторождений Молдабек (а) и Разночиновское (б) (5%-ный раствор нефти в CDCl_3)

ЯМР ^1H - спектры алканов нефти обычно весьма специфичны, но с трудом поддаются интерпретации, поскольку химические сдвиги для различных типов протонов в них невелики.

Вопрос о том, разветвлен алкан или нет может быть решен сравнительно легко при анализе отношения интеграла резонансного сигнала поглощения групп CH_3 при 0.9 м.д. к интегралу сигнала поглощения CH_2 -группы в области 1.25 м.д. (рисунок 1а и 1б).

Сведения по анализу количества алканов разветвленного строения по данным ЯМР протонов для различных нефтей Прикаспийского региона приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициент разветвленности алканов в различных нефтях Прикаспийского региона по данным ЯМР¹ Н

Месторождение, номер скважины.	Коэффициент разветвленности алканов.
Разночиновское, 21	1,4
Молдабек Восточный, 6	0,48
Жанаталап, 46	0,47
Мартыши, 62	0,49
Сазанкурак, 2	0,44
Крыкмылтык, 15	0,52
Кожа, 15	0,38
Кожа, 6	0,51
Кожа, 3	0,43
Ботахан, 68	0,34

Как видно, из данных таблицы 1, нефти Разночиновского месторождения больше содержат углеводородов разветвленного строения, чем другие нефти. Углеводородный состав, а также значительный вклад алканов разветвленного строения также подтверждаются данными исследований этой нефти методом инфракрасной спектроскопии.

При разведке газоконденсатных месторождений с нефтяной оторочкой (подушкой) важно как можно раньше определить, содержит ли залежь (месторождение) только газоконденсат или газоконденсат и нефть.

Для этой цели использован предлагаемый экспресс-метод неструктивного анализа, который позволяет путем отбора и исследования небольших проб пластовых углеводородов методом ЭПР определить характер насыщения залежи (месторождения), то есть наличие в них конденсата или нефти. Пример использования этого экспресс-метода для определения типа залежи приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые газоконденсатные пласты

№-проб.	Месторождение, скважина, интервал отбора проб, м	Наличие сигнала ЭПР
1	Новобогатинское, скв. 7, интервал 2300-2314	Нет сигнала (конденсат)
2	Макад Восточный, скв. 7, интервал 1272-1278	Нет сигнала (конденсат)
3	Макад Восточный, скв. 4, интервал 802-805	Нет сигнала (конденсат)
4	Астраханское, скв. 1, интервал 4600	Нет сигнала (конденсат)

Как видно из этих данных, в отличие от нефти газоконденсатные залежи не содержат как свободных радикалов, так и четырехвалентного ванадия [5].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Насиров Р., Тавризов В. Е. Метод определения характера насыщения пластов в процессе поисков и оценке месторождений нефти и газа // Химический журнал Казахстана, 2004, №1, С. 178-182.
- 2 Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – Москва. – 1992. – 403 С.
- 3 Tavrizov V. E., Zhuldiyev M., Shambilova G.K., Nasirov Aizat R. Using EPR, NMR, X-RAY fluorescence analysis, x-ray phase analysis, thermal analysis, infra-red and ultraviolet spectroscopy for oil and gas exploration and production.//Abstract Book of EUROMAR (Magnetic Resonance for the Future)- York, England. 2006. P. 130
- 4 Кашаев Р. С. Научные основы структурно-динамического экспресс-анализа методом ЯМР нефтяных и угольных дисперсных систем: автореф. докт. дисс. – Москва. – 2001.
- 5 Насиров Р. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.:Недра.1993. 128 с.

REFERENCES

- 1 Nasirov R., Tavrizov V. E. Metod opredelenija haraktera nasyshhenija plastov v processe poiskov i ocenke mestorozhdenij nefti i gaza // Himicheskij zhurnal Kazahstana, 2004, №1, S. 178-182.
- 2 Deroum Je. Sovremennye metody JaMR dlja himicheskikh issledovanij. – Moskva. – 1992. – 403 S.

3 Tavrizov V. E., Zhuldiyev M., Shambilova G.K., Nasirov Aizat R. Using EPR, NMR, X-RAY fluorescence analysis, x-ray phase analysis, thermal analysis, infra-red and ultraviolet spectroscopy for oil and gas exploration and production.//Abstract Book of EUROMAR (Magnetic Resonance for the Future)- York, England. 2006. R. 130

4 Kashaev R. S. Nauchnye osnovy strukturno-dinamicheskogo jekspress-analiza metodom ЯМР нефтяных и угольных дисперсных систем: автореф. докт. дисс. – Москва. – 2001.

5 Nasirov R. Paramagnetizm neftej i porod Prikaspija. M.:Nedra.1993. 128 s.

Резюме

A.P. Nasirov

(Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан)

ЯМР ЖӘНЕ ЭПР –СПЕКТРОСКОПИЯЛАРЫ КӨМЕГІМЕН МҰНАЙ МЕН КОНДЕНСАТТЫ ЭКСПРЕСТІ ТАЛДАУ

ЯМР және ЭПР-спектроскопия көмегімен бұрғылау ұңғысынан алынған бірінші үлгіден мұнай не газ конденсат екенін айыруға болады. Егер ЭПР құралымен тиімді өңдеу тұрғысынан алғанда, асфальтен мен шайыр мөлшерінің қанша екенін анықтауға болса, ал ЯМР-спектроскопиясы көмегімен мұнай конденсаттың құрылымдық-топтық құрамын анықтауға болады.

Кілт сөздер: ядролық-магниттік резонанс (ЯМР), электрондық-парамагниттік резонанс (ЭПР), мұнай, шайыр-асфальтен заттар, құрылымдық-топтық құрам.

Summary

A.R. Nasirov

EXPRESS-ANALYSIS OF RUNBACK AND OILS BY METHODS YMR AND EPR-SPECTROSCOPIES

YMR and EPR - from the first standard it is possible spectroscopy to estimate the type of bed(oil or runback). If it is possible to set maintenance of resinous-pyrobitumen substances the method of EPR, then by a method YMR it is possible to estimate struktur-group composition of components, composing oil and runbacks.

Keywords: properties, structure, gel, нефтяныкlyuchevy words: nuclear magnetic resonance (NMR), electronic paramagnetic resonance (nuclear magnetic resonance), oil, resinous асфальтеновые substances, structural and group состав.e wells.

Поступила 10.06.2013 г.

УДК 731.35

Л. ҚАЙРУЛЛИНА, Р. НАСИРОВ

(Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті)

КАСПИЙ МАҢЫ АЙМАҒЫНДАҒЫ ТІРШЛІК ҮШІН МҰНАЙДАҒЫ ВАНАДИЙДІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАЙЫ

Аннотация

Қазіргі заманғы физикалық-химиялық тәсілдерді қолдана отырып, Каспий теңізінің қазақстандық аймағындағы атмосфера, суда және топырақта улы мұнай қосындыларының бар екендігін анықтау және ретроспектроскопиялық талдаманы жүзеге асыру қажет. Тек осындай жағдайда ғана табиғат қорғау шараларын ұсыну үшін толық ақпарат ала аламыз.

Кілт сөздер: ванадий, экология, мұнай, мазут, резонанс.

Ключевые слова: ванадий, экология, нефть, мазут, резонанс.

Keywords: vanadium, ecology, oil, fuel oil, resonance.

Каспий маңы мұнайларындағы химиялық элементтердің ішінде d-металдар V, Mn, Fe, Ni көбірек кездеседі. Олардың арасында ванадий 0,03-тен 400г/т аралыққа дейін өзгереді, ал одан кейінгі металдардың мөлшерлері 1-кестеде келтірілген [1].

Өткен ғасырдың 70-жылдарының аяғында игеріле бастаған Бозашы түбегіндегі мұнайларда электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) және химиялық әдістермен жүргізілген зерттеулер (Р.Насиров, 1977) [2] ванадий металының өндірістік мөлшері барын анықтады. Кейінірек бұл мұнайларда периодтық жүйедегі көптеген d металдардың мөлшерлері анықталып (1-кесте), олардың кейбіреулерін осы мұнайлардан алу тиімді екені дәлелденді .

1-кесте – Батыс Қазақстанның шикі мұнайларындағы күкірт пен металдардың мөлшері (грамм есебімен бір тонна мұнайға шаққанда)

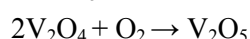
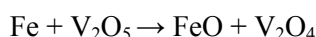
S, %	d-металдар														s,p металдар				
	V	Ni	Mn	Fe	Zn	Ti	Cu	Co	Cd	Cr	Ag	Pd	Pt	Mo	Pb	Sr	Be	Mg	Sn
0,1	0,05	2	0,7	9	1,2	10	3	0,1	0,02	0,17	0,02	0,02	0,02	0,06	0,01	0,3	0,005	0,8	0,1
2,5	383	90	30	80	40	70	20	5	0,07	0,42	-	0,03	0,03	0,32	2,80	7	0,06	38	0,4

Ескерту: бөлшек алымында элементтердің мұнай құрамындағы аз мөлшері, ал бөлімінде тиісінше олардың ең көп мөлшерлері келтірілген.

