

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

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**

5 (407)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2014 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2014 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2014**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

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 академиктері: **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)
academicians 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» 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: 300 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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 3 – 7

**INVESTIGATION OF DEMULSIFICATION
OF OIL-WATER EMULSION OF UZEN DEPOSIT****A. K. Zharmagambetova, K. Bersugurov, H. Zh. Tumabayev,
A. I. Jumekeyeva, A. S. Auyezkhanova**

D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhtan.

E-mails: zhalima@mail.ru, bersugurov@kazrosgas.kz, muhamed_76@mail.ru, jumekeeva@mail.ru, a.assemgul@mail.ru

Key words: demulsifiers, oil-water emulsion, demulsifying ability.

Abstract. Comparative tests on the effectiveness of the components of BASF demulsifiers and currently used Dissolvan 4411 (D4411) in the de-emulsification of the oil-water emulsion of Uzen deposit have been conducted. The process was carried out at 60°C and the 50 ppm demulsifier concentration. It was shown that demulsification process runs at a higher rate and deeper emulsion breaking in the presence of the BASF demulsifiers than with widely used D4411 demulsifier.

УДК 665.622.43

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТСТАИВАНИЯ
ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЕНЬ****A. K. Жармагамбетова, К. С. Берсугуров, Н. Ж. Тумабаев,
А. И. Джумекеева, А. С. Ауезханова**

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: деэмульгаторы, водонефтяная эмульсия, деэмульгирующая способность.

Аннотация. Проведены сравнительные испытания эффективности компонентов деэмульгаторов концерн BASF и используемого в настоящее время деэмульгатора Диссолван 4411 (Д4411) в разрушении водонефтяной эмульсии месторождения Узень при 60°C и концентрации деэмульгаторов 50 ppm. Показано, что при использовании алкоксилированного полиэтиленimina (ПЭИ) и алкоксилированной смолы процессы отстаивания протекают быстрее и с большей глубиной обезвоживания, чем при введении в эмульсию широко применяемого деэмульгатора Д4411.

Многолетняя эксплуатация месторождения Узень, заводнение нефтеносных пластов, образование устойчивых водонефтяных эмульсий значительно осложняют добычу и промышленную подготовку нефти, снижает эффективности работы оборудования. В связи с этим проблема разрушения образующихся эмульсий является актуальной.

Для разрушения стабильных эмульсий, встречающихся при нефтедобыче и нефтепереработке, обычно используются деэмульгаторы, представляющие собой ПАВ различной химической природы [1-6]. Уникальность свойств отдельных месторождений нефти, широкий диапазон их состава и свойств часто диктуют необходимость разработки определенных компонентных составов деэмульгаторов, обладающих полифункциональными свойствами. В связи с этим, существует большое разнообразие высокоэффективных реагентов для нефтедобычи. Однако, при большой потребности Казахстана в них, производство таких сложных органических соединений в Казахстане и странах СНГ отсутствует.

В настоящей работе проведены сопоставительные испытания эффективности компонентов деэмульгаторов фирмы BASF с используемым в настоящее время на месторождении Узень Диссолваном 4411 («Клариант АГ», Швейцария). Исследования осуществлялись по известной методике «Bottle test» на реальных водонефтяных эмульсиях, отобранных с месторождения Узень.

До начала лабораторных испытаний деэмульгаторов определяют содержание воды в эмульсии (обводненность эмульсии) методом центрифугирования. Центрифужную пробирку наполняли на 50% толуолом, затем дополняли эмульсией до 100%-ного уровня. Эмульсию тщательно перемешивали с толуолом с последующим центрифугированием в течение 3 минут при скорости вращения центрифуги 1500 об./мин. Затем определялось количество выделившейся воды и величина эмульсионного слоя. Полученные значения удваивались с учетом вводимого количества толуола. В эту же пробирку добавляют 2–4 капли лабораторного разрушителя эмульсии (единственным реагентом такого рода является реагент F-46, выпускаемый компанией «Бейкер Петролайт»), тщательно перемешивают и повторно центрифугируют. Проведенные испытания показали, что начальная обводненность исследуемой узеньской эмульсии составляет 32%.

На втором этапе («Bottle test») водонефтяная эмульсия разливалась в градуированные бутылки объемом 100 мл и помещались в термостат для поддержания температурного режима, в нашем случае температура 60°C. Далее в течение 120 мин через каждые 15 мин фиксировались показания по количеству отстоявшейся воды. После этого мы визуально оцениваем качественные показатели (качество масла, раздел фаз и качество воды). Затем отбираем «выделенную воду» используя шприц с длинной иглой, затем определяем на центрифуге остаточное содержание воды и неразрушенной эмульсии в нефтяной фазе.

В качестве составляющих использовались алкоксилированные смолы, блок сополимеры оксидов этилена и пропилена (ЭО/ПО) и блок сополимеры ЭО/ПО тетрала, полиэфирполиолы, алкоксилированные ПЭИ.

Условия опыта: Температура – 60°C, длительность опыта – 120 мин, $C_{\text{деэмульгатора}}$ – 50 ppm, что соответствует дозировке, применяемой на месторождении Узень.

На первом этапе эффективность отдельных вышеприведенных деэмульгирующих компонентов сравнивалась с известным деэмульгатором – Диссолваном, представляющим собой окись этилена/пропилена, растворенную в метаноле. Следует отметить, что расслоения эмульсии без введения деэмульгаторов не наблюдалось (рисунок 1, кривая 1).

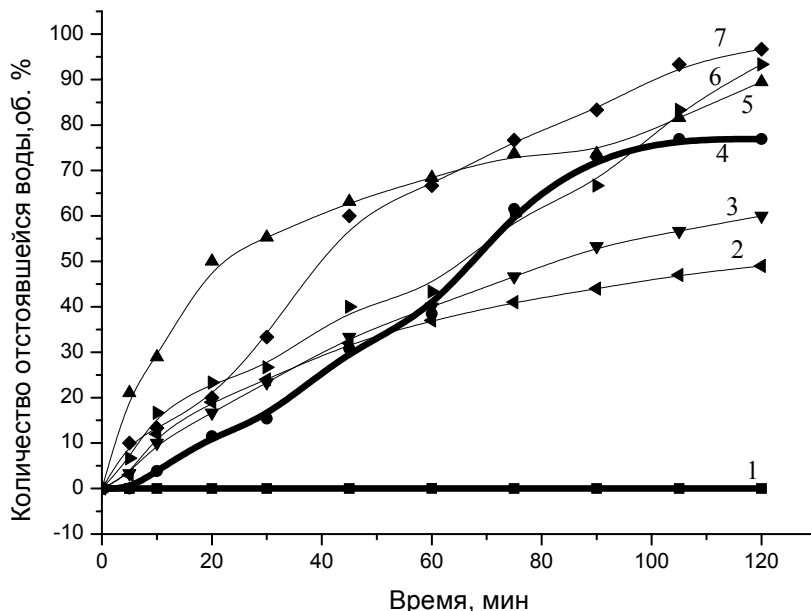


Рисунок 1 – Зависимость количества отстоявшейся воды от времени при разложении водонефтяной эмульсии месторождения Узень при применении различных типов деэмульгаторов:

1 – без деэмульгатора, 2 – блок сополимеры ЭО/ПО тетрала, 3 – блок сополимеры ЭО/ПО, 4 – Диссолван Д-4411, 5 – полиэфирполиолы, 6 – алкоксилированные ПЭИ, 7 – алкоксилированные смолы.

Условия опыта: продолжительность – 120 мин, T – 60°C, $C_{\text{деэмульгаторов}}$ – 50 ppm

Используемый на многих месторождениях Диссолван показывает достаточно высокую эффективность в разложении эмульсии, однако, образцы 5, 6 и 7 обладают лучшей деэмульсирующей способностью (рисунок 1, кривые 5-7). Компонент 7, алкоксилированные смолы, по данным характеристикам фирмы BASF, относится к системам широчайшего спектра действия и применяется в качестве основы сложных композиций.

Алкоксилированные ПЭИ (рисунок 1, кривая 6) часто используются в сочетании с вышеуказанными смолами для разложения эмульсии. Полиэфирполиолы обычно быстро разлагают эмульсии, но недостатком их является сохранение в выделившейся воде относительно большого содержания нефтепродуктов. Количество выделенной воды возрастает при использовании компонентов деэмульгаторов в ряду: блок сополимеры ЭО/ПО тетрала < блок сополимеры ЭО/ПО < Диссолван Д-4411 < полиэфирполиолы < алкоксилированные ПЭИ < алкоксилированные смолы (рисунок 2).

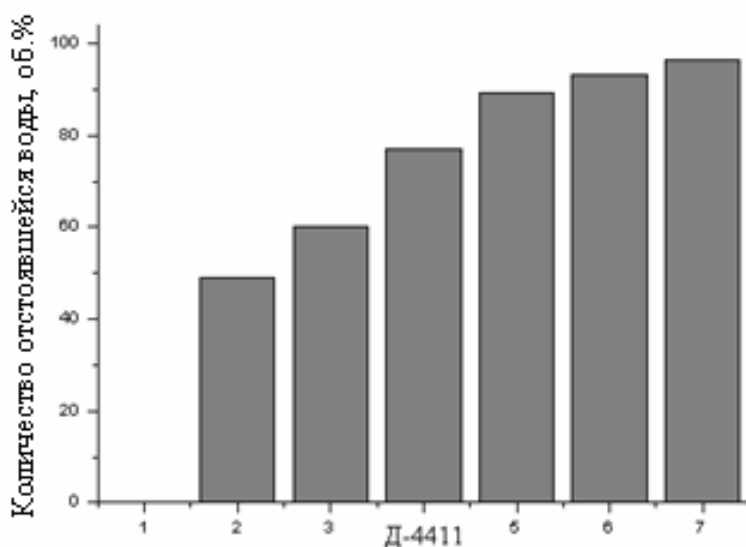


Рисунок 2 – Зависимость количества отстоявшейся воды на природы деэмульгатора:

1 – без деэмульгатора, 2 – блок сополимеры ЭО/ПО тетрала, 3 – блок сополимеры ЭО/ПО, 4 – Диссолван Д-4411, 5 – полиэфирполиолы, 6 – алкоксилированные ПЭИ, 7 – алкоксилированные смолы.
Условия опыта: продолжительность – 120 мин, Т – 60°C, С_{деэмульгаторов} – 50 ppm

Следует отметить, что хотя в присутствии образца №5 количество отстоявшейся воды несколько ниже, чем при добавлении в эмульсию компонентов 6 и 7, скорость процесса расслоения значительно выше (таблица).

Динамика разделения фаз узеньской водонефтяной эмульсии на компонентах деэмульгаторов фирмы BASF в сравнении с Дисслованом Д-4411. Условия опыта: Т – 60°C, С_{деэмульгаторов} – 50 ppm

Компоненты деэмульгаторов	1	2	3	Диссолван Д-4411	5	6	7
Количество отстоявшейся воды к 5 минуте, %	0	3	3	0	22	6	10
Количество отстоявшейся воды к 60 минуте, %	0	37	40	38	68	43	67
Количество отстоявшейся воды к 120 минуте, %	0	49	60	77	89	93	97
Остаточная обводненность, %	32	3,2	4	6,8	2,2	0,6	0,8

Наивысшую скорость разделения проявляет полиэфирполиолы, при введении которого в эмульсию уже на 5 минуте происходит выделение до 22% воды. К этому моменту времени остальные компоненты деэмульгаторов фирмы BASF показали низкую эффективность, а в присутствии Диссолвана процесса отстаивания вообще не наблюдалось (рисунок 2, таблица).