VB топ металдарының ішінде машина жасау ісінде алғашқы қолданылғаны – ванадий. Болат құрамына аздаған мөлшерде (0,2-0,3%) ванадийді қосқан кезде, ол болат құрамындағы сутекті және азотты қосып, оттекті жұлып алады және болаттың пластикалық қасиетін жақсартып, оның механикалық әсерлерге төзімділігін арттырады. Стандарт бойынша, болат құймадағы ванадий Ф әрпімен белгіленеді. Мәселен, түрлі мықты серіппелер жасалынатын болат құйма 60СГХФА 0,6 көміртегін және бір процент мөлшерінде Si, Mn, Cr және V құрайды. Мұндағы А әрпі жақсартылған болатты білдіреді. Мұндай жақсартылған болат құймалардан механикалық күш түсіп тұратын машина бөлшектерін (рессорлары, біліктері) және ұшақ моторлары мен біліктерін жасайды. Бүкіл дүние жүзі бойынша бір жыл ішінде 10 мың тонна мөлшерінде ванадий металы өндіріледі. Ванадий қосылыстары шыны, керамика өндірісінде кеңінен қолданылады. Ванадий тұздары әйнекті көк және көгілдір түске бояса, ал фарфорды және керамиканы алтын түске безендіреді. Мата өндірісі үшін ванадий қосылыстары қара және көк бояулар, катализатор ретінде күкірт қышқылы өндірісінде, мұнай крекингісінде, сірке қышқылын және жасанды каучук алуда, түсті фото және киноплёнкілер дайындауда осы кезеңге дейін өз маңызын жойған жоқ.

Кезінде Менделеев периодтық жүйеге орналастырған 23-нөмерлі элемент және оны швед ғалымы Нильс Сефстрмнің ертедегі скандинавиялықтардың әйел тәңірісі болып саналатын Ванадистің құрметіне ванадий деп атаған металл Бозашы түбегі мұнайларының әрбір тоннасында 0,5 килограммға дейін жететіні осы заманғы физика-химиялық әдістер көмегімен толық дәлелденді.

Айта кетер бір жай: бұл құнды конструкциялық металдың мұнай құрамында едәуір мөлшерде болуы мұнайды айыру процесіне және одан шығатын өнімдер сапасына өте жағымсыз әсерін тигізеді. Құрамында ванадий металы белгілі мөлшерден асқан (0,0004%) мұнай өнімдері (мазут, керосин) жанған кезде, жылу электр станцияларындағы қазанның сыртқы бетінде, ұшақтардың газтурбиналық двигательдерінің жану камерасында аса зиянды ванадий коррозиясы орын алады. Бұл процесс мұнай өнімінің жануы кезінде V₂O₅ түзіліп, оның V (IV) дейін тотықсыздануымен сипатталады:



Құрамында ванадийі бар мұнайлардан алынған мазуттың жануы кезінде ванадийдің улы тотықтары түзіліп, ауаны бүлдіріп, қоршаған ортаға үлкен экологиялық зардап келтіреді. Батыс Қазақстан мұнайларынан алынған мазуттың жануы кезінде жылына 6 мың тонна мөлшерінде ванадийдің бес тотығы түзіліп, оның 50 пайызы түтінді газдармен бірге ауаға таралады. Ванадий

тотықтарының, ванадаттардың және оның хлоридтерінің аэрозолдары өте күшті аллергиялық реакцияларды: тыныс демікпесі қозуын, бронхопазымды, мұрыннан қан кетіретін ауыр ринитті туғызады.

Батыс Қазақстанда құрамында ванадийі өте көп мұнайлардың жеткілікті қоры болуына қарамастан, осы құнды металды шикізат ретінде мұнайлардан бөліп алудың өндірісі әлі күнге дейін ұйымдастырылмаған.

Жақын жылдарда еліміздің мұнай айыру зауыттарында және ірі жылу орталықтарында бұл металды бөліп алу мәселесі өз шешімін табуға тиіс.

Атырау қаласының тұрғындары үшін ұзақ уақыт бойына Атырау мұнай өңдеу зауытының (АМӨЗ) мұнай-газ қызметі экологиялық қауіп төндіріп келеді. Егер олардың 2006 жылы мәлімдеген деректеріне сүйенсек, қалдықтар 4546 тонна құрап, 2005 жылмен салыстырғанда атмосфераға тасталған күкірт қостотығының көлемі 385 тоннаға азайған. Алайда бұл зауыт ұзақ уақыт бойына жыл сайын шамамен 3 млн тонна жоғарғы ванадийлі Маңғышлақ мұнайын өңдеп келгенін атап өтуге болады. Біздің деректеріміз бойынша, олар тұтынатын мұнайдағы ванадий құрамы жоғары және 40г/т құрайды. Ал алынған мазуттағы ванадийдің құрамы одан да көп – 70 г/т құрайды.

Бұл жұмыста алғаш рет Атырау жылу өндіру орталығының қазандарына қолданылатын жанармай (мазут) құрамындағы ванадий металы мөлшерін электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) әдісінің қолданылуы іске асты және тәжірибелік мәліметтер негізінде Батыс Қазақстан мұнайларынан (Маңғышлақ және Мартыши мұнайлары қоспасы) Атырау мұнай өңдеу зауытында (АМӨЗ) алынған мазуттың жануы кезінде жылына қанша мөлшерде ванадийдің бес тотығының түтіндік газдар мен ауаға таралатына есептеулер жүргізілді.

Қазіргі таңда АМӨЗ зауытында 1 жыл ішінде әрбір тоннасы осындай мөлшерде ванадий металын құрайтын 2,3 млн тонна мөлшеріндегі мұнай қоспасы (50% – Маңғышылақ мұнайы, 35% – Мартыши мұнайы, 15% – басқа мұнайлар) тікелей айдауға жіберіліп, одан жанармай (бензин, мазут) және 30 мың тонна мөлшерінде кокс алынды. Алынған мұнай коксы құрамындағы ванадий металы мөлшері 0,030%-дан аспағандықтан, ол алюминий өндірісінде пайдаланылады. Ал бұл мұнай қоспасынан алынған мазут өнімі Атырау жылу орталығында пайдаланылып келеді.

Атырау жылу орталығында (АЖО) қолданылатын мазут құрамындағы ванадий негізінде ауаға жыл ішінде таратылатын (V_2O_5) мөлшерін анықтауды қарастырамыз.

Зерттелген мазут құрамындағы ванадий анықтау ісі, мұнай құрамындағы ванадийді анықтауға ұқсас жүргізілді. Бұнда да эталон үлгі ретінде Ботахан мұнайы алынды (22 г/т). Бірдей жағдайда жазылған мазут және эталон үлгісінің ЭПР спектрлерінің негізінде мазут құрамындағы ванадий төмендегі өрнекпен есептелінеді:

$$C_X^{АЖО} = \frac{C_{эм} l_x}{l_{эм}}$$

мұндағы $C_{эм}$ – эталон үлгідегі ванадий мөлшері, l_x – зерттелетін мазут спектріндегі ванадийдің 4_{II} – желісі амплитудасы, см. Ал, $l_{эм}$ – эталон үлгі спектріндегі ванадийдің 4_{II} – желісі амплитудасы (см).

Екі бірдей жағдайда жазылған спектрді салыстыру нәтижесінде мазуттағы ванадий мөлшері төмендегі мәнге тең болады:

$$C_X^{АЖО} = \frac{22g/m \cdot 5,8}{1,8} = 70,8g/m$$

АЖО – қолданылатын мазут орташа есеппен 70,8 г/т ванадий металын құрады.

Бұл мазут өзінің ванадий мөлшері жағынан төменгі сортты отынға жатады. Бір мезгілде (180 күн) Атырау жылу электр станциясы атмосфераға

$$m_{V_2O_5} = 180 \text{ күн} \cdot V_2O_5 \cdot A$$

$m_{V_2O_5} = 6,2$ т ванадийдің бес тотығын тастайды, мұндағы А – мазуттың күндік нормасы.