Из литературы известно [7], что полиэфирполиолы обычно способствуют быстрому разложению эмульсии, но недостатком их является сохранение в выделившейся воде относительно большого содержания нефтепродуктов. Такое заключение подтверждается и в случае применения

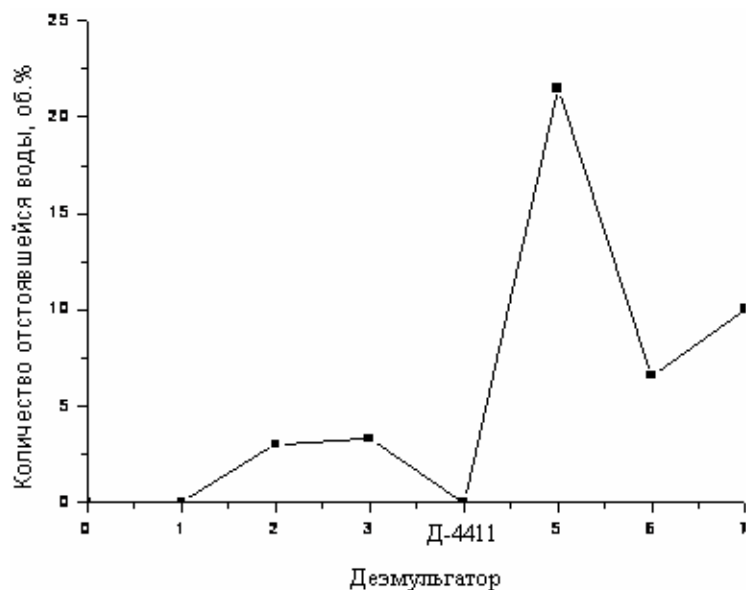


Рисунок 3 - Количество отстоявшейся воды через 5 минут после введения дезэмульгаторов:
 1 – без дезэмульгатора, 2 – блок сополимеры ЭО/ПО тетрала, 3 – блок сополимеры ЭО/ПО, 4 – Диссолван Д-4411,
 5 – полиэфирполиолы, 6 – алкоксилированные ПЭИ, 7 – алкоксилированные смолы.
 Условия опыта: Т – 60°C, С_{дезэмульгаторов} – 50 ppm

исследуемых компонентов. Так, по истечении 60 минут наибольшее расслоение достигается при введении в эмульсию полиэфирполиолы или алкоксилированные смолы (таблица 1). Однако, через 2 часа в присутствии этих компонентов наблюдается наиболее полное обезвоживание эмульсии: процент разделения на них достигает 93 и 97%, соответственно, а остаточная обводненность на них составляет всего 0,6–0,8%, что подтверждает их высокую эффективность в процессе дезэмульгирования водонефтяных эмульсий.

Таким образом, при использовании алкоксилированные ПЭИ и алкоксилированные смолы процессы отстаивания водонефтяной эмульсии месторождения Узень протекают быстрее и с большей глубиной обезвоживания, чем при введении в эмульсию широко применяемого дезэмульгатора Д-4411.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д. и др. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Химия, 1967. – 200 с.
- [2] Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Зорина С., Дмитриева Т.В. Некоторые химические препараты для подготовки нефти к переработке и транспорту // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 12. – С. 38-43.
- [3] Патент РФ № 2278145. Состав для обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсий / Р.А. Басимова, А.А. Галаятдинов, Х.Х. Рахимов, В.Л. Кадников, Г.Н. Мельников.
- [4] Сидоров С.А., Блоцкий В.Л., Додонов В.Ф., Енгулатова В.П. Испытания нефтерастворимых дезэмульгаторов при подготовке нефти к переработке // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 5. – С. 20-21.
- [5] Николаева Н.М., Мавлютова М.З., Сафин А.З. Зависимость эффективности ряда неионогенных ПАВ от типа растворителя и концентрации раствора // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1981. – № 3. – С. 41-42.
- [6] Климова Л.З., Калинина Э.В., Гаевой Е.Г., Силин М.А., Кошелев В.Н. Принцип подбора оптимального состава высокоэффективного дезэмульгатора водонефтяных эмульсии // Нефтехимия. – 1999. – № 3. – С. 226-233.
- [7] Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. – М.: Химия, 1985. – 168 с.

REFERENCES

- [1] Levchenko D.N., Bergshtejn N.V., Hudjakova A.D. i dr. *M.: Himija*, **1967**, 200 (in Russ.).
- [2] Movsumzade Je.M., Mastobaev B.N., Zorina S., Dmitrieva T.V. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2000**, 12, 38-43 (in Russ.).
- [3] *Patent RF № 2278145*. R.A. Basimova, A.A. Galjautdinov, H.H. Rahimov, V.L. Kadnikov, G.N. Mel'nikov (in Russ.).
- [4] Sidorov S.A., Blockij V.L., Dodonov V.F., Engulatova V.P. *Himija i tehnologija topliv i masel*, **1996**, 5, S.20-21(in Russ.).

- [5] Nikolaeva N.M., Mavljutova M.Z., Safin A.Z. *Neftepererabotka i neftehimija*, **1981**, 3, 41-42 (in Russ.).
[6] Klimova L.Z., Kalinina Je.V., Gaevoj E.G., Silin M.A., Koshelev V.N. *Neftehimija*, **1999**, 3, 226-233 (in Russ.).
[7] Levchenko D.N., Bergshtejn N.V., Nikolaeva N.M. *M.: Himija*, **1985**, 168 (in Russ.).

**БASF КОНЦЕРНИҢ ДЕЭМУЛЬГАТОРЛАР КОМПОНЕНТТЕРІНІҢ ҚАТЫСЫМЕН
ӨЗЕН КЕНОРЫНДАҒЫ СУЛЫ-МҰНАЙ ЭМУЛЬСИЯСЫНЫҢ ТҰНУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ**

Ә. Қ. Жармағамбетова, Қ. Берсүгүров, Н. Ж. Тұмбаев, Ә. И. Джумекеева, Ә. С. Әуезханова

«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: деэмульгаторлар, сулы-мұнай эмульсиясы, деэмульгірлеу қабілеттілік.

Аннотация. 60°C температурада және деэмульгаторлардың концентрациясы 50 ppm Өзен кенорындағы сулы-мұнай эмульсияны ыдыратуында қазіргі уақытта қолданылатын Диссолван 4411 (Д4411) және BASF концернінің деэмульгаторлар компоненттерінің тиімділігінің салыстырмалы сынақтары жүргізілді. Эмульсияға кен пайдаланатын Д4411 деэмульгаторды енгізугі қарағанда алкоксилденген полиэтлениминді (ПЭИ) және алкоксилденген шайырды қолданғанда тұну процестері жылдам және сусыздануы көбірек жүреді екені көрсетілді.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 8 – 15

**DEVELOPMENT OF CHEMICAL POWER SOURCES USING
GALVANIC COUPLE «IRON – IRON OXIDE (III)»
IN CHLORIDE SOLUTIONS (REPORT 1)**

A. B. Baeshov, Z. M. Mussina, U. A. Abduvaliyeva, A.E. Konurbaev, M. Zh. Zhurinov

JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Key words: galvanic cells, Fe–Fe₂O₃ system, electromotive force (EMF), current of short circuit (CSC).

Abstract. The paper proposes a method for obtaining chemical current source in the application of galvanic couples «Fe–Fe₂O₃». The values of the electromotive force (EMF) and the short-circuit current (SCC), resulting from the use of a pair «Fe–Fe₂O₃». The studies were conducted in chloride solutions of two – and three ions. It was established that the maximum values of EMF and SCC produced using galvanic couples are 870–900 mV and 20–30 mA.

УДК 541.13

**ХЛОРИДТІ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ «ТЕМІР – ТЕМІР (ІІІ) ОКСИДІ»
ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ
ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗІН ЖАСАУ (ХАБАРЛАМА 1)**

А. Б. Баешов, З. М. Мусина, У. А. Абдувалиева, А. Е. Қоңырбаев, М. Ж. Жұрынов

«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: гальваникалық элемент, Fe–Fe₂O₃ жүйесі, электр қозғаушы күш (ЭҚК), қысқа тұйықталған ток (ҚТТ).

Аннотация. Мақалада «Fe–Fe₂O₃» жүйесінің гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау ұсынылды. «Fe–Fe₂O₃» жүйесі арасында туындайтын электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәні анықталды. Зерттеу жұмыстары темірдің екі және үш валентті хлоридті ерітінділерінде жүргізілді. Гальваникалық жүйенің арасында туындайтын ЭҚК пен ҚТТ максималды мәндері сәйкесінше – 870–900 mV және 20–30 mA аралықтарында болатындығы анықталды.

Химиялық ток көздері (ХТК) қазіргі заман техникасында және тұрмыста өте маңызды орын алады. Көптеген машиналар мен аппараттарды тұрақты электр станцияларымен қоректендіру қиын болғанда автономды электр энергиясымен қоректенуге мұқтаж болады. Осы кезде, электр энергиясының химиялық көздері әртүрлі аппараттар мен қондырғыларды жұмыс істеу үшін сенімді энергия көзі болып табылады [1–6].

Қазіргі таңда өндіріп жатқан химиялық ток көздерінің (ХТК) көптеген кемшіліктері бар, атап айтқанда түсті металдардың көп мөлшерде жұмсалуды, сонымен қатар экологияға кері әсерін тигізетін металдардың қолданылуы және көлем мен салмақ бірліктеріне шаққандағы энергияның төмен болуы [7–9]. Қазіргі кезде ХТК-нің көптеген түрлері бар, солардың ішінде сусыз электролиттен жасалған ток көздерін жиі қолданады. Олардың құрамында литий және басқа да белсенді металдар (қорғасын, кадмий, цинк, никель, марганец, сынап т.б.) кеңінен қолданылады [10–14]. Аталған металдар қоршаған ортаны ластайды, сөйтіп адам денсаулығына зиянын тигізумен қатар өсімдіктер мен жануарларға да кері әсерін тигізеді.

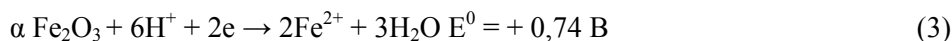
Көптеген экспериментальды жұмыстардың тәжірибелерін ескере отырып, ХТК жасау кезінде электрод материалына көп көңіл бөлінеді. Сонымен қатар, ХТК жасаудың қазіргі заманғы концепциясы бойынша үш негізгі критериялар ұсынылған, атап айтқанда құрылысына, технологиясына, материалына қарап ХТК-нің әрі қарай жұмыс істеуіне баға беріледі [13, 14].

Ұсынып отырған жұмысымызда темір және оның қосылыстарын қолдану арқылы ХТК жасау. Темір және оның қосылыстары экологиялық тұрғыдан қарағанда қоршаған ортаға қауіпсіз, әрі экономикалық жағынан да темір материалының бағасы арзан болуы [15–18], ХТК жасаудағы негізгі талаптардың бірі болып табылады. Сондықтан, темір қосылыстарының негізінде, энергия көзін жасау келешегі мол, бағыттардың бірі.

Темір электродын екі және үш валентті темір иондары бар тұз қышқылы ерітіндісіне салып поляризациялағанда, электрод бетінде төмендегідей тепе-теңдік орын алады:



Ал, темір (III) оксиді - электродында мынадай тепе-теңдік орын алуы мүмкін:

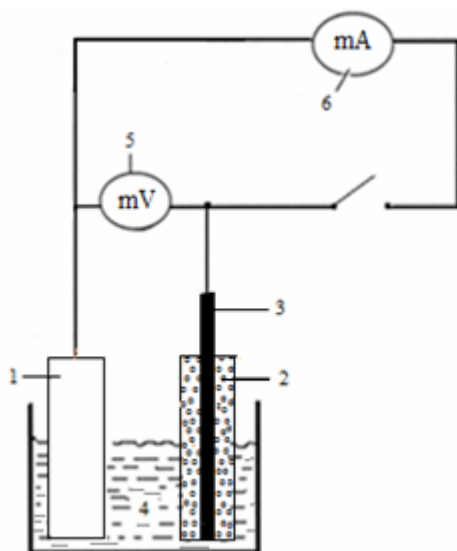


Теориялық тұрғыдан қарағанда (1) және (3) жартылай реакциялар нәтижесінде түзілетін ЭҚК максималды мәні 1180 мВ-қа тең болуы керек:

$$E_1^0 - E_2^0 = +740 - (-440) = 1180 \text{ мВ.}$$

Тәжірибелер сыйымдылығы 100 мл электролизерде және электролит ретінде темірдің екі және үш иондарының қатысында жүргізілді. Зерттеу жұмысы бөлме температурасында, электрод кеңістіктері бөлінбеген шыны ыдыста іске асырылды. ХТК-нің теріс полюсі ретінде темір электроды пайдаланылды. Ал, оң полюсі қызметін химиялық таза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит ұнтағы қолданылды.

Зерттеу жұмысын жүргізбестен бұрын, құрамында графит және Fe_2O_3 тұратын цилиндр пішіндес электрод дайындалды. Алдымен, Fe_2O_3 ұнтағын бірқалыпты размерге дейін ұсақтап аламыз. Содан кейін, диаметрі 1 мм болып келетін көп тетікті цилиндр пішінді ыдыстың ортасына графит электродын орнықтырып, жан-жағына Fe_2O_3 ұнтағын нығыздап салып, толтырылады. Бұл электрод гальваникалық элементтің оң полюсі қызметін атқарады. Тәжірибе 1-суретте көрсетілген қондырғы арқылы жүзеге асырылды.