Сәрсембеков [3] Бозашы жоғарғы ванадийлі мұнайының 208 тышқанның терілеріне әсері зерттелді. Оның 99 (47,7%) бүйрегіне зақым алды, сөйтіп нефротоксикалық әсер алғанын көрсетті. Таяуда Сәрсембеков пен оның серіктес авторлары [4] сыналған мұнаймен мұнай өнімдерінің нефротоксикалық әсерінің тәуелділігін және сыналған өнімдегі ванадий концентрациясының әсері

бойынша тышқандардың орташа өмір сүру ұзақтығын анықтады. Осы маңызды тәжірибе нәтижесінде авторлар жануарлар бүйрегінің осыншама жиі және өзгеше зақымдалуына мұнай құрамындағы өте жоғарғы мөлшердегі ванадий эсер еткен деген тұжырымға келді. Ванадиймен қатты уланудың алғашқы белгілері тазартылмаған мұнаймен жұмыс істейтін қазандықтарды тазалағанда байқалады. 0,5-1 сағат жұмыс істегеннен кейін тұмау, жасаурау, тамақтың құрғауы, кеуденің ауыруы, 6-24 сағаттан кейін құрғақ жөтел, қатты тыныс алу, шаршау, жабырқау басталады. Өкпе-қолқа жолынан қан кететін жағдай кездеседі. Бұл белгілер жұмысты тоқтатқаннан кейін үш күннен соң әлсірейді. Бір апта ішінде несепті күн сайын талдау нәтижесінде оның құрамынан 0,07-0,4 мг/л концентрациялы ванадийді анықтайды [5].

Ванадий тотығының, ванадаттардың және хлоридтердің аэрозолі өткір аллергиялық эсерді жиі туғызады: қолқа демікпесінің ұстамасы, қолқаның түйілуі, мұрыннан қан кету бірге жүретін жедел риниттер. Жедел қабыну ауруларымен қатар, жануарлар мен адамның созылмалы түрде улануы да кездескен. Сондықтан ванадий қосындысынан болатын қоршаған ортаға аса қауіпті ескере отырып, радиоэкологиялық қорғаудың халықаралық комиссиясы (РҚХК) 1977 жылы экологиялық ахуалы төмен ортадағы адам үшін ванадий балансының мынадай мәнін қабылдады (тәулігіне мг.): Н.Шредер мен оның серіктес авторларының мәліметтеріне сәйкес, тағам және сұйықтықпен бірге 2,0 ластанбаған ауамен 0,0002мг түседі. Сумен ванадийдің тек тәулігіне 0,08-0,12 мг-ы түседі [6].

РҚХК 1977 жылы ересек дені сау адамның сұйық дәреті үшін ванадий мөлшері 0,015 мг/тәулік, ал қою дәретпен 0,075 мг/тәуліктен аспау керектігін жариялады. Бұлардың қатынасы 5:1 болу керек [7]. Бұл қатынастан көретініміз ас қорытудан кейін ванадийдің көпшілік бөлігі қою дәретпен шығады.

Отын ретінде тазартылмаған мұнай өнімдерін (бензин, керосин, мазут) пайдалану экологиялық жайсыздық тудыруы мүмкін, өйткені олардың жану процесінде ванадийдің улы тотығы мен ванадийдің басқа зиянды қосындылары атмосфераға жайылады. Біздің пікірімізше, қатты металданған мұнайдың мазуттарынан металды бөлу керек, ал содан соң оларды энергия көзі ретінде пайдаланған дұрыс болар еді. Каспий жағалауы аймағындағы Атырау және Маңғыстау облыстарының аумағындағы су астында үнемі шамамен 160 ескі ұңғылар болады.

Ғалымдар су бетіндегі мұндай мұнай үлдірі итбалықтар үшін өте қауіпті екенін, су бетіне шығарда олардың көздері қарығатынын анықтады. Соның салдарынан олар қорек таба алмайды, бұл олардың жаппай қырылуына әкелері сөзсіз. Сондай-ақ ғылыми тәжірибелер бір литр суда 15мг мұнайдың болуы теңіз жануарларының тыныс алу жолдары үшін ажалмен тең екенін көрсетті.

Ванадийдің геохимиялық тарихы тірі организммен өте байланысты. Ол көп мөлшерде тек мұнай мен битумдарда ғана кездеспейді, сонымен қатар тас көмірде, сланецте т.б кездеседі. [8] жұмыста ванадийдің бұрынғы Кеңестер Одағының топырағында $5 \cdot 10^{-3}$ тен $2,6 \cdot 10^{-2}\%$ дейін аралықта өзгеретіндігін көрсетті. Өзен суында ванадий 0,001 мг/л болып, ал мұхиттар мен теңіздерде ванадий 0,002-0,03мг/л мөлшеріне жетеді.

Бізде қоршаған орта мен адам экологиясына мұнай мен мұнай өнімдерінің улы қоспаларының жағымсыз эсерлері жөніндегі өз нәтижелеріміздің мәліметтер базасы бар. Мұнай-химия, қоршаған ортаны қорғау және табиғат ресурстарын тиімді пайдалану саласындағы Теңізшевройл мен Аджип ККО және басқа компаниялардың қызмет ету нәтижесінде жасақталған Каспий аймағындағы барлық жинақталған экологиялық проблемаларды түбегейлі шешуді ұсынамыз.

Қазіргі заманғы физикалық-химиялық тәсілдерді қолдана отырып, Каспий теңізінің Қазақстандық аймағындағы атмосфера, суда және топырақта улы мұнай қосындыларының бар екендігін анықтау және ретроспектроскопиялық талдаманы жүзеге асыру қажет. Тек осындай жағдайда ғана табиғат қорғау шараларын ұсыну үшін толық ақпарат ала аламыз.

ӘДЕБИЕТ

1 Насиров Р., Шамаров Ш.С. Муликов Р.Р., Куанышева Г.Т., Вельк О.Д. Микроэлементный состав нефтей Прикаспия и его экологическое значение // НТИС (ВНИИОЭНГ). Сер. Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1996. – №9. – С.23.

2 Насиров Р., Солодовников С.П., Нысанов Т. Ванадий в нефтях Казахстана // В сб. “Состав, переработка и транспорт. нефтей Казахстана”. – Гурьев, 1977. – С.100.

3 Сарсебеков Е. К. Комплексная оценка бластомогенности и нефротоксичности тяжелых нефтей, нефтебитуминозных пород и их производных: Дисс. доктора мед. наук. – СПб, 1992.

- 4 Алчинбаев М. К., Сарсебеков Е. К., Омарова М. Н. и др. Нефть и уроандрологическая патология. Алматы, 2004 – 182 с.
- 5 Ядовитые вещества в промышленности. – Ленинград: Химия, 1977. – Том 3. – 478 с.
- 6 Schroeder H.A., Frost D.V., Balassa J.J. Essential trace metals in man: selenium // J. Chron. Dis. – 1970. – v. 23. – P. 227-243.
- 7 Рошин А.В. Ванадий и его соединения. – М.: Медицина, 1968. – 184 с.
- 8 Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах // А.П.Виноградов. -2-е изд. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 307 с.

REFERENCES

- 1 Nasirov R., Shamarov Sh.S. Mulikov R.R., Kuanysheva G.T., Vel'k O.D. Mikrojelementnyj sostav neftej Prikaspija i ego jekologicheskoe zhanenie // NTIS (VNIIOJeNG), ser.Geologija, geofizika i razrabotka nefljanyh mestorozhdenij 1996. –и №9 S.23.
- 2 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Nysanov T. Vanadij v neftjakh Kazahstana // V sb. “Sostav, pererabotka i transport neftej Kazahstana”. – Gur'ev, 1977. – S.100.
- 3 Sarsebekov E. K. Kompleksnaja ocenka blastomogenosti i nefrotoksichnosti tjazhelyh neftej, neftebituminoznych porod i ih proizvodnyh: Diss. doktora med. nauk. – SPb, 1992.
- 4 Alchinbaev M. K., Sarsebekov E. K., Omarova M. N. i dr. Neft' i uroandrologicheskaja patologija. – Almaty, 2004 – 182 s.
- 5 Jadovitye veshhestva v promyshlennosti. – Leningrad, Himija, 1977. – Tom 3. – 478 s.
- 6 Schroeder H.A., Frost D.V., Balassa J.J. Essential trace metals in man: selenium // J. Chron. Dis. – 1970. – v. 23. – R. 227-243.
- 7 Roshhin A.V. Vanadij i ego soedinenija. – М.: Medicina, 1968. – 184 s.
- 8 Vinogradov A.P. Geohimija redkih i rassejannyh jelementov v pochvah// A.P.Vinogradov. -2-е изд. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 307 s.

Резюме

Л. Кайруллина, Р. Насиров

(Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова)

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВАНАДИЯ В ПРИКАСПИЙСКОМ РЕГИОНЕ

В этой работе рассматривается экологическое значение нефтяного ванадия. Также было изучено содержание ванадия в мазутах с помощью метода электронного парамагнитного резонанса.

Ключевые слова: ванадий, экология, нефть, мазут, резонанс.

Summary

L. Kairullina, R. Nasirov

(Atyrau state university the name of Kh. Dosmukhamedov)

ECOLOGICAL VALUE OF VANADIUM IN AT KASPI REGION

The ecological value of petroleum vanadium is examined in this work. Maintenance of vanadium was also studied in fuel oils by means of method of electronic paramagnetic resonance.

Keywords: vanadium, ecology, oil, fuel oil, resonance.

Поступила 11.06.2013 г.

УДК 549.25/28:634.0.81:502.75

*А. С. МУСИНА, Н. А. МУХАМЕДИНОВА, Г. А. БАЙТАШЕВА,
М. А. КОПЖАСАРОВА, М. М. МУСИНА, С. М. СОЛОМЕНЦЕВА*

(Казахский государственный женский педагогический университет, г. Алматы)

ВЛИЯНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭКОЛОГИЮ Г. АЛМАТЫ

(Представлена член-корреспондентом НАН РК А.Б.Башовым)

Аннотация

Исследовано накопление тяжелых металлов листьями овощных растений и установлена взаимосвязь уровня загрязненности различных районов города от загруженности их различным видом автотранспорта, являющихся источником поступления токсичных веществ в окружающую среду.

Ключевые слова: токсичные тяжелые металлы, автотранспорт, уровень загрязнения, воздушный бассейн, жидкое топливо, листья овощных растений, листья древесных растений, тетраэтилсвинец.

Кілт сөздер: улы ауыр металдар, автокөлік, ластану денгейі, ауа бассейні, сұйық отын, көкөніс өсімдіктер жапырағы, ағаш өсімдіктердің жапырағы, тетраэтилқорғасын.

Keywords: toxic metals, car, level of contamination, oil-fuel, leaves, air pool, leaves of vegetable plants, leaves of arboreal plants, tetraethyllead.

Введение. Самый крупный город Казахстана – Алматы в 2013 году находится в списке самых грязных городов мира. В рейтинге агентства NYC Partnership Consulting южная столица республики заняла 25-е место, поднявшись на три отметки по сравнению с 2008 годом. Данные получены в результате проведенной экспертизы в первую очередь - оценки уровня загрязненности воздуха, степени пригодности питьевой воды, степени утилизации и переработки отходов, уровня доступности больничных услуг и медицинских принадлежностей и степени присутствия инфекционных болезней. Незадолго до этого журнал Business Week, оценивая те же показатели, отдал Алматы четвертое место в списке самых неблагоприятных мест для проживания в мире, причислив город к зоне повышенного риска.

В сообщении пресс-службы отмечается, что Службой спасения Алматы, специализированной передвижной химико-радиационной лабораторией проводились замеры воздуха в районе ТЭЦ-1. Анализ проб показал превышение норм предельно-допустимых концентраций взвешенных частиц в 1,5 раза, по диоксиду серы - в 2 раза, а концентрации оксида углерода - 1,1 - 3,7 ПДК, диоксида азота - 1,1 - 2,7 ПДК.

По информации акимата, в Алматы осуществляют деятельность в режиме специального природопользования 2223 предприятия, в том числе 15 предприятий I категории, 106 - II категории, 474 - III категории и 1628 - IV категории. Между тем загрязнение атмосферного воздуха Алматы все еще остается его главной проблемой.

В свое время до 1991 года в Алма-Ате работало много фабрик и заводов, но наличие большого числа садов и парков спасало положение. Сейчас же ситуация в Алматы резко изменилась в худшую сторону. Наиболее остро стоит проблема с загрязнением воздуха. Большинство промышленных предприятий не действует, зато город тонет в транспорте, а зелени при этом становится с каждым годом все меньше и меньше. По данным управления дорожной полиции, на 1 декабря 2010 года общее количество автотранспортных средств, зарегистрированных в городе, составило 496 982 единиц, что меньше уровня 2008 года на 11 479 единиц.

В настоящее время в городе насчитывается 525 221 единиц автомобилей, которые выбрасывают колоссальное количество вредных веществ. Из-за загрязнения воздуха люди теряют в среднем девять месяцев своей жизни.

По данным управления статистики Алматы, валовой выброс от стационарных источников на 1 января 2010 года составил 13176 тонн в год вредных веществ, что на 1824 тонн меньше по сравнению с 2009 годом. Также ориентировочно на 19 тыс. тонн уменьшились выбросы вредных веществ от автотранспорта, чему способствовал усиленный контроль за содержанием токсичных металлов, в частности, тетраэтилсвинца в атмосфере. Поскольку свинец имеет способность накапливаться в живых организмах, то, являясь токсичным металлом, он способствует их сильному отравлению [1-4].

Как известно, органические соединения свинца, по сравнению с неорганическими, считаются наиболее опасными. К таким веществам относится тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$, использующийся в качестве антидетонационной присадки. При сгорании 1 л бензина двигателях автотранспорта в атмосферу попадает 200-400 мг Pb, загрязняя практически всю биосферу. Установлено, что 86% свинца попадает в атмосферу от автотранспорта, при этом наблюдается прямо пропорциональная зависимость от их количества.

В данной работе предложен разработанный нами экспресс-метод определения тетраэтилсвинца в ГСМ (бензине, солярке), позволяющий определить содержание тетраэтилсвинца до 0,0123 мг/мл на этапе ввоза ГСМ в город [5,6]. Контроль осуществляется на экологических постах. Наличие тетраэтилсвинца фиксируется индикаторной бумагой, пропи-танной специальным составом и последующей обработкой УФО. Этой информации вполне достаточно для задержки данной партии ГСМ и отправки в Центральную экологическую лабораторию, где в стационарных условиях можно получить точные данные.

Анализ бензинов различных марок показал, что, кроме соединений свинца, в них находятся такие тяжелые металлы, как кадмий, цинк, никель, ртуть.

Если оценивать антропогенный поток в атмосфере относительно запасов рассматриваемых элементов в литосфере, то первым в ряду окажется кадмий, а затем в порядке убывания свинец > мышьяк > цинк > никель > кобальт > селен [2]. В связи с загрязнением атмосферного воздуха промышленными выбросами и выхлопными газами автотранспорта большое значение приобретают зеленые насаждения города, наряду с санитарно-техническими способами очистки внешней среды. Создаются новые условия для появления новых видов растительности, приспособленных к данным условиям [3,4].

Из литературы известно, что листья древесных растений обладают определенными адсорбционными свойствами, благодаря которым улучшается состояние атмосферы мегаполиса. В то же время происходят изменения в листьях древесных растений, связанных с негативным воздействием выхлопных газов, приводящие к их различным заболеваниям.

Наши исследования были начаты с овощных растений, являющихся своего рода индикаторами таких процессов, т.к. они являются более чувствительными на такие воздействия.

Оценку влияния ряда тяжелых металлов на овощные растения проводили на помидорах сорта черри и огурцах сорта корнишоны. Негативное влияние тяжелых металлов на овощные растения было установлено в процессе их роста, после орошения растворами солей свинца, никеля и кадмия. После посадки семян исследуемых образцов в почву и получения хороших рассады помидоров - черри и огурцов - корнишоны на стадии цветения их подвергли воздействию растворами солей тяжелых металлов.

Безусловно, тяжелые металлы, поступая из почвы в растения, неравномерно распределяются в их органах и тканях. Например, часто корневая система содержит больше цинка по сравнению с надземной, причем накапливается цинк лишь в старых листьях [2]. Листовые овощи содержат его больше, чем те, которые образуют плоды и корнеплоды; в корнеплодах моркови количество тяжелых металлов (кроме железа) убывает снизу вверх, а железо равномерно распределяется по всему корнеплоду. Цинк и свинец накапливается в средней части, а медь, марганец, кадмий - в корневой.

Нами для проведения сравнительного анализа были выращены овощные культуры без воздействия тяжелых металлов - фоновые (рисунок 1).



Рисунок 1 – Вид корнишонов и помидоров черри в фоновых условиях

Было установлено, что после полива растворами солей свинца в течение 3 недель, имеющиеся плоды корнишонов на ранней стадии почернели, а листья остались без изменения (рисунок 2).

Что касается влияния кадмия, то за этот период времени на стадии цветения корнишоны погибли, это свидетельствует о том, что кадмий является наиболее сильным токсичным металлом (рисунок 3).



Рисунок 2 – Влияние солей свинца на плоды корнишонов и рост помидоров черри



Рисунок 4 – Влияние солей кадмия на рост корнишонов и помидоров черри

В качестве третьего тяжелого металла были использованы растворы солей никеля. Влияние этого металла можно считать средним между кадмием и свинцом, т.к, как видно из рисунка 4, прослеживается постепенное воздействие никеля на состояние листьев и цветов корнишонов за рассматриваемый период времени, а наиболее сильное - на стебли.