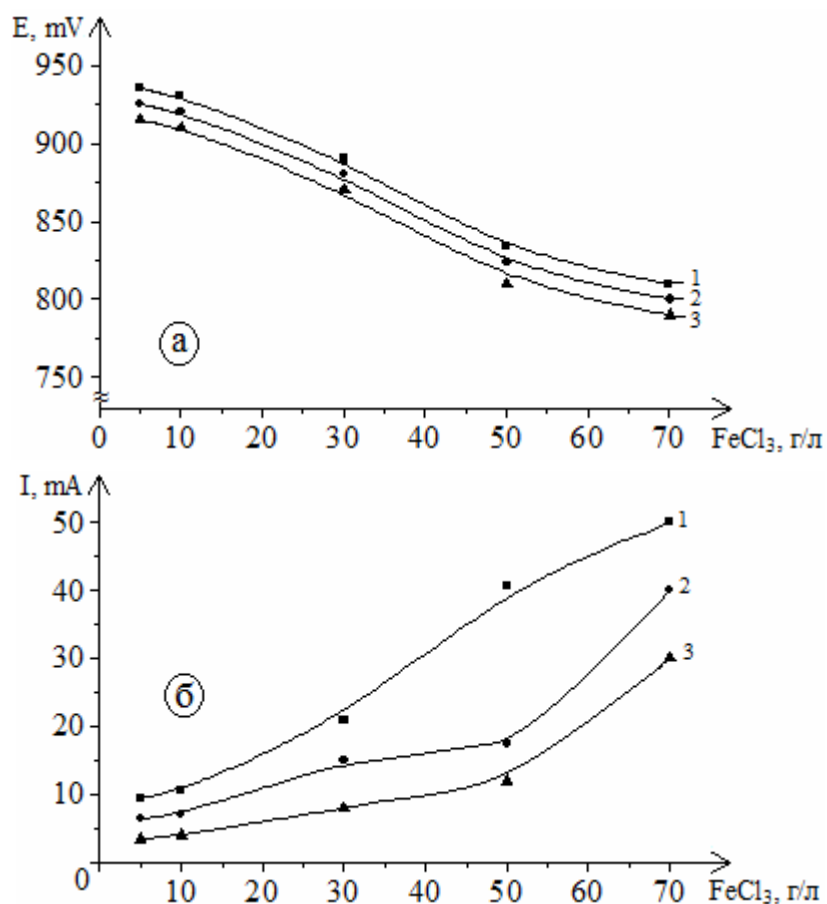


1-сурет – Fe және Fe_2O_3 жүйесіндегі электр тогының түзілу құбылыстарын зерттеуге арналған қондырғы:

1 – темір электроды; 2 – Fe_2O_3 ұнтағы; 3 – графит;
4 – ерітінді; 5 – милливольтметр; 6 – миллиамперметр

2-суретте, «Fe– Fe_2O_3 » гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күш (ЭҚК) пен қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәндерінің Fe (III) иондары концентрациясының 5–70 г/л аралығындағы тәуелділігі қарастырылған. Зерттеу нәтижелері Fe (III) иондарының концентрациясының жоғарылауы ЭҚК мәнін төмендегенін, ал керісінше ҚТТ мәнін көтергендігін көрсетті. Яғни, темірдің үш

валентті ионының концентрациясының 5 г/л – болған кездегі мәні – 935 мВ құрап, ары қарай концентрациясы 70 г/л-ге артқан кезде 810 мВ көрсетті (2,а-сурет, 1-қисық). Ал ҚТТ мәні керісінше алғашында 9,5 мА-ден, 30 г/л-де 21 мА-ге дейін көтеріліп, максималді көрсеткіші 70 г/л жеткенде – 50 мА болатындығы анықталды (2,б-сурет, 1-қисық).

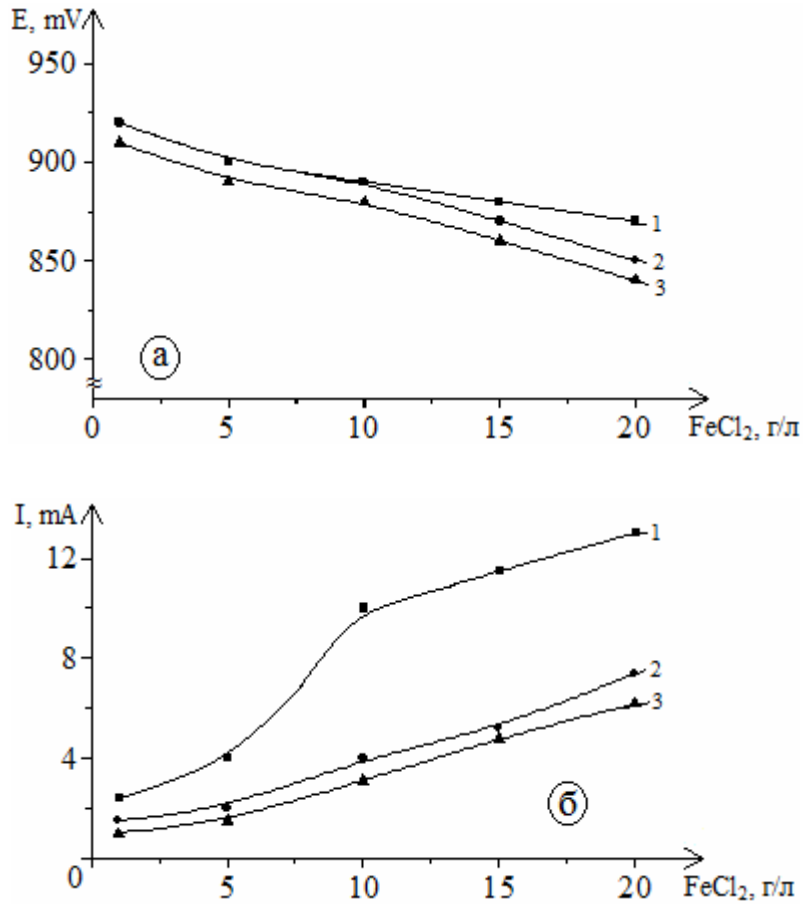


2-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мәндерінің Fe (III) иондарының концентрациясына тәуелділігі: (т, мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)

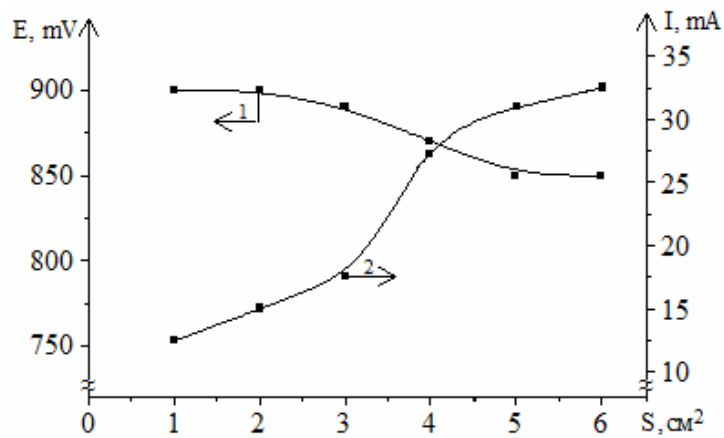
Зерттеу кезінде, ерітіндінің құрамындағы үш валентті темір ионының концентрациясы тұрақты болған кезде, екі валентті темір ионының ЭҚК пен ҚТТ мәндеріне әсері зерттелінді (3-сурет). Темірдің екі валентті иондарын 20 г/л-ге дейін көбейткен кезде, электродтар арасында туындайтын электр қозғаушы күш мәнінің оншалықты өзгермейтіндігін көрсетеді. Мәселен, темір (II) ионының концентрациясы 1–20 г/л аралығында ЭҚК мәні 880–920 мВ-ке дейін төмендеп (3,а-сурет, 1-қисық), ал ҚТТ мәні 3-тен 13 мА дейін өсетіні байқалды (3,б-сурет, 1-қисық).

Келесі 4-суретте темірдің екі және үш валентті иондары тұрақты болған кезде, ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің Fe₂O₃ электродының ауданына тәуелділігі қарастырылған. Бұл тәжірибеде Fe₂O₃ электродының ауданын өсіру, электр қозғаушы күштің мәніне оншалықты әсерін тигізбейді, яғни 900 мВ-тан 850 мВ-қа дейін сәл төмендейтін болса, керісінше гальваникалық жұптағы тұйықталған токтың мәні мардымды жоғарылайтындығы байқалды. Электрод ауданын 6 см² дейін көбейткен кезде, тұйықталған токтың мәні екі еседей (33 мА) жоғарылайтындығы анықталды.

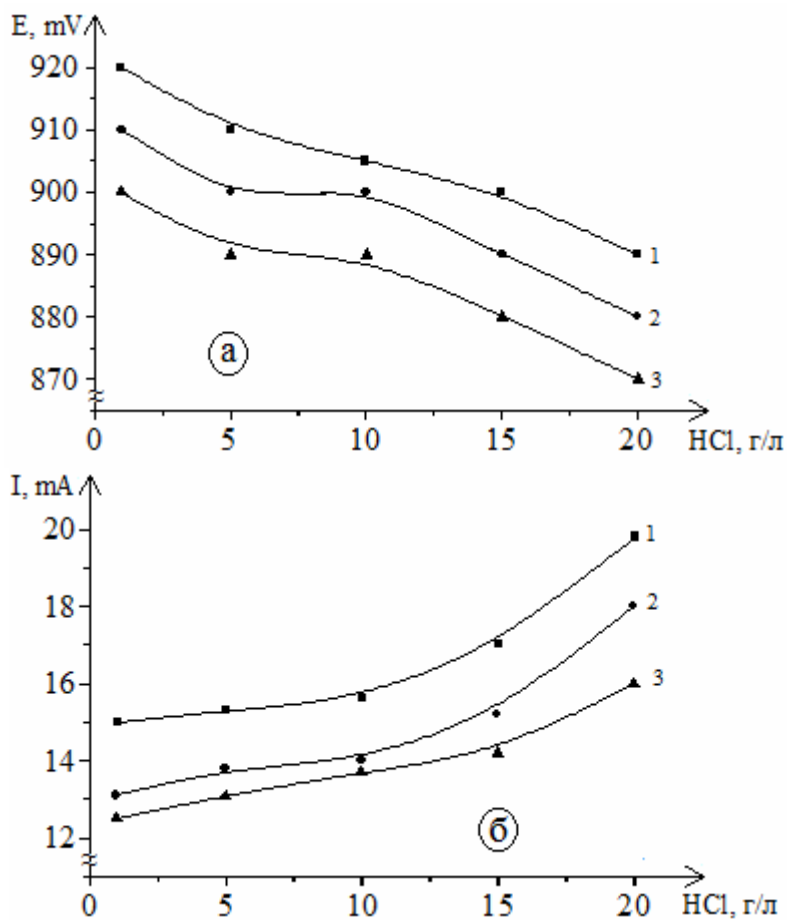
«Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен тұйықталған ток мәнінің 1–20 г/л аралығында алынған тұз қышқылының концентрациясына тәуелділігі қарастырылған. Зерттеу кезінде, электродтар арасында тотығу–тотықсыздану потенциалының нәтижесінде пайда болатын ЭҚК-тің мәні жоғары болуы үшін, ерітіндіге темірдің екі және үш валентті иондарының қатысында жүргізілді. Зерттеу нәтижесі бойынша ЭҚК ең жоғарғы мәні HCl концентрациясы 1 г/л-де – 910 мВ көрсетсе, 20 г/л-ге дейін жоғарылатқан кезде 880 мВ-қа төмендегенін (5,а-сурет, 1-қисық), ал ҚТТ 13 мА-ден 18 мА-ге дейін жоғарылағаны байқалды (5,б-сурет, 1-қисық).



3-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мәндеріне Fe (II) иондарының концентрациясының әсері: (FeCl₃ – 10 г/л; τ, мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)



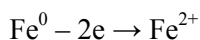
4-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәндеріне Fe₂O₃ ауданына тәуелділігі: (FeCl₂ – 10 г/л, FeCl₃ – 10 г/л)



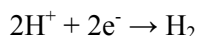
5-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭКК (1) пен ҚТТ (2) мәндерінің тұз қышқылына тәуелділігі: (FeCl₂ – 10 г/л, FeCl₃ – 10 г/л)

Айта кету керек, ерітіндіде тұз қышқылының болуы «Fe-Fe₂O₃» системасында пайда болатын ЭКК және ҚТТ мәндеріне айтарлықтай әсерін тигізбейтіндігіне көз жеткізуге болады.

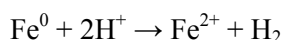
Зерттеу кезінде тұз қышқылының концентрациясын неғұрлым жоғарылатқан сайын, соғұрлым темірдің еру жылдамдығының артатындығы анықталды. Қолданылған гальваникалық жұптағы темір электродының стандарттық электродтық потенциалы теріс мәнге ие және Fe₂O₃ электродына қарағанда активті болып келеді. Қышқыл ортада темір электроды темірдің екі валентті ионына дейін тотығады:



Ерітіндідегі тұз қышқылының диссоциациялануы нәтижесінде пайда болған хлорид иондары көптеген металдардың коррозиясын жоғарылату үшін, активатор ретінде қызмет атқарады. Сонымен қатар, тұз қышқылының темір металында адсорбциялық қасиеті басым болуына байланысты, темір хлориді қосылысына дейін еру процесін жоғарылатуымен сипатталады. Ал катодтағы сутегі атомы электронды қосып алып бос сутегі түрінде бөлінеді:

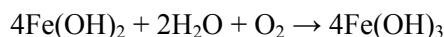


Бұл процесс темірдің одан әрі еруіне септігін тигізеді. Жоғарыда жазылған реакциялардың жалпы теңдеуін былай жазуға болады:

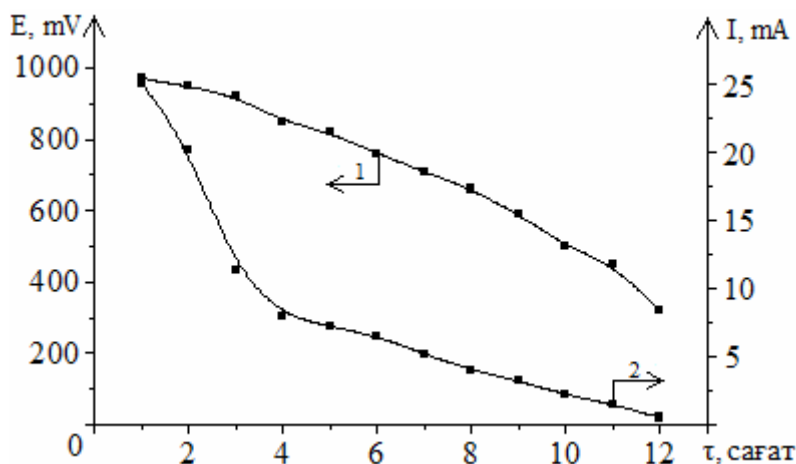


Қышқыл ерітіндіде темірдің еруін осылай түсіндіруге болады [19–20]. Бұл зерттеу нәтижелері қышқылды ортада ХТК жасау тиімсіз екендігі көрсетеді.

Темір хлориді гидролизге ұшырап аз еритін темір гидроксидіне – Fe(OH)₂ айналады, кейін атмосферадағы оттегінің қатысында темірдің үш валентті гидроксидіне – Fe(OH)₃ дейін тотығады:

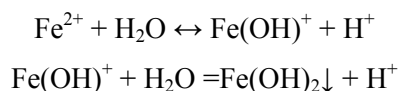


Келесі 6-суретте, темірдің екі және үш иондарының қатысында «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің уақытқа тәуелділігі (12 сағат ішінде) қарастырылған. Уақыт өзгерген сайын ЭҚК мәні алғашында 970 мВ құрап, ары қарай 6 сағатта 760 мВ болса, 12-сағатта 320 мВ дейін төмендегенін байқауға болады. Ал, тізбектен өткен токтың мәні де уақыт өте келе 25,1 мА-ден 0,5 мА дейін төмендегені анықталды.



6-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәндеріне уақыт өзгерісіне тәуелділігі: (FeCl₂ – 10 г/л, FeCl₃ – 10 г/л)

Зерттеу жұмысы тұз қышқылының қатысынсыз жүргізілді, ортаның рН 7-ден төмендеу болды. Ерітінді әлсіз негіз және күшті қышқылдан тұрғандықтан гидролиз процесіне тез ұшырайды, нәтижесінде ерітіндіде темірдің негізгі тұздары – Fe(OH)Cl₂, Fe(OH)₂Cl, Fe(OH)Cl пайда болады және Н⁺ иондары болғандықтан, орта қышқыл реакцияны көрсетеді:



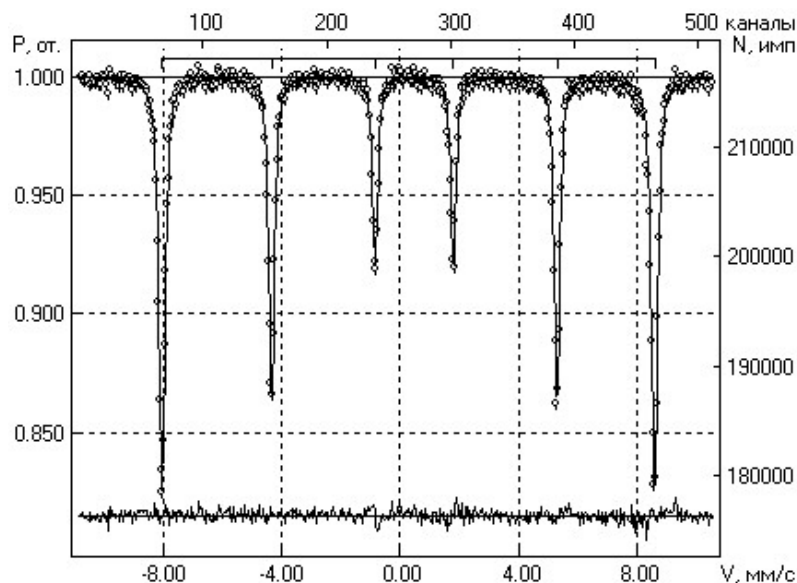
Ерітіндідегі темір тұздарының гидролизі қайтымсыз реакция болғандықтан уақыт өте келе шыны ыдыстың түбіне темір гидроксидінің Fe(OH)₂ тұнбасы пайда болады. Одан кейін атмосферадағы оттегінің қатысында темірдің үш валентті гидроксидіне – Fe(OH)₃ дейін тотығып, осы қосылыс қоңыр татқа айналады:



Мессбауэр спектроскопиясы көмегімен темір қосылыстарының валенттілік күйі мен кристалдық құрылымы жайлы толық мағлұмат алынады [19]. Біздің жұмысымызда темірдің екі және үш валентті иондарының ерітіндісінде 12 сағат арасында қойылған эксперименттен кейін (6-сурет) Fe₂O₃ ұнтағына мессбауэр спектроскопиясы (ms1104Em) әдісімен сараптама жасалды. Сараптама нәтижесі бойынша изомерлік жылжу (I_s, мм/с) – 0,38, квадрупольді ыдырау (Q_s, мм/с) – (–0,21) мәндерін көрсетіп, осының негізінде темірдің (III) оксиді – α-Fe₂O₃ екенін дәлелдеді (7-сурет).

Алынған қосылысты Мессбауэрлік спектроскопия әдісімен анықтау нәтижесі

Үлгі	I _s , мм/с	Q _s , мм/с	S* отн., %	Үлгінің формуласы
	0,38	–0,21	100	α-Fe ₂ O ₃



7 – сурет. α – Fe_2O_3 (гематит) ұнтағының Мессбауэр спектроскопиясы

Қорыта айтқанда, темір қосылыстарының негізінде энергия көзін жасаудың келешегі мол. Бұл зерттеу жұмысында « $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ » гальваникалық жұбындағы темірдің еру заңдылықтарын және электродтар арасындағы электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәндері анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М., 1981. – 360 с.
- [2] Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока., – М.–Л., 1963. – 256 с.
- [3] Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – 1968. – 384 с.
- [4] Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры: Справочник. – 2003. – 208 с.
- [5] Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М., 2008. – 360 с.
- [6] Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. и др. Практикум по прикладной электро-химии. – Л., 1990. – 304 с.
- [7] Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М., 1991. – 264 с.
- [8] Эрдей-Груз Т. Химические источники энергии. – М., 1974. – 304 с.
- [9] Львов А.Л. // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – № 3. – С. 45-51.
- [10] Львов А.Л. // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – № 4. – С. 45-49.
- [11] Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. – 2002. – 268 с.
- [12] Чуриков А.В., Нимон Е.С., Львов А.Л. Современные источники тока. – 1998. – Т. 34. – С. 669.
- [13] Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: 1980. – 423 с.
- [14] Иннов.патент № 22448 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Баешова А.К., Тойшибекова Г.С.; опубл. Бюл. № 4, 2010.
- [15] Баешов Ә., Баешова А.К., Қоңырбаев А., Дәулетбаев А. «Темір–графит» гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілуі // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2012. – № 5. – 12-16-бб.
- [16] Баешов Ә.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е. Темір және графитті қолдану арқылы химиялық ток көздерін жасау // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2013. – № 3. – 40-43-бб.
- [17] Иннов. Патент № 26304 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Конурбаев А., Баешова А.К., Журинов М.; опубл. Бюл. № 10, 2012.
- [18] Құлажанов Қ.С. Аналитикалық химия: II томдық оқулық. – II-том. – 2005. – 464 б.
- [19] Глинка Н.Л. Общая химия. – 30-е изд. – М., 2003. – 728 с.
- [20] Цупак Т.Е., Капустин Ю.И., Новиков В.Т. Теоретические основы электрохимической коррозии металлов и методы защиты: учеб. пособие. – М., 2013. – 148 с.

REFERENCES

- [1] Bagotsky V.S., Skundin A.M. Chimijeskie istojniki toka. M., 1981. P. 360. (in Russ).
- [2] Bagotsky V.S., Flerov V.N. Noveishie dostijenia v oblasti chimicheskikh istojnikov toka. M.–L., 1963. P. 256 (in Russ).

- [3] Romanov V.V., Khashev Y.M. Chimijeskie istojniki toka. 1968. P. 384 (in Russ).
- [4] Taganova A.A., Pak I.A. Germetijeskie chimijeskie istojniki toka dlia portativnoi apparatury. 2003. P. 208 (in Russ).
- [5] Miomandr F., Sadki C., Odeber P. Mealle-Reno R. Electrochimia. M., 2008. P. 360 (in Russ).
- [6] Bahchisaraytsyan N.G., Borisoglebskii Iu.V., Burkat G.K. 1990. P. 304 (in Russ).
- [7] Korovin N.V. Electrochimicheskaia energetika. M., 1991. P. 264 (in Russ).
- [8] Erdei-Gruz T. Chimijeskie istojniki toka. M., 1974. P. 304 (in Russ).
- [9] Lvov A.L. *Sorosovskii obrazovatelnyi Jurnal*. 2001. N 3. P. 45-51 (in Russ).
- [10] Lvov A.L. *Sorosovskii obrazovatelnyi Jurnal*. 1998. N 4. P. 45-49 (in Russ).
- [11] Kedrinskii I.A., Yakovlev V.G. Li-ion batteries. 2002. P. 268 (in Russ).
- [12] Tchurikov A.V., Nimon E.S., Lvov A.L. *Electrochimia*. 1998. Vol.34. P. 669 (in Russ).
- [13] Zaretsky S.A., Suchkov V.N., Zhivotinsky P.B. Electrochimicheskaia tehnologia neorganijeskih vechestv i chimijeskie istojniki toka. M., 1980. P. 423 (in Russ).
- [14] Innov. patent 22448RK. Chimijeskie istojniki toka. Baeshov A.B., Asabaeva Z.K., Baeshova S.A., Baeshova A.K.; opubl.bul. N 4, 2010.
- [15] Baeshov A., Baeshova A.K., Konyrbaev A. «Temir-graphit» galvanikalik zhubyndagy electr kozgaushy kushtin tyzilui. Dokl. Akad. Nauk. 2012. N 5. P. 12-16 (in Kaz).
- [16] Baeshov A.B., Mussina Z.M., Konyrbaev A.E. Temir zhane grafitti koldanu arkyly himiyalyk tok kozderin zhasau. Dokl. Akad. Nauk. 2013. N 3. P. 40-43 (in Kaz).
- [17] Innov. patent 26304 RK. Chimijeskie istojniki toka. Baeshov A.B., Konurbaev A., Baeshova A.K., Zhurinov M.; opubl. Byul. N 10, 2012.
- [18] Kulazhanov K. S. Analitikalyk chemia: II tomdyk okulyk. II-tom. P. 464 (in Kaz).
- [19] Glinka N.L. Objaia chimia. M., 2003. P. 728 (in Russ).
- [20] Tsupak T.E., Kapustin Y.I., Novikov V.T. Theoreticheskie osnovy electrochimii corrosii metalla i metody. M., 2013. P. 148 (in Russ).

**РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА
С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ «ЖЕЛЕЗО – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)»
В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ (СООБЩЕНИЕ 1)**

А. Б. Баешов, З. М. Мусина, У. А. Абдувалиева, А. Е. Конурбаев, М. Ж. Журинов

АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гальванический элемент, система Fe–Fe₂O₃, электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ).