Рисунок 5 – Влияние солей никеля на рост корнишонов и помидоров черри.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о негативном влиянии тяжелых металлов на рост корнишонов и помидоров черри.

Был установлен ряд токсичности влияния тяжелых металлов на овощные растения, обладающие хорошими индикативными свойствами: **Cd > Ni > Pb**.

Существенное влияние на улучшение экологии Алматы окажет массовая высадка деревьев и других насаждений. Вместо этого в городе ежегодно уничтожаются сотни многолетних и здоровых деревьев. Кроме того, в настоящее время в Алматы наблюдается превращение многолетних деревьев в кустарники путем обрезки практически под корень, когда огромное 45-летнее дерево с гигантской кроной, которая дает тень, вырабатывает огромное количество кислорода, является местом гнездования птиц, превращается в двух-, трехметровый обрубок с торчащими на метр ветками, подстриженными в шарообразной форме. Данный "передовой" метод, распространяющийся в мегаполисе, сводит к минимуму пользу от деревьев в городе.

Поэтому в дальнейшем нами предусматривается разработка способов применения растений, накопивших тяжелые металлы, в качестве адсорбентов для очистки воздушного бассейна города Алматы от выхлопных газов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sarsenbaev K., Esnasarov U. Phytoremediation and greening of areas surrounding metallurgy plants in Kazakhstan. - Алма – Ата. 2000. – 205 с.
- 2 Давыдова С.Л., Тагасаов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. Уч. Пос. М. РУДН. 2002 -140 с.
- 3 Оценка воздействия промышленных выбросов на наземную растительность // Труды межгосударственной конференции. Ташкент, 1994. - С. 5, 58, 64.
- 4 Никольская Н.К., Попова З.А., Попов К.И. Региональный экологический мониторинг // Сб.тр. Роль снежного покрова и растительности в охране атмосферного воздуха. Ташкент. 1993.- С. 86.
- 5 Елеусизов М.Х., Скворцов В.В., Мусина А.С. Экология Казахстана: политолого-социологический анализ. Алматы. 2011. - 412с.
- 6 Байтуkenов Т. Бензобяки-2 // Газета «Время». 21.,4.2003. №57(240). - С.8.
- 7 Мусина А.С., Комутбаева Г.А., Козбагарова Г.А., Бухман С.П., Алисултанова З.Т. Капельный способ обнаружения тетраэтилсвинца в бензине. Патент РК №27989 от 02.12.1998.
- 8 Мусина А.С., Бухман С.П., Комутбаева Г.А., Беликова Н.А.. Капельный способ обнаружения тетраэтилсвинца в бензине. Патент РК №27820 от 02.02.1999.

9 *К.А.Искакова, С.М.Сейфуллина, Г.Кекильбаева* Тяжелые металлы в пригородной почве Алматинской области// Мат.межд.научно-практич.конф. «Тяжелые металлы и радионуклеиды в окружающей среде»,Семипалатинск, -2000. - С.191-192.

REFERENCES

- 1 *Sarsenbaev K., Esnasarov U.* Phytoremediation and greening of areas surrounding metallurgy plants in Kazakhstan. - Алма – Ата. 2000. – 205 с.
- 2 *Davydova S.L., Tagasova V.I.* Tiajelye metally kak supertoksikanty XX1veka. Uch.Pos.M. RUDN. 2002 -140 p.
- 3 *Otsenka vozdeystvia promyshlennyh vybrosov na nazemniu rastitelnost* // Trudy mejgosudarstvennoy konferensiy. Tashkent, 1994. - P. 5, 58, 64.
- 4 *Nikolskaya N.K., Popova z Z.A., Popov K.I.* Regionalniy ekologicheski monitoring // Sb.tr. Rol snejnogo pokrova i rastitelnosty v ohrane atmosfernogo vozduha. Tashkent. 1993.- P. 86.
- 5 *Eleusizov M.H., Skvorzov B.B., Mussina A.S.* Ekologiya Kazahstana: politologo-sozialogicheski analiz. Almaty. 2011. – 412p.
- 6 *Baytkenov T.* Benzobiaky-2 // Gazeta «Vremiya». 21.,4.2003. №57(240). - P.8.
- 10 *Mussina A.S., Komutbaeva G.A., Kozbagarova G.A., Buhman S.P., Alisultanova Z.T.* Kapelny sposob obnarujeniya tetraetilsvinza v benzene. Patent RK №27989 ot 02.12.1998.
- 11 *Mussina A.S., Buhman S.P., Komutbaeva G.A., Belikova N.A.* Kapelny sposob obnarujeniya tetraetilsvinza v benzene. Patent RK №27820 ot 02.02.1999.
- 12 *Iskakova K.A., Seyfullina S.M., Kekilbaeva G.* Tiajelye metally v prigorodnoy pochve Almatinskoy oblasti// Мат.межд.научно-прак.конф. «Тяжелье метальы I радионуклеиды v окружаишеy среде»,Семипалатинск, -2000. - P.191-192.

Резюме

*А.С.Мусина, Н.А. Мұхамединова, Г.А. Байташева,
М.А. Көпжасарова, М.М.Мусина, С.М.Соломенцева*

(Қазақ мемлекеттік қыздар университеті, Алматы қ.)

АЛМАТЫ ҚАЛАСЫНЫҢ ЭКОЛОГИЯСЫНА УЛЫ МЕТАЛДАРДЫҢ ӘСЕРІ

Көкөніс өсімдіктері жапырақтарының ауыр металдарды жинақтауы зерттелді және әртүрлі қала аймақтарының ластану деңгейінің ара қатынасы олардың түрлі автокөліктердің көбеюімен байланыстылығы анықталды. Олар қоршаған ортаны улы заттармен лақтаушылардың бірі болып табылады.

Кілтгі сөздер: улы ауыр металдар, автокөлік, ластану деңгейі, сұйық отын, ауа бассейні, көкөніс өсімдіктер жапырағы, ағаш өсімдіктердің жапырағы, тетраэтилқорғасын.

Summary

*A.S. Musina, N.A. Mukhamedinova, G.A. Baytashev,
M.A. Kopzhasarova, M.M. Musina, S.M. Solomentsev*

(Kazakh state woman pedagogical university, Almaty)

IMPACT OF TOXIC METALS IN ECOLOGY OF ALMATY CITY

The accumulation of heavy metals in vegetable plant leaves was investigated and the interrelation of the level of contamination of various parts of the city on the workload of different kind of vehicles there has been deduced, which are source of toxic substances into the environment.

Keywords: toxic metals, car, level of contamination, oil-fuel, leaves, air pool, leaves of vegetable plants, leaves of arboreal plants, tetraethyllead.

Поступила 12.07.2013 г.

Э.Е. МҰСАЕВА, Б.М. ҚҰДАЙБЕРГЕНОВА,
Ш.Н. ЖҰМАҒАЛИЕВА, М.Қ. БЕЙСЕБЕКОВ, Ж.Ә. ӘБІЛОВ

(Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы)

ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ ЖӘНЕ ОНЫҢ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ КРИОГЕЛЬДЕРІНІҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ*

Аннотация

Бұл жұмыс поливинил спирті (ПВС) және оның карбоксиметилцеллюлозаның натрий тұзымен (NaКМЦ) композициялық криогельдерін алуға арналған. Олардың морфологиялық құрылысы және ісіну қабілетіне әртүрлі факторлардың әсері зерттелді.

Кілт сөздер: иммобилизация, композиция, полимер, криогель.

Ключевые слова: иммобилизация, композиция, полимер, криогель.

Keywords: the immobilization, a composition, polymer, cryogel.

Қазіргі кезде өздігінен құрылым түзгіш полимерлер негізіндегі криогельдер көптеп зерттеліп, қолданыстағы материалдардың бірі болып отыр [1]. Олардың ішінде криогельдердің қолданылу аймағы кеңейуде. Олар биотехнология, медицина, тамақ өнеркәсібімен қатар технологиялық процестерде, мұнай тасымалдауда қолданылады [1]. Криогельдердің ерекшелігі – материалдың тұрақтылығы, механикалық беріктігі және дамыған макрокеуекті құрылымы болып табылады. Криогель алуда ең көп қолданылатын полимер поливинил спирті (ПВС). Оның себебі, өздігінен құрылым түзу қабілеті және биоүйлесімділігі. ПВС-тің сулы ерітіндісі қатырып-қайта еріткеннен кейін қайтымды деформацияға ие, иілгіш полимерлік орган болып қалыптасады. Олардың термиялық және механикалық қасиеттері бастапқы ерітіндідегі компоненттерге және олардың концентрациясына, полимердің молекулалық массасына, криогенді өңдеу әдісіне тікелей байланысты болады [3].