Аннотация. В статье предлагается метод получения химического источника тока при применении гальванической пары «Fe–Fe₂O₃». Определены значения электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого замыкания (ТКЗ), образующихся при использовании пары «Fe–Fe₂O₃». Исследования проводились в хлоридных растворах двух- и трехвалентного железа. Установлено, что максимальные значения ЭДС и ТКЗ, образующихся при использовании гальванической пары составляют 870–900 мВ и 20–30 мА, соответственно.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 16 – 20

**DEVELOPMENT OF CHEMICAL POWER SOURCES USING
GALVANIC COUPLE «IRON – IRON OXIDE (III)»
IN SULFATE SOLUTIONS (REPORT 2)**

A. B. Baeshov, Z. M. Mussina, U. A. Abduvaliyeva, A. E. Konurbaev, M. Zh. Zhurinov

JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Key words: galvanic cells, Fe - Fe₂O₃ system, electromotive force (EMF), current of short circuit (CSC).

Abstract. The paper proposes a method for obtaining chemical current source in the application of galvanic couples «Fe–Fe₂O₃». The values of the electromotive force (EMF) and the short-circuit current (SCC), resulting from the use of a pair «Fe–Fe₂O₃». The studies were conducted in sulfate solutions of two – and three ions. It was established that the maximum values of EMF and SCC produced using galvanic couples are 900–950 mV and 25–35 mA.

УДК 541.13

**СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ «ТЕМІР – ТЕМІР (ІІІ) ОКСИДІ»
ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ
ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗІН ЖАСАУ (ХАБАРЛАМА 2)**

А. Б. Баешов, З. М. Мусина, У. А. Абдувалиева, А. Е. Қоңырбаев, М. Ж. Жұрынов

«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: гальваникалық элемент, Fe-Fe₂O₃ жүйесі, электр қозғаушы күш (ЭҚК), қысқа тұйықталған ток (ҚТТ).

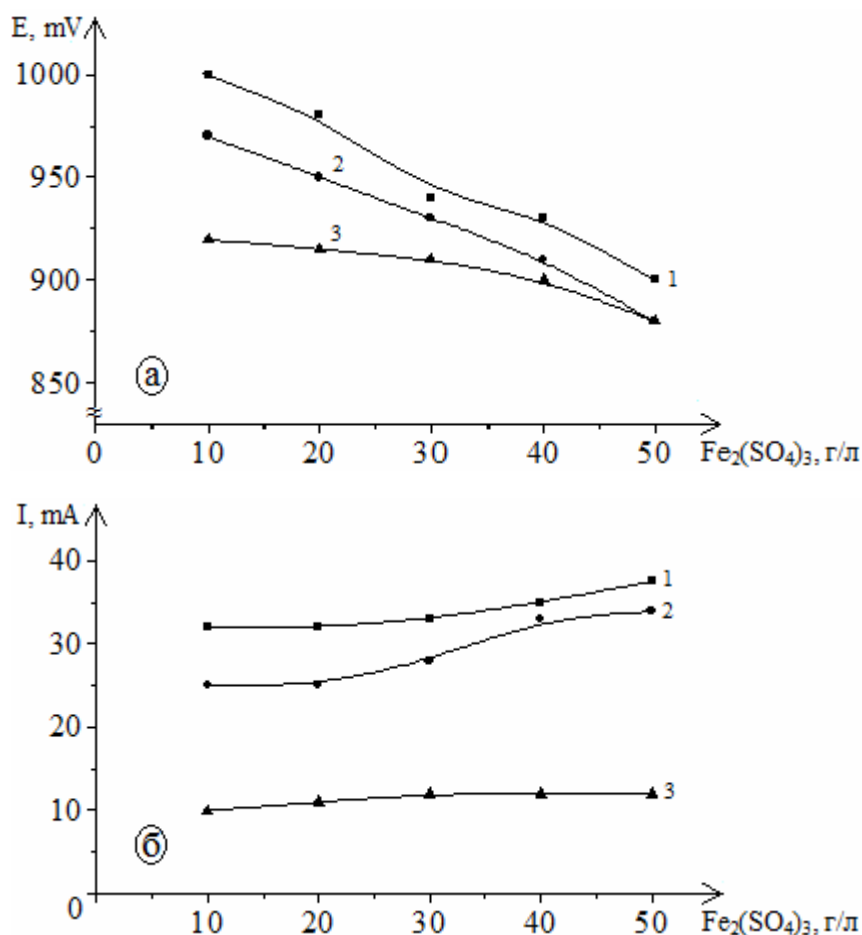
Аннотация. Мақалада «Fe–Fe₂O₃» жүйесінің гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау ұсынылды. «Fe–Fe₂O₃» жүйесі арасында туындайтын электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәні анықталды. Зерттеу жұмыстары темірдің екі және үш валентті сульфат ерітінділерінде жүргізілді. Гальваникалық жүйенің арасында туындайтын ЭҚК пен ҚТТ максималды мәндері сәйкесінше – 900–950 mV және 25–35 mA аралықтарында болатындығы анықталды.

Қазіргі таңда жаңа ғасырлық аккумуляторлар мен батареялар жасау үшін, қолданылатын электрод материалдарын химиялық құрамы мен сапасы жылдан жылға заманға сай өзгеріп келеді. ХТК жасаудағы негізгі кемшіліктерінің бірі – көп жағдайда ХТК сақтау кезінде энергия сыйымдылығын жоғалту мүмкіншілігіне байланысты, қайталанып пайдаланылмауы және қолданатын электрод материалдары бағасының жоғары болуы. Көбінесе, түсті металдарды, яғни – қорғасын, марганец, литий, кадмий, күміс, магний т.б. пайдаланады [1–9].

Темір қосылыстары экологиялық тұрғыдан қарағанда қоршаған ортаға қауіпсіз, әрі экономикалық жағынан да темір материалының бағасы арзан болуы, химиялық ток көздерін жасаудағы негізгі талаптарының бірі болып табылады [10, 11]. Сондықтан, темір қосылыстарының негізінде, энергия көзін жасау келешегі мол бағыттардың бірі бола алады деп тұжырым жасауға болады.

Темірдің екі және үш валентті сульфат ерітінділерінде жүргізілген тәжірибелер 1-хабарламада көрсетілген («хлоридті ерітінділерде «темір – темір (ІІІ) оксиді» гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау» мақаласындағы 1-сурет) зерттеу қондырғысында іске асырылды.

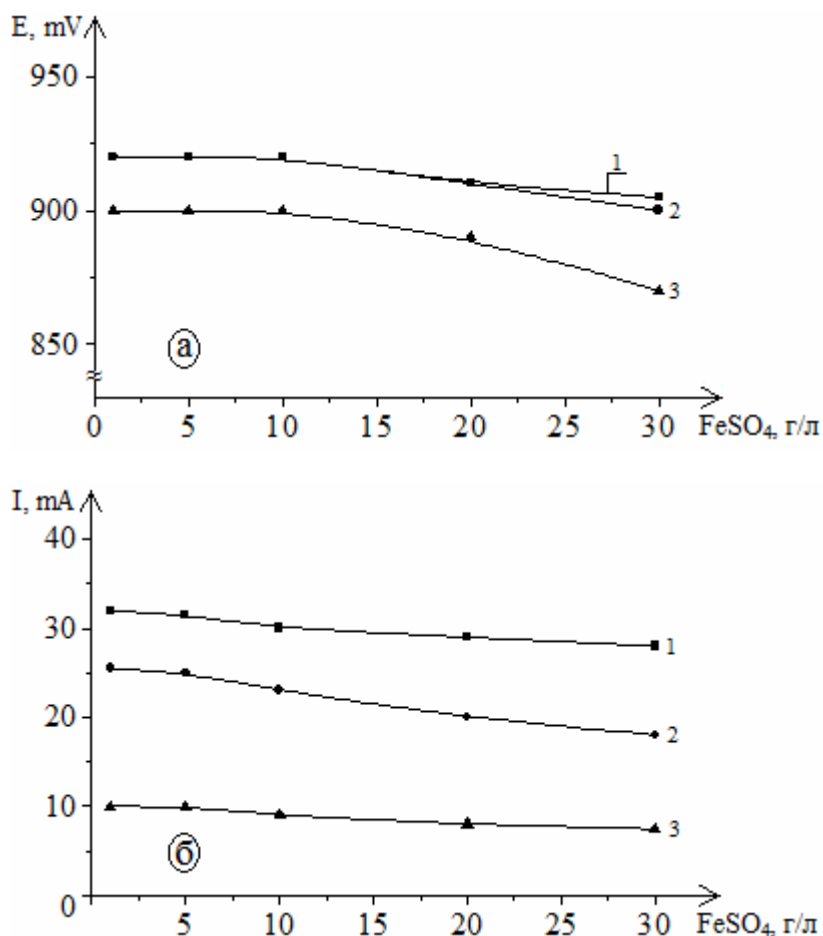
«Fe–Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ҚТТ мәндеріне 10–50 г/л аралығында алынған Fe₂(SO₄)₃ концентрациясының әсері қарастырылды (1-сурет). Зерттеу нәтижелері бойынша темірдің үш валентті иондарының концентрациясы өскен сайын, ЭҚК мәндерінің біртіндеп төмендегенін байқадық, яғни темірдің үш валентті ионының 10 г/л-де ЭҚК ең жоғарғы мәні – 1000 мВ құрап, ары қарай концентрациясы 50 г/л-ге артқан кезде 900 мВ көрсетсе (1,а-сурет, 1-қисық), ал ҚТТ мәні алғашқыда 32 мА-ден, концентрацияны 50 г/л-ге дейін жоғарылатқан кезде – 37,5 мА-ге дейін сәл көтерілгенін анықтадық (1,б-сурет, 1-қисық).



1-сурет – «Fe–Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мәндеріне Fe (III) иондарының концентрациясының әсері:
(τ, мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)

Келесі тәжірибеде «Fe–Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен тұйықталған ток күші мәндеріне темірдің екі валентті иондары концентрациясының әсері қарастырылған. Зерттеу жұмысы үш валентті темір сульфатының қатысында жүргізілді. Бұл зерттеу жұмысында екі валентті сульфат иондарының концентрациясын жоғарылатқан сайын ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің оншалықты өзгермейтіндігін байқадық. Бірақ, хлорид ерітіндісіне қарағанда сульфат иондарының қатысында тұйықталған ток күшінің мәні 2–3 есе жоғарылағаны байқалды. Жақсы көрсеткіш 1–10 г/л аралығында ЭҚК мәні – 920 мВ құраса, ал ҚТТ– 30–32 мА мәнін көрсетті (2а,б-сурет, 1-қисық).

3-суретте, «Fe–Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ҚТТ мәндеріне 10–100 г/л аралығында алынған күкірт қышқылы концентрациясының әсері қарастырылған. Зерттеу нәтижелері бойынша күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылаған сайын, ЭҚК пен ҚТТ мәндері жоғарылағаны байқалды. Мәселен, ЭҚК мәні – 10 г/л-де 875 мВ-тан 50 г/л-де 900 мВ көрсетсе, ал 100 г/л-де 910 мВ құрайды (3,а-сурет, 1-қисық), сәйкесінше ҚТТ мәні де алғашқыда 9 мА көрсетіп, ары қарай күкірт қышқылының концентрациясын 100 г/л-ге дейін көбейткен кезде – 12 мА-ге дейін жеткенін байқадық (3,б-сурет, 1-қисық).



2-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мәндеріне Fe (II) иондарының концентрациясының әсері: (Fe₂(SO₄)₃ – 10 г/л; τ, мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)

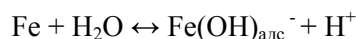
Күкірт қышқылының қатысында жүргізілген зерттеу жұмыстары «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ҚТТ мәні төмен болатындығын көрсетті.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде темір электродының коррозия жылдамдығы тұз қышқылына қарағанда өзгеше болып келеді.

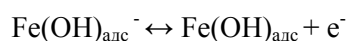
Күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациясы 47–50 %-ға дейін темірдің коррозиясы арта түседі, ал одан жоғары концентрленген ерітіндіде металдың сыртында ерімейтін оксидтік және сульфаттық қабаттың пайда болуы нәтижесінде коррозия жылдамдығы төмендейді.