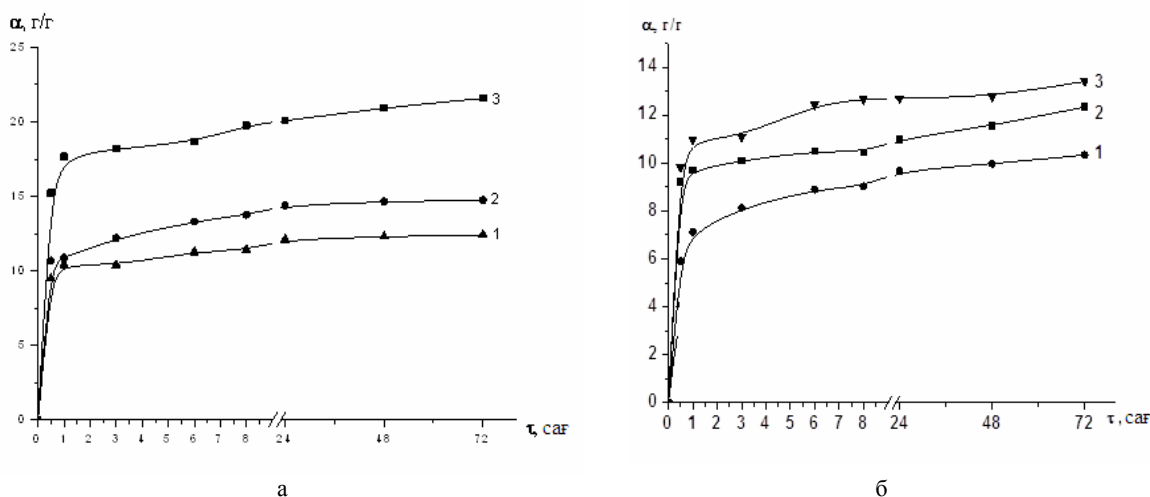
Криогель дегеніміз төмен температурада өздігінен түзілетін макрокеуекті гелдер. Криогельдер сорбент ретінде, сонымен қатар медицина саласында кеңінен қолданылуда. Айталық, поливинил спиртінің гидрогелі қазіргі уақытта белгілі полимерлік гелдердің бірі, оның биологиялық үйлесімділігі жоғары болғандықтан медицинада көп қолданады, мысалы имплантаттар [4], жасанды мүшелер [5], жанаспалы линзалар [6], препаратты тасымалдаушы суда ыдырайтын бейионогенді құрылымды полимер [7] ретінде. Осындай ерекше қасиеттеріне байланысты, сонымен қатар биологиялық тұрақтылығына және оң (70°C дейін) температуралардың кең диапазонында тұрақты реологиялық қасиетіне байланысты ПВС криогелі үлкен қызығушылық тудыруда [8].

Сол себепті, бұл жұмыста ПВС және ПВС-NaКМЦ негізінде криогельдер алынып, олардың ісінгіштік, өткізгіштік және морфологиялық қасиеттері зерттелді.

Жұмыста өздігінен құрылым түзгіш полимерлер – поливинил спирті (ПВС) $[-CH_2-CH(OH)-]_n$ және натрий карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ) $(C_6H_7O_2(OH)_3-x(OCH_2COONa)_x)_n$ қолданылды. ПВС негізіндегі криогельдер былай алынды: құрғақ полимердің есептелген мөлшеріне дистилденген су қосылып, 343-353K температурада біртекті масса түзілгенше араластырылды. Біртекті масса түзілгеннен кейін қыздыруды тоқтатып -20°C температурада 1 тәулікке қойылды, сосын қатқан массаны бөлме температурасында 1 тәулік ұстап, жібітіп (5 сағат), тұрақты массаға келгенше кептірілді. Композициялық криогельдер де осы әдіспен алынды. Криогельдің ісіну дәрежесі тепе-теңдік ісіну әдісімен ісінген және құрғақ криогельдің массаларының қатынастары бойынша есептелді. Өткізгіштік қасиеттері криогельдердің мыс тұзының ерітіндісін өткізу қабілеті арқылы анықталды. Криогельдердің морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) INCA ENERGY және атомдық күштік микроскоп (АСМ) Ntegra THERMA көмегімен анықталды.

* Жұмыс ҚР БҒМ “Дәрілік заттарды иммобилизациялауға арналған полимерлік криогельдерді жасау” гранты қолдауымен орындалды.

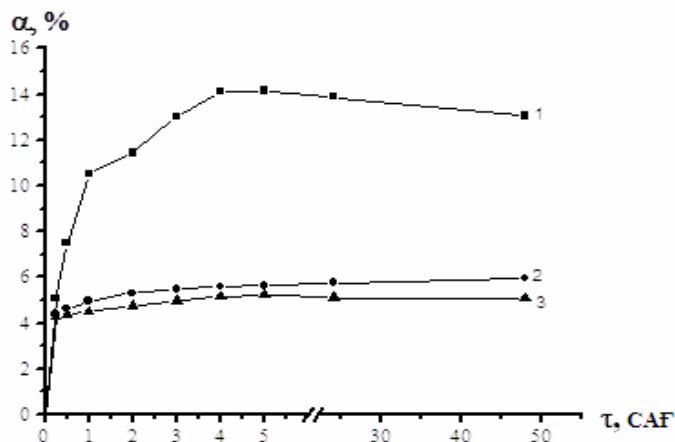
Полимерлік криогельдер ретінде ПВС (10%, 15%, 20%) және ПВС-НаКМЦ мынадай қатынаста алынды: ПВС-НаКМЦ-(2:1), (1:1), (1:2). ПВС криогельдерінің ісіну қабілеттілігін зерттеу нәтижелері бойынша (1, 2-суреттер) байқалатын заңдылық, полимер мөлшерінің артуы ісінгіштіктің жоғарылауына әкеледі. Мұның себебі, ПВС мөлшері артқан сайын құрылым түзу қабілетінің артуымен және осыған байланысты дамыған кеуекті құрылымды жүйенің түзілуі деп ойлауға болады. Яғни, кеуектіктің артуы суды сіңіру қабілетін күшейтетін тәрізді.



$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{крио}} = 24$ сағ.

[ПВС] = 10% (1); 15% (2); 20% (3)

1-сурет. ПВС криогельдерінің суда (а) және физиологиялық ерітіндіде (б) ісіну кинетикасы



$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{крио}} = 24$ сағ.

1 – 15 % NaКМЦ, 2 – 15% ПВС-НаКМЦ, 3 – 15% ПВС

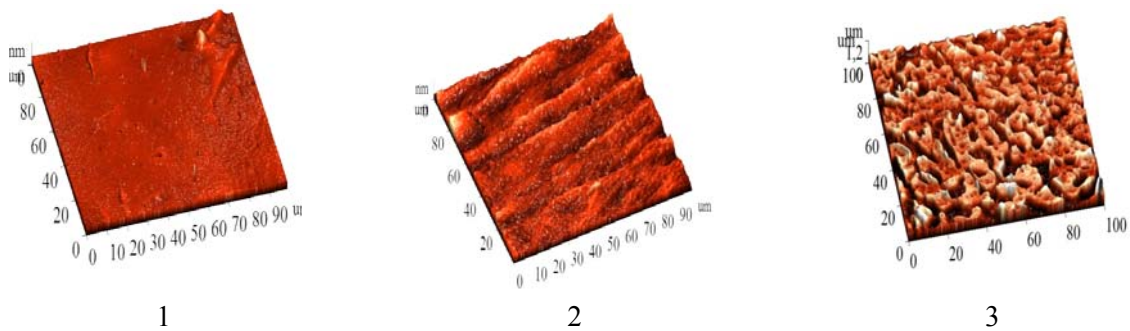
2 сурет – Криогельдердің ісіну кинетикасы

Физиологиялық ерітіндіде (0,86% NaCl ерітіндісі) де осыған ұқсас заңдылық байқалады. Байқалатын айырмашылық, физиологиялық ерітіндіде ісіну қабілетінің төмендігі. Бұл құбылыс кіші молекулалы электролит әсерінен еріткіштің термодинамикалық сапасының төмендеуімен түсіндіріледі. Кіші молекулалық электролиттердің қосылуы еріткіштің термодинамикалық сапасын нашарлатады.

Зерттеулер бойынша ПВС-НаКМЦ криокомпозицияларының судағы және физиологиялық ерітіндідегі ісінгіштігін салыстырғанда суда жақсы ісінгені байқалады. Ол иондық күшке байланысты және алынған композиттердің полиэлектролиттік табиғатын көрсетеді.