[12] жұмыстың авторы зерттеулер нәтижелері негізінде темірдің H₂SO₄ ерітіндісінде еру механизмін келесі схема арқылы жүзеге асатындығын туралы тұжырым жасалған:

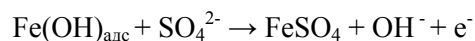
1-кезең. Химиялық еру, темірдің беткі қабатында H₂O молекулаларының адсорбциялануы:



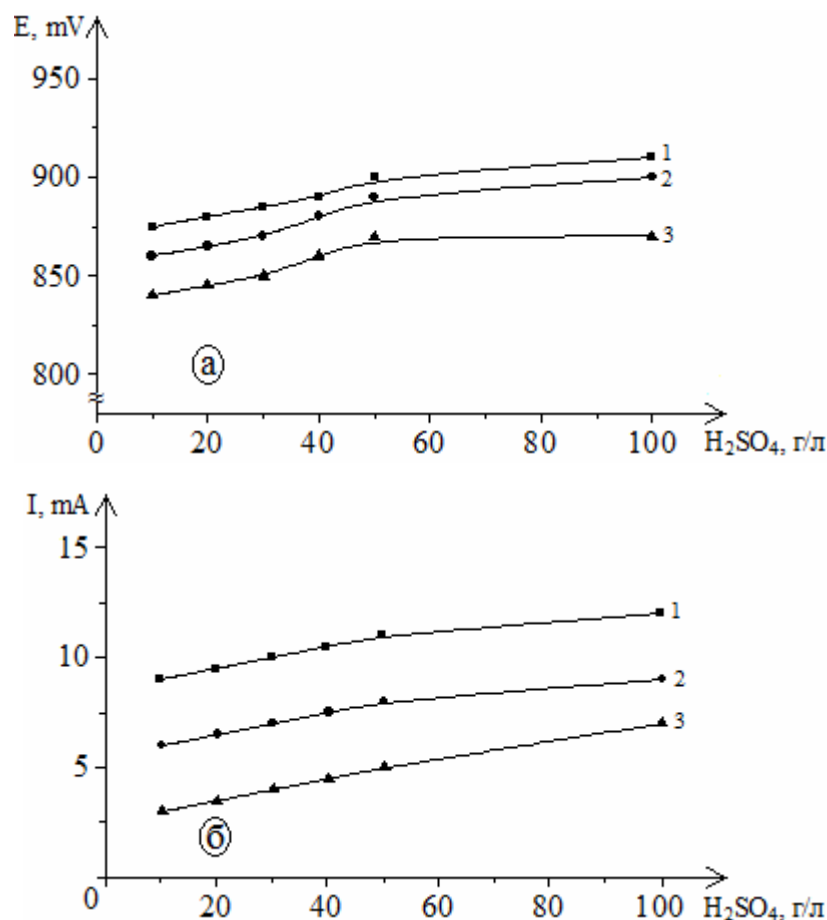
2-кезең. Темірдің электрохимиялық еруі және алғашқы электронның бөлінуі:



3-кезең. Баяу стадиясы:



Металдың еру жылдамдығы анионның табиғатына байланысты болып келеді. Қолданылған сульфат және хлорид иондарын бірдей концентрацияда алған кезде темірдің еру жылдамдығы хлорид иондарға қарағанда сульфат иондарында жоғары болып келеді.



3-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭКК (а) пен ҚТТ (б) мәндеріне күкірт қышқылы концентрациясының әсері:
(Fe₂(SO₄)₃ – 10 г/л; τ, мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)

Қорыта айтқанда, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі Fe (II) және Fe (III) иондарының қатысында «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасауға болатындығы көрсетілген. «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбында электр қозғаушы күштің максималды мәні 900–950 мВ, ал қысқа тұйықталған ток мөлшері алғашқы сәтте 25–35 мА мәнді құрайды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М., 1981. – 360 с.
- [2] Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. – М.–Л., 1963. – 256 с.
- [3] Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – 1968. – 384 с.
- [4] Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры: Справочник. – 2003. – 208 с.
- [5] Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М., 2008. – 360 с.
- [6] Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. и др. Практикум по прикладной электрохимии. – Л., 1990. – 304 с.
- [7] Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М., 1991. – 264 с.
- [8] Эрдей-Груз Т. Химические источники энергии. – М., 1974. – 304 с.
- [9] Львов А.Л. Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – № 3. – С. 45-51.
- [10] Львов А.Л. Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – № 4. – С. 45-49.
- [11] Цупак Т.Е., Капустин Ю.И., Новиков В.Т. Теоретические основы электрохимической коррозии металлов и методы защиты: учеб. пособие. – М., 2013. – 148 с.
- [12] Бахчисарайцян Н.Г., Цупак Т.Е., Новиков В.Т., Попов А.Н., Харламов В.И. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. – М., 2001. – 172 с.

REFERENCES

- [1] Bagotsky V.S., Skundin A.M. *Chimijeskie istojniki toka*. M., 1981. P. 360. (in Russ).
- [2] Bagotsky V.S., Flerov V.N. *Noveishie dostijenia v oblasti chimicheskikh istojnikov toka*. M.–L., 1963. P. 256 (in Russ).
- [3] Romanov V.V., Khashev Y.M. *Chimijeskie istojniki toka*. 1968. P. 384 (in Russ).
- [4] Taganova A.A., Pak I.A. *Germetijeskie chimijeskie istojniki toka dlia portativnoi apparatury*. 2003. P. 208 (in Russ).
- [5] Miomandr F., Sadki C., Odeber P., Mealle-Reno R. *Electrochimia*. M., 2008. P. 360 (in Russ).
- [6] Bahchisaraytsyan N.G., Borisoglebskii Iu.V., Burkat G.K. 1990. P. 304 (in Russ).
- [7] Korovin N.V. *Electrochimicheskaja energetika*. M., 1991. P. 264 (in Russ).
- [8] Erdei-Gruz T. *Chimijeskie istojniki toka*. M., 1974. P. 304 (in Russ).
- [9] Lvov A.L. *Sorosovskii obrazovatelnyi Jurnal*. 2001. N 3. P. 45-51 (in Russ).
- [10] Lvov A.L. *Sorosovskii obrazovatelnyi Jurnal*. 1998. N 4. P. 45-49 (in Russ).
- [11] Tsupak T.E., Kapustin Y.I., Novikov V.T. *Theoreticheskie osnovy electrochimii corrosii metalla i metody*. M., 2013. P. 148 (in Russ).
- [12] Bahchisaraytsyan N.G., Tsupak T.E., Novikov V.T., Popov A.N., Kharlamov V., Kapustin Y.I., Anoufrieve N.G., Grigoryan N.S. *Laboratornyi praktikum po corrosii metallo*. M., 2001. P.172 (in Russ).

**РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА
С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ «ЖЕЛЕЗО – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)»
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (СООБЩЕНИЕ 2)**

А. Б. Башов, З. М. Мусина, У. А. Абдувалиева, А. Е. Конырбаев, М. Ж. Журинов

АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: гальванический элемент, система Fe–Fe₂O₃, электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ).

Аннотация. В статье предлагается метод получения химического источника тока при применении гальванической пары «Fe–Fe₂O₃». Определены значения электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого замыкания (ТКЗ), образующихся при использовании пары «Fe–Fe₂O₃». Исследования проводились в сульфатных растворах двух- и трехвалентного железа. Установлено, что максимальные значения ЭДС и ТКЗ, образующихся при использовании гальванической пары составляют 900–950 мВ и 25–35 мА, соответственно.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 21 – 26

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF PLUMBUM ELECTRODE
IN AN ACIDIC SOLUTION CONTAINING SULFATE IONS****A. B. Bayeshov, A. A. Adaybekova, N. S. Ivanov, M. T. Sarbaeva,
U. A. Abduvalieva, Z. M. Mussina, M. Zh. Zhurinov**

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

Key words: plumbum, polarization curves, maximum current, equilibrium potential, electrode, «cathode-anode», «anode-cathode».

Abstract. The electrochemical behavior of the plumbum electrode in an acidic solution containing sulphate ions by removing the potentiodynamic polarization curves. The influence of parameters such as the rate of potential sweep and electrolyte temperature were investigated. It was found that the oxidation reaction of plumbum occurs in the diffusion regime.

УДК 541.13

**ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ СУЛЬФАТ ИОНДАРЫ БАР
ҚЫШҚЫЛ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТИ****А. Б. Баешов, А. А. Адайбекова, Н. С. Иванов, М. Т. Сарбаева,
У. А. Абдувалиева, З. М. Мусина, М. Ж. Жұрынов**

«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қорғасын, поляризациялық қисық, максимум тоғы, тепе-теңдік потенциалы, электрод, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. Бұл ғылыми еңбекте қорғасын электродының сульфат иондары бар қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті потенциалдинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Қорғасын электродының электрохимиялық қасиеттеріне әртүрлі параметрлердің: потенциал берілу жылдамдығы, электролит температурасының әсері зерттелді. Қорғасынның тотығу реакциясы диффузиялық режимде жүретіні анықталды.

Қазіргі өндіріс пен техниканың дамуымен тікелей байланысты элементтердің бірі – қорғасын. Оның қосылыстары техникада, өнеркәсіптің түрлі салаларында маңызды рөл атқарады, әсіресе аккумулятор өндірісінде қорғасын қосылыстарының алатын орны ерекше. 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 [1, 2].

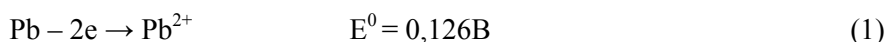
Қорғасын бетінде жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары «Autolab» потенциостатында потенциалдинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы зерттелді. «Autolab» потенциостат/гальваностат коррозиялық зерттеулерде, биоэлектрохимия, аккумуляторлық батареяларды зерттеуде және суперконденсатор алуда, сонымен қатар басқа да көптеген бағыттарда қолданылатындығы белгілі. Вольтамперометрлік зерттеулер үш электродты термостатталған электролизерда

жүргізілді. Салыстырмалы электрод ретінде қаныққан KCl ($E = +203$ мВ) ерітіндісіне батырылған күміс-хлор электроды және көмекші электрод ретінде платина сымы қолданылды. Жұмысшы анод электроды ретінде тефлонмен қапталған диаметрі – 3,5 мм болатын қорғасын пайдаланылды.

Әрбір тәжірибе алдында жұмысшы электродты ұнтақтылығы 2000 болатын түрпі (наждак) материалында тегістеп, майсыздандырып, сумен шайып соңынан фильтр қағазымен мұқият тазаланылды. Электролит ретінде H_2SO_4 және Na_2SO_4 ерітінділері қолданылды.

Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері циклді «анод-катод» және «катод-анод» потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасынның тепе-теңдік потенциалы мәнінен анодтық бағытқа қарай ығыстырғанда, «минус» 300–500 мВ потенциалдар аралығында поляризациялық қисықта анод максимум тогы тіркелді. Бұл ток, қорғасын электродының екі валентті иондар түзе тотығуымен байланысты:



Қорғасын иондары түзілген сәтте ерітіндідегі сульфат иондарымен бірден әрекеттесіп, қорғасын (II) сульфаты түзіледі:

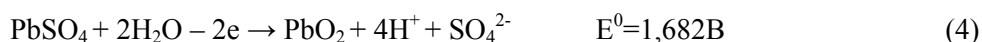


Бұл қосылыстың түзілуі қорғасын сульфаты қосылысының ерігіштік көбейтіндісінің мәнінің төмен болуымен түсіндіріледі, оның мәні $E_{KPB}SO_4 = 1,6 \cdot 10^{-8}$ тең [3]. Қорғасын сульфаты қосылысының электрөткізгіштігі өте төмен, электрод бетіндегі пленканың кедергісінің көбеюі, электродты пассивті күйге өткізеді, нәтижесінде полярограммадағы токтың мәні нольге жақындайды.

Потенциодинамикалық қисықта электрод потенциалы «плюс» 2200–2500 мВ аумақтарында анод тогы байқалады, бұл – оттегі газының бөлінуімен байланысты:



Термодинамика тұрғысынан бұндай оң потенциалда, қорғасын және оның сульфаты өзінің қос тотығына дейін тотыға алады:



Жоғарыда көрсетілген қорғасынның қос тотығының түзілу оттегі газының бөлінуімен қатар жүретіндігін бұдан кейінгі зерттеулеріміз дәлелдей түседі.

Оттегі газы бөлініп жатқан оң потенциалдан бастап, потенциал да теріс потенциалдар бағытына қарай ығыстырсақ, «плюс» 1400–1200 мВ потенциалдар аумағында, тотықсыздану максимумы байқалады. Бұл тотықсыздану максимумы, (4) реакция кезінде PbO_2 -нің $PbSO_4$ -ке өтуімен байланысты. Бұл кезде қорғасын диоксиді, қорғасын (II) оксидіне дейін де (6) реакция бойынша тотықсыздануы мүмкін деп жорамалдауға болады:

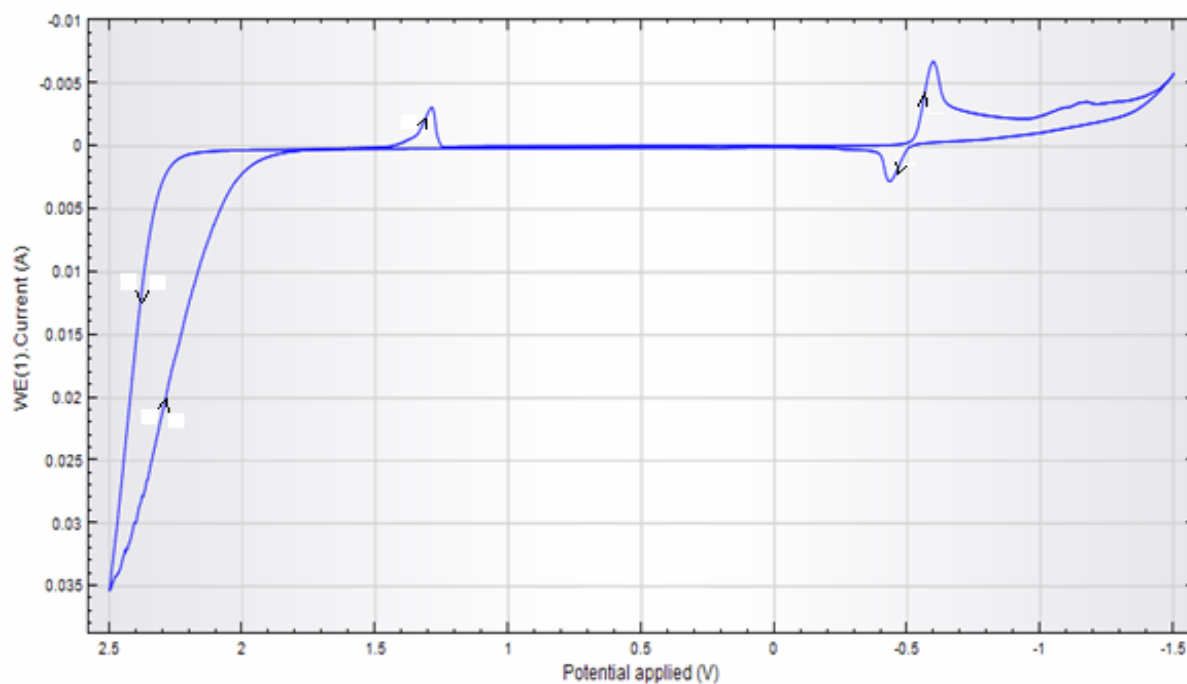


Қорғасын электродының потенциалы «минус» 550–800 мВ аумағында, полярограммада келесі тотықсыздану максимумы тіркеледі, бұл қорғасын (II) сульфатының және оксидінің элементті қорғасынға дейін тотықсыздануымен байланысты.

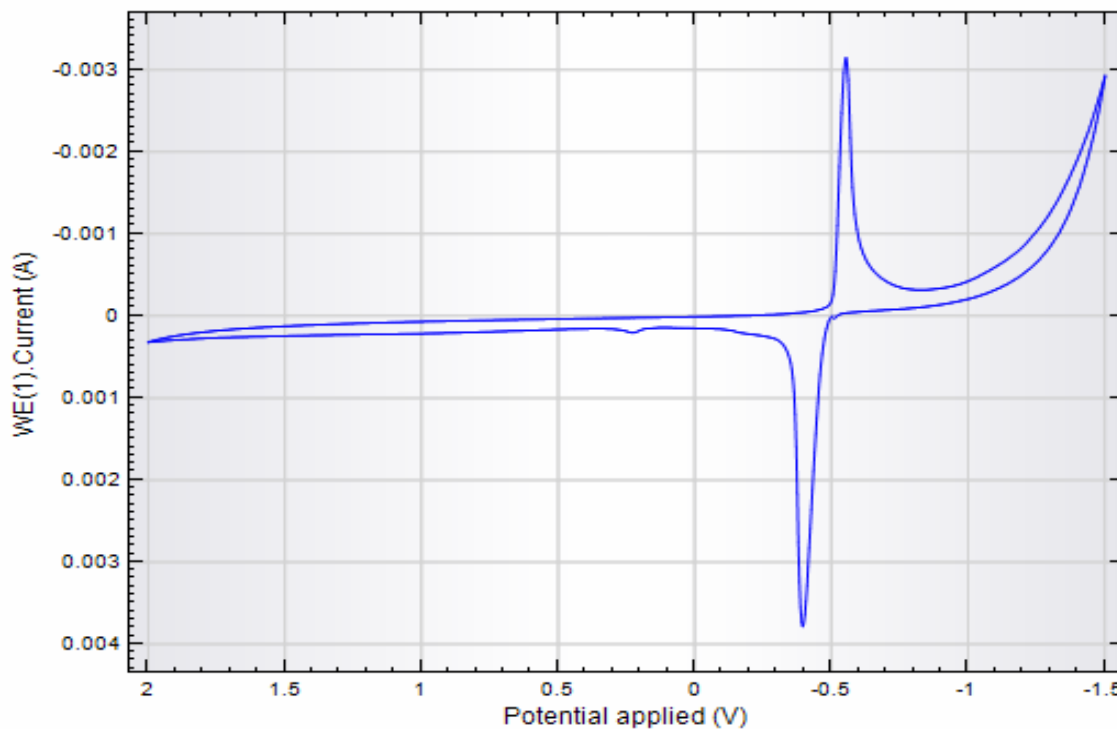
Біздің бұл зерттеулеріміз, қорғасын диоксидінің «плюс» 2000 мВ-тен кейін ғана оттегі газының бөлінуімен бірге жүретіндігін дәлелдей түседі. 2-суретке назар аударсақ, анод потенциалын «плюс» 2000 мВ-қа дейін жеткізіп, онан соң электрод потенциалын катод бағытына қарай ығыстырғанда, қорғасын электродында тотықсыздану максимумы полярограммада тіркелмейді. Демек, қорғасын электродының бетінде қорғасын диоксидінің түзілуі, тек 2000 мВ-тан оң потенциалдарда ғана іске асады.

Келесі зерттеулерде қорғасынның электродының «катод-анод» потенциодинамикалық циклді поляризациялық қисықтары түсірілді (3-сурет). Потенциалды тепе-теңдік потенциалдан катод бағытына қарай ығыстырғанда, полярограммада өте аз мөлшердегі катод тогы тіркеледі, ол қорғасын

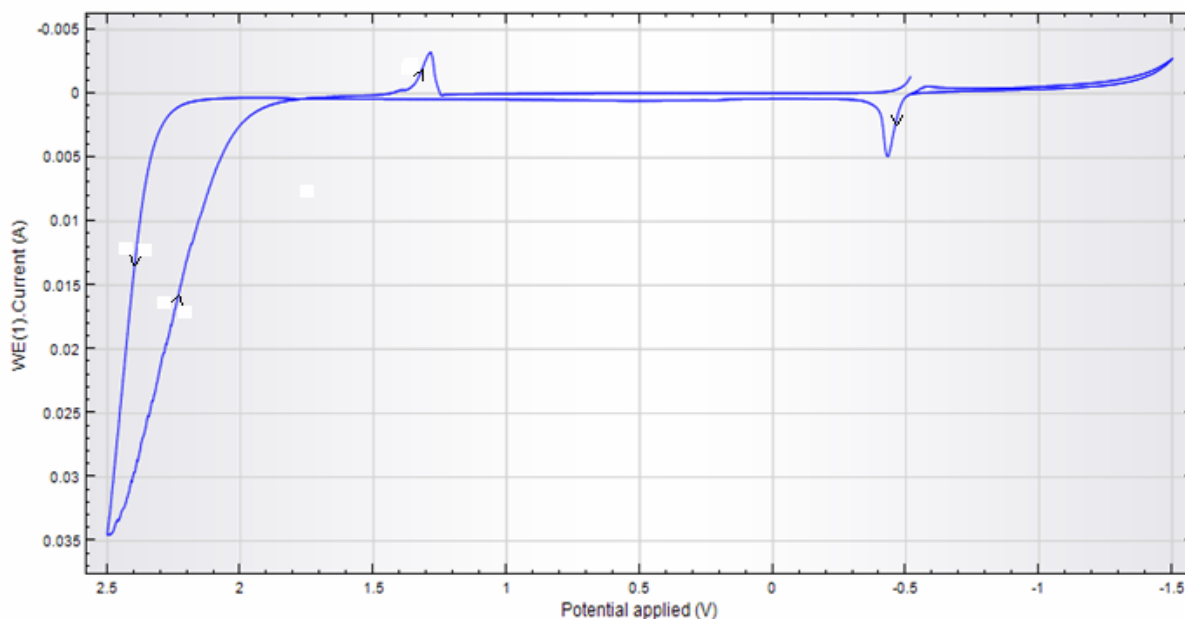
электродының бетінде түзілген өте аз мөлшердегі қорғасынның оксиді мен сульфатының тотықсыздануымен байланысты. «Минус» 1200–1400 мВ потенциалдарында полярограммада сутегі газының бөліну тоғы байқалады.



1-сурет – Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анод-катод циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы. Анод потенциалы 2500 мВ-қа дейін берілген: $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $V = 100$ мВ/с, $t = 25^\circ C$



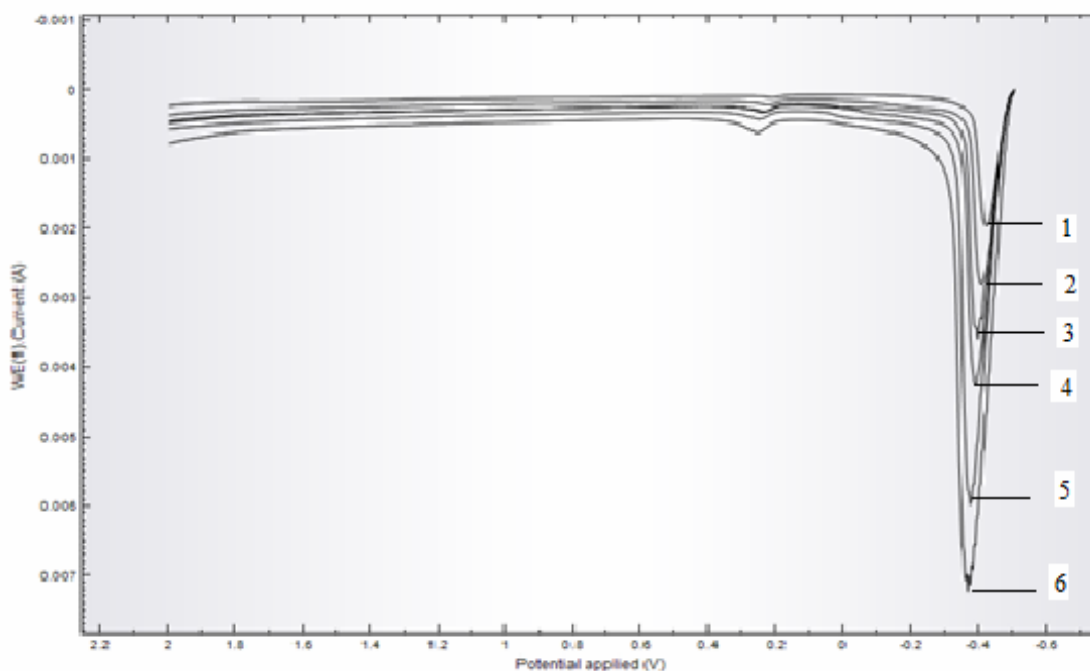
2-сурет – Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анод-катод циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы. Анод потенциалы 2000 мВ-қа дейін берілген: $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $V = 100$ мВ/с, $t = 25^\circ C$



3-сурет – Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі циклді катод-анод потенциодинамикалық поляризациялық қисығы. $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $V = 100$ мВ/с, $t = 25^\circ C$

Қорғасын потенциалын, сутегінің бөліну потенциалдарынан бастап оң потенциалдар мәніне ығыстырғанда, «минус» 300–500 мВ потенциалдар аймағында металдың екі валентті иондар түзе (3-сурет) тотығу тоғы поляризациялық қисықта тіркеледі. «Плюс» 2300 мВ потенциалдар аумағында оттегінің және қорғасын диоксидінің түзілу тоғы байқалады. Электрод потенциалы қайтадан катод бағытына ығысқанда PbO_2 тотықсыздану тоғы полярограммада айқын тіркеледі.