Криогельдердің физикалық гелдерге қарағандағы ерекшеліктерінің бірі оның өзара байланысқан кеуектерінің болуы. Оның себебі ПВС-тің тоңазытылған ерітіндісін жібіткен кезде геометриясы мен өлшемдері әртүрлі ірі кеуектері бар микрокеукеті криогель түзіледі. Бұндағы кеукетүзгіштер – қатқан еріткіш кристалдары. Айтылған кеукет түзгіштердің еруі немесе балқуы криогель массасында қуыстар қалдырады. Осы жағдайда қабырға материалы өзіне тән кеукетілікке ие болады. Бұндай гелдерден түзілген полимерлік фаза макрокеукеті құрылымның жиі торларын қамтиды. Оны криогельдің сұйықтықты өз бойымен өткізуінен көруге болады. Соған дәлел ретінде ПВС негізіндегі криогель бойымен көк түсті мыс сульфаты ерітіндісінің өтуі зерттелді. Ерітіндінің криогель бойымен өтуіне шамамен 15 минуттай уақыт кетті. ПВС- NaKMnO_4 негізінде үш түрлі қатынастарда (2:1, 1:1, 1:2) алынған композициялық криогельдердің де көк түсті мыс сульфаты ерітіндісін өз бойымен өткізуі салыстырып қаралды. Ерітіндінің криогель бойымен өтуі әртүрлі болды, себебі криогель компоненттерінің қатынастарына байланысты деп ойлаймыз. Мысалы, ПВС- NaKMnO_4 (1:1) және (1:2) композициялық криогель бойымен сұйықтық 20-30 минутта өтсе, ал 2:1 қатынасында екі сағатта өткені анықталды. Нәтижелердің мұндай болуы композициялық криогельдерде түзілген кеукетерге байланысты болады. ПВС- NaKMnO_4 (1:1) және (1:2) композициялық криогельдерде кеуектер геометриялық өлшемдері үлкен, ал (2:1) кеуектер тығыз орналасқан деп ойлаймыз.

Криогельдердің морфологиялық құрылысы туралы мағлұмат алу мақсатында атомдық күштік электрондық микроскопия әдісімен зерттеулер жүргізілді (3 сурет).

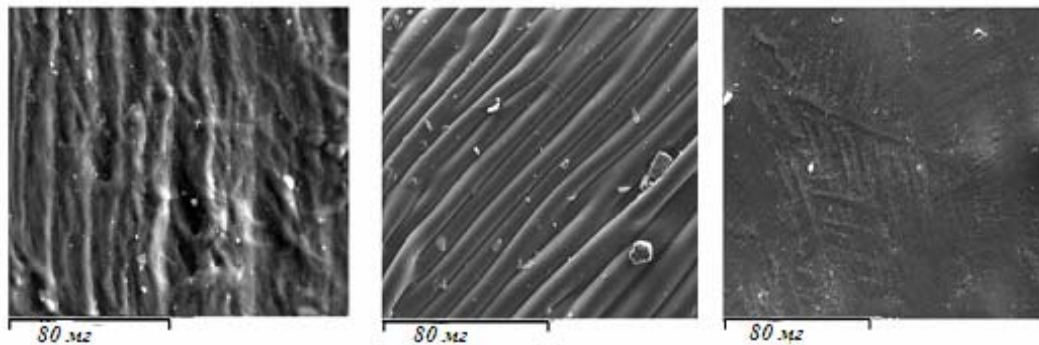


$$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{крио}} = 24 \text{ сағ.}$$

1 – ПВС физикалық гель, 2 – ПВС криогель, 3 – ПВС- NaKMnO_4 криогель

3 сурет – Атомдық күштік микроскоп суреттері

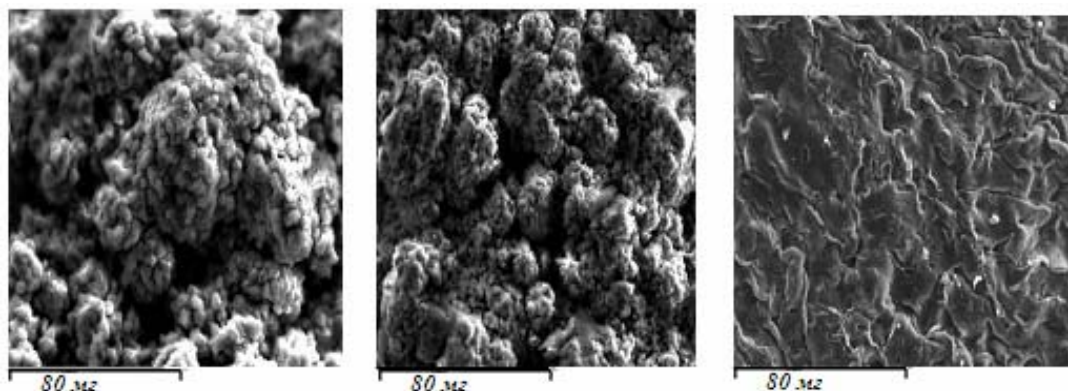
Атомдық күштік микроскоп нәтижелері композициялық криогельдердің құрылымы таза ПВС криогелінен ерекше болатындығын көрсетті. Сонымен қатар физикалық гел мен криогельдердің құрылымдарындағы өзгешеліктерді байқауға мүмкіндік берді.



ПВС 10% ПВС 15% ПВС 20%

$$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}, \tau_{\text{крио}} = 24 \text{ сағ.}$$

4 сурет – ПВС криогелінің сканерлік электрондық-микроскопиялық суреттері



ПВС -NaKMЦ (2:1) NaKMЦ-ПВС (1:1) ПВС -NaKMЦ (1:2)

$t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{крио}} = 24$ сағ.

5 сурет – NaKMЦ-ПВС криогелінің сканерлік электрондық-микроскопиялық суреттері

Криогельдердің морфологиялық құрылысы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. Зерттеу нәтижелері 4, 5-суреттерде келтірілді. Келтірілген мәліметтерден NaKMЦ-ПВС композиттерінің өлшемі шамамен 10-20 μm болатын, біркелкі микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқауға болады.

Қорыта келгенде, ПВС мен ПВС-NaKMЦ негізінде криогельдер алынып, олардың судағы, физиологиялық ерітіндідегі ісінгішігі зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен ПВС-NaKMЦ композиттерінің өлшемі шамамен 10-20 μm болатыны, композиция құрамында ПВС-нің мөлшері жоғарылаған сайын композицияның біркелкі микроқұрылымы қалыптасатыны анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Анциферов В.Н. Бездудный Ф.Ф. Белянчиков Л.Н. Новые материалы под ред. Карабасова; Министерство образования РФ. – М.: МИСИК, 2002. – 736 с.
- 2 Савина И.Н., Лозинский В.И. Композиционные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами, содержащими ионогенные группировки // Коллоидный журнал. -2004. – Т. 66. – № 3. – С. 388-395.
- 3 Лозинский В.И. Криотропные гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – № 67 (7). – С. 641-655.
- 4 Juang, J.H, Bonner, W.S, Ogawa, Y.J, Vacanti, P., Weir, G.C. Outcome of subcutaneous islet transplantation improved by polymer device // Transplantation. – 1996. – Vol. 61. – P. 1557-1561.
- 5 Chen, D.H., Leu, J.C., Huang, T.C. Transport and hydrolysis of urea in a reactor-separator combining an anion exchange membrane and immobilized urease // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1994. – Vol. 61. – №4. – P. 351-357.
- 6 Hyon, S.H., Cha, W.I., Ikada, Y., Kita, M., Ogura, Y., Honda, Y. Poly(vinyl alcohol) hydrogels as soft contact lens material // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. – 1994. – Vol. 5. – P. 397-406.
- 7 Li, J.K., Wang, N., Wu, X.S. Poly (vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery // J. Control. Rel. – 1998. – Vol. 5677. – P. 117-126.
- 8 Холостов А.В., Сенько О.В., Исмаилов А.Д. // Разработка Биосенсора на основе иммобилизованных клеток для обнаружения экотоксикантов в водных средах. – М.: МГУ.

REFERENCES

- 1 Antsiferov, V.N, Bezudny, F.F, Belyanchikov, L.N, Zhane. New materials under red. Karabasova; Ministry of Education of the Republic of Kazakhstan. – M.: Misikov, 2002. – 736.
- 2 Savina, I.N, Lozinski V.I. The composite cryogels of polyvinyl alcohol filled dispersed particles containing ionic groups // Colloid. -2004. – V. 66. – № 3. – S. 388-395.
- 3 V. Lozinski. Cryotropic gelation PVA // Uspeski chemistry. – 1998. – № 67 (7). – S. 641-655.
- 4 Juang, J.H, Bonner, W.S, Ogawa, Y.J, Vacanti, P., Weir, G.C. Outcome of subcutaneous islet transplantation improved by polymer device // Transplantation. – 1996. – Vol. 61. – P. 1557-1561.
- 5 Chen, D.H., Leu, J.C., Huang, T.C. Transport and hydrolysis of urea in a reactor-separator combining an anion exchange membrane and immobilized urease // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1994. – Vol. 61. – №4. – P. 351-357.
- 6 Hyon, S.H., Cha, W.I., Ikada, Y., Kita, M., Ogura, Y., Honda, Y. Poly(vinyl alcohol) hydrogels as soft contact lens material // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. – 1994. – Vol. 5. – P. 397-406.
- 7 Li, J.K., Wang, N., Wu, X.S. Poly (vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery // J. Control. Rel. – 1998. – Vol. 5677. – P. 117-126.
- 8 Kholostov, A.V, Senko O.V, Ismailov, A.D. Development of biosensors based on immobilized cells for the detection of toxicants in aquatic environments. – M.: Moscow State University.

Резюме

Э.Е. Мусаева, Б.М. Кудайбергенова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
КОМПОЗИЦИОННОГО КРИОГЕЛЯ**

Проведено исследование морфологического состава и различных факторов поливинилового спирта и композиционного криогеля.

Кілт сөздер: иммобилизация, композиция, полимер, криогель.

Summary

E.E. Musaeva, B.M. Kudaibergenova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov

**INVESTIGATION OF PROPERTIES OF CRYOGEL POLYVINYL ALCOHOL
AND THEIR COMPOSITIONS**

Cryogels of polyvinyl alcohol (PVA) and compositions with sodium carboxymethylcellulose (NaCMC). Was obtained the morphological structure of cryogels and the impact of various factors on the swelling properties of cryogels. Have been studied.

Keywords: the immobilization, a composition, polymer, cryogel.

Поступила 31.05.2013 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Ерғожин Е.Е., Мұхитдинова Б.А.</i> Редокс-полимерлерін синтездеудің экологиялық тиімді жолдары.....	3
<i>Баешов Ә.Б., Сәрсенбаев Н.Б.</i> Мыс(II) - мыс(I) жүйесін қолдана отырып электрохимиялық әдіспен жылу энергиясынан электр тоғын алу.....	8
<i>Волкова Л.Д., Шадин Н.А., Закарина Н.А.</i> Крекингте ауыр вакуумды газойль реакциясында алюминиймен пилларирленген тағандық монтмориллонит.....	13
<i>Сарбаева М.Т., Баешов Ә.Б., Сарбаева Қ.Т.</i> Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі.....	19
<i>Орынбасар Р.О., Сұлтамұратова З.Б., Зақұмбаева Г.Д., Түктіні Б.</i> Сұйытылған мұнай газдарын тиімді пайдалану.....	24
<i>Балғынова А.М., Котик Е.П., Котик П.Т.</i> Әлібекмола кенорнында мұнай өндірісі жабдықтарының қолданылуы кезінде тоттанудың мүмкін болатын қиындықтарын жүзеге асыратын факторларды талдау.....	27
<i>Котик Е.П., Калмыкова А.Г.</i> Мұнай ұңғыларында су ағысын шектеу үшін гелтәрізді композицияларды пайдалану.....	31
<i>Насиров А.Р.</i> ЯМР және ЭПР-спектроскопиялары көмегімен мұнай мен конденсатты экспресті талдау	36
<i>Қайруллина Л., Насиров Р.</i> Каспий маңы аймағындағы тіршілік үшін мұнайдағы ванадийдің экологиялық жайы.....	39
<i>Мусина А.С., Мұхамединова Н.А., Байташева Г.А., Көпжасарова М.А., Мусина М.М., Соломенцева С.М.</i> Алматы қаласының экологиясына улы метал-дардың әсері.....	44
<i>Мұсаева Э.Е., Құдайбергенова Б.М., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә.</i> Поливинил спирті және оның композициялық криогельдерінің қасиеттерін зерттеу.....	49

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А.</i> Экологически приемлемые пути синтеза редокс- полимеров.....	3
<i>Баешов А.Б., Сарсенбаев Н.Б.</i> Преобразование тепловой энергии в электрическую в системе медь(I), медь(II) электрохимическим методом.....	8
<i>Волкова Л.Д., Шадин Н.А., Закарина Н.А.</i> Пилларированный алюминием таганский монтмориллонит в крекинге утяжеленного вакуумного газойля	13
<i>Сарбаева М.Т., Баешов А.Б., Сарбаева К.Т.</i> Растворение свинцовых электродов в сернокислом растворе при поляризации трехфазным током.....	19
<i>Орынбасар Р.О., Сұлтамуратова З.Б., Закумбаева Г.Д., Туктин Б.</i> Эффективные применения сжиженного нефтяного газа.....	24
<i>Балгынова А.М., Котик Е.П., Котик П.Т.</i> Анализ факторов, обуславливающих возможные осложнения коррозии при эксплуатации нефтепромыслового оборудования на месторождении Алибекмола.....	27
<i>Котик Е.П., Калмыкова А.Г.</i> Использование гелеобразующих композиций при ограничении водопритокков в нефтяных скважинах.....	31
<i>Насиров А.Р.</i> Экспресс-анализ конденсата и нефтей методами ЯМР и ЭПР-спектроскопии.....	36
<i>Кайруллина Л., Насиров Р.</i> Экологическое значение ванадия в Прикаспийском регионе.....	39
<i>Мусина А.С., Мухамединова Н.А., Байташева Г.А., Копжасарова М. А., Мусина М.М., Соломенцева С.М.</i> Влияние токсичных металлов на экологию г.Алматы.....	44
<i>Мусаева Э.Е., Кудайбергенова Б.М., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А.</i> Исследование свойства криогели поливинилового спирта и его композиций.....	49

CONTENTS

<i>Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A.</i> Environmentally acceptable ways of synthesizing redox-polymers.....	3
<i>Bayeshov A.B., Sarsenbaev N.B.</i> Transformation of thermal energy to electric energy in the system copper (I) and copper (II) by electrochemical method.....	8
<i>Volkova L.D., Schadin N.A., Zakarina N.A.</i> Tagan montmorillonite pillared by aluminium in cracking of the weighted vacuum gasoil.....	13
<i>Sarbayeva M.T., Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T.</i> Dissolution of lead electrodes in sulphuric acid solution at polarization by three-phase current.....	19
<i>Orinbasar R.O., Sultamuratova Z.B., Zakumbaeva G.D., Tuktin B.</i> The effective methods of liquid petroleum gases application.....	24
<i>Balginova A.M., Kotik E.P., Kotik P.T.</i> Analysis of the factors causing possible complications of corrosion in using oilfield equipment at alibekmola field.....	27
<i>Kotik E.P., Kalmikova A.G.</i> The use of gelling composition at reducing water steams in oil wells.....	31
<i>Nasirov A.R.</i> Express-analysis of runback and oils by methods YMR and EPR-spectroscopies.....	36
<i>Kairullina L., Nasirov R.</i> Ecological value of vanadium in at Kaspi region.....	39
<i>Mussina A.S., Kopzhasarova M.A., Mussina M.M., Solomenzeva S.M.</i> Impact of toxic metals in ecology of Almaty city.....	44
<i>Musaeva E.E., Kudaibergenova B.M., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A.</i> Investigation of properties of cryogel polyvinyl alcohol and their compositions.....	49

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, **представленные** действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и **представлением** от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (**аннотация** не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, должность, степень, затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; Аннотация на языке статьи, **ключевые слова**. В конце статьи даются резюме на двух языках (русском (казахском), английском, перевод названия статьи, также на 3-х языках данные автора). Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1 *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2 *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

ВНИМАНИЕ!!!

С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностран-ные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «←»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

Структура библиографической ссылки: авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“/”, “-”);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи. Затем следует аннотация, ключевые слова на 3-х языках и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи с переводов на 2 других языка, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Тел. Редакции 272-13-19

Оплата:

ТОО Исследовательский центр НАН РК

Алматинский филиал АО БТА Банк

KZ 44319A010000460573

БИН 060540019019, РНН 600900571703

КБЕ 17, КНП 859, БИК АВКЗКЗКХ

За публикацию в журнале 1. Доклады НАН РК, Вестник НАН РК, Известия НАН РК. Серия _____ 5000 тенге

Сайт НАН РК:<http://akademiyanauk.kz/>

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*

Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 21.08.2013 г.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

3,6 п. л. Тираж 3000. Заказ 4.

Национальная академия наук РК

050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19