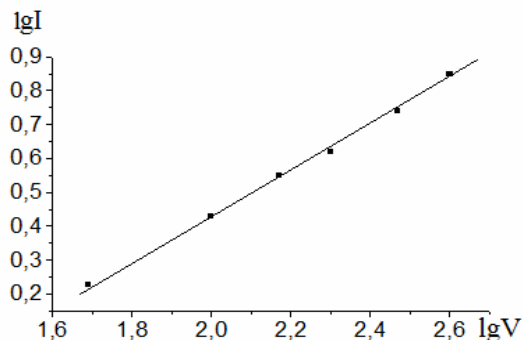
Қорғасынның тотығу процесіне потенциал өзгеру жылдамдығының әсері 50–400 мВ аралығында зерттелді. 4-суреттен көріп тұрғанымыздай, потенциал өзгеру жылдамдығы өскен сайын, қорғасын электродының анодтық еру максимумының да мәні өседі. Егер, 50 мВ/с-та максимумның мәні 1,9 мА, ал 400 мВ/с-та 7,2 мА тең болады. Осы максимумдардың анодтық бағытқа қарай аздап



4-сурет – Қорғасынның екі валентті иондарын түзе тотығу процесіне потенциал өзгеру жылдамдығының әсері. $t = 25^\circ C$; $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; V , мВ/с: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400

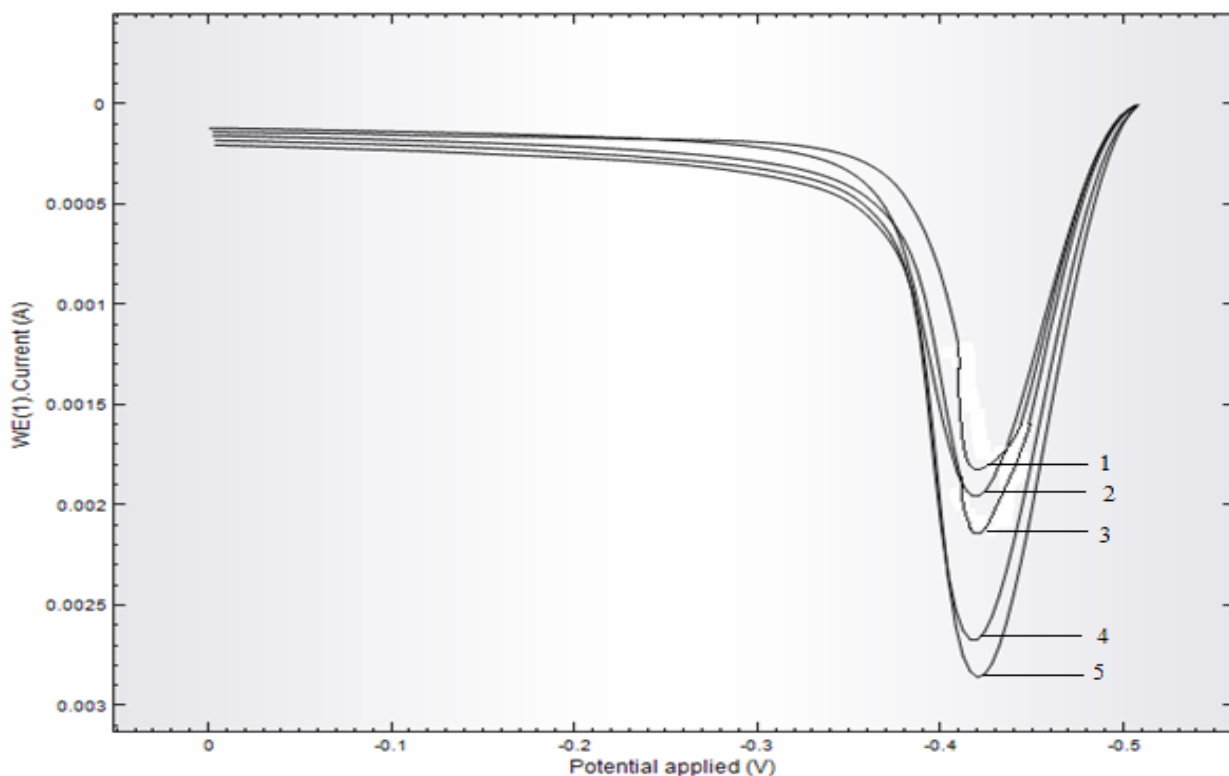
ығысуы байқалады, яғни потенциал өзгеру жылдамдығы 50 мВ/с-тан 400 мВ/с-қа өзгергенде, потенциал мәні сәйкесінше 0,42 мА-ден 0,36 мА-ге дейін ығысады. Бұл қорғасын тотығу реакциясы диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

5-суретте қорғасынның тотығу максимумына потенциалдың беру жылдамдығы логарифмдерінің тәуелділігі берілген. Бұл тәуелділіктен есептелген реакция ретінің мәні 0,7-ге тең болды.

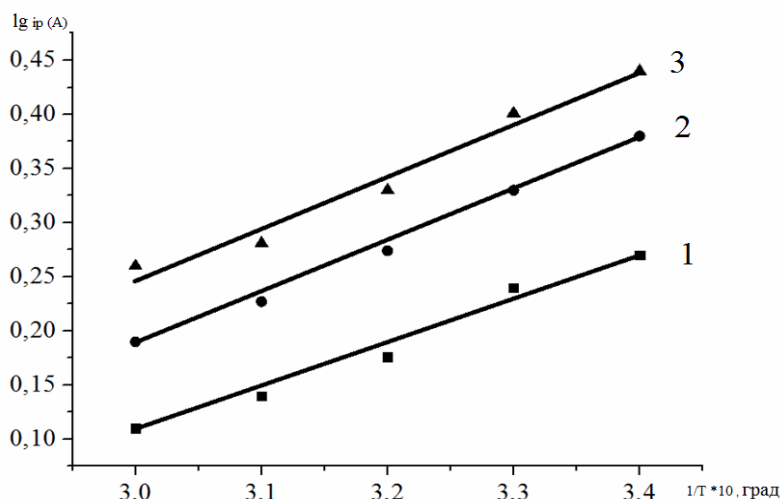


5-сурет – Қорғасын тотығуының максимум тоғы және потенциал беру жылдамдығы логарифмдерінің тәуелділігі

6-суреттен көрініп тұрғандай, температура өскен кезде сәйкесінше қорғасынның тотығуының анодты максимум тоғы өседі, сонымен қатар анодтық қисықтың иілу бұрышы да өседі, яғни процестің жылдамдығы жоғарылайтынын көрсетеді, катодты бағытта токтың потенциал максимумының ығысуы жүзеге асады. Бұрыштық тәуелділіктен С. В. Горбачев әдісі арқылы $1/T - \lg i$ активтену энергиясы есептелінді, 410, 425, 450 мВ аса кернеулікте сәйкесінше 11,3, 10,7 және 9,52 КДж/моль тең болады (кесте), яғни процесс диффузиялық режимде өтетіндігін көруге болады [4-6].



6-сурет – Қорғасын электродының өз сульфатын түзе тотығуына электролит температурасының әсері.
 $V = 100$ мВ/с; $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $t, ^\circ C$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60



7-сурет – Әртүрлі аса кернеулік мәндеріндегі lg*i*_p мәнінің температураға (1/*T*·10³) тәуелділігі

Қорғасынның анодты тотығуының әртүрлі аса кернеулікте эффективті активтену энергиясының мәні

Δ <i>E</i> , мВ	410	425	450
<i>E</i> _{эф.} , кДж/моль	11,3	10,7	9,52

Сонымен қорытындылай келе, біздің зерттеу жұмысымызда қорғасын электродының электрохимиялық қасиеттеріне әртүрлі параметрлердің: потенциал берілу жылдамдығы, электролит температурасының әсері зерттелді. Қорғасынның тотығы реакциясы диффузиялық режимде жүретіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. – М., 2012. – С. 967.
- [2] Краткая химическая энциклопедия / Ред. кол. И. Л. Кнунянц. – М., 1965. – С. 1088.
- [3] Справочник химика. – Т. III. – Изд. 2-е. – М.–Л., 1964. – 1002 с.
- [4] Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М., 1972. – С. 432.
- [5] Горбачев С.В. Труды IV всесоюзного совещания по электрохимии. – М., 1959. – С. 61-71.
- [6] Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата, 1978. – С. 52-62.

REFERENCES

- [1] Rosin I.V., Tomina L.D. *Obshaia i neorganicheskaia chimia*. M.: 2012. P. 967 (in Russ).
- [2] *Kratkaia chimisheskaia encyclopedia*. Red. I. L. Knunyants. M., 1965. P. 1088 (in Russ).
- [3] *Spravojnic chemika*. T. III. Izd. 2. M., 1964. P. 1002 (in Russ).
- [4] Levin A. *Theoreticheskie osnovy electrochimii*. M., 1972. P. 432 (in Russ).
- [5] Gorbachev S.V. *Trudy IV vsesoiuznogo sovechania po electrochimii*. M., 1959. P. 61-71(in Russ).
- Dunaev Y. D. *Nerastvorymye anody is splavov na osnove svinsa*. Alma-Ata, 1978. P. 52-62. (in Russ).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ-ИОНЫ

А. Б. Башов, А. А. Адайбекова, Н. С. Иванов, М. Т. Сарбаева,
У. А. Абдувалиева, З. М. Мусина, М. Ж. Журынов

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: свинец, поляризационные кривые, максимум тока, равновесный потенциал, электрод, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение свинцового электрода в сульфат содержащих кислых растворах путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Исследовано влияние таких параметров, как, скорость развертки потенциала, температура электролита на электрохимическое поведение свинцового электрода. Установлено, что реакция окисления свинца протекает в диффузионном режиме.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 27 – 33

**DETERMINATION OF SEMIVOLATILE ORGANIC POLLUTANTS
IN SOIL BY SOIL-PHASE MICROEXTRACTION: REVIEW****S. S. Yegemova¹, B. N. Kenessov¹, M. K. Nauryzbaev¹, Z. M. Mussina²**¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan,
²JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan**Key words:** soil, classical sample preparation methods, solid-phase microextraction, organic contaminants.**Abstract.** The international official (standard) methods for the determination of organic pollutants in soil were considered. Evaluated classical and modern methods of sample preparation of the soil. Shows the principle of the method of solid-phase microextraction. Were analyzed definition of semivolatile organic pollutants in soil by solid-phase microextraction.

УДК 541.13

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ
ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ: ОБЗОР****С. С. Егемова¹, Б. Н. Кенесов¹, М. К. Наурызбаев¹, З. М. Мусина²**¹Центр физико-химических методов анализа и исследований, Алматы, Казахстан,
²АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан**Ключевые слова:** почва, классические методы пробоподготовки, твердофазная микроэкстракция, органические загрязнители почвы.**Аннотация.** Рассмотрены международные официальные (стандартные) методы определения органических загрязнителей в почве. Оценены классические и современные методики пробоподготовки почвы. Показан принцип метода твердофазной микроэкстракции. Проанализированы работы по определению среднелетучих органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции.**Введение в проблему.** Почва является одним из важнейших объектов окружающей среды, дающим более 90% продуктов питания и сырья для производства самой разнообразной продукции [1].

К основным загрязнителям почвы относятся: пестициды (ядохимикаты); минеральные удобрения, отходы и отбросы производств (химическая промышленность, черная и цветная металлургия), газодымовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, нефть и нефтепродукты и т.д.

В мировой практике контроль за загрязнением почвы выполняется с помощью стандартных методик (таблица 1). Определение летучих и малолетучих органических загрязнителей из почвы является одним из наиболее важных экологических анализов, так как они обладают высокой токсичностью [1].

Российская методика [2] определения летучих органических соединений (ЛОС) в почвах и отходах производства и потребления основана на методике продувки и улавливания на сорбент (purge and trap) с последующим анализом целевых компонентов на газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС).

Таблица 1 – Основные стандартизированные методики мира по определению органических загрязнителей в почве

№	Наименование документа, страна	Пробоподготовка	Метод анализа	Количество определяемых загрязнителей	Среднее время анализа одного образца
1	US EPA 8270C. Определение среднелетучих органических соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. США	Экстракция органическим растворителем в аппарате Сокслета	ГХ/ПИД	От 160 до 260	7 часов
2	US EPA 8260C. Определение летучих органических соединений методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. США	Термодесорбция	ГХ/МС	114 ЛОС	6 часов
3	DIN ISO 10382. Качество почвы. Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с электронзахватным детектором. Германия	–	ГХ/ЭЗД	–	–
4	СТБ ИСО 13877-2005 Качество почвы. Определение полициклических ароматических углеводородов. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Беллоруссия	–	Хроматограф высокого разрешения (HPLC) с УФ-обнаружением	–	–
5	ГОСТ Р 53217-2008 (ИСО 10382:2002). Качество почвы. Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с электронзахватным детектором. Россия	Экстракция, очистка экстракта, концентрирование	ГХ/ЭЗД	33	6 часа
6	МУК 4.1.1062-01. Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления. Россия	Экстракция диэтиловым эфиром, концентрирование экстракта, рекстракции хлороформом	ГХ/ЭЗД	34	6 часов
8	2142-80 МУК по определению хлорорганических пестицидов в воде, почве, продуктах питания, кормах и табачных изделиях методом хроматографии в тонком слое. Россия	Экстракция, очистка экстрактов, хроматографирование в тонком слое окиси алюминия, силикагеля или пластинок «Силуфол»	ГХ/ЭЗД		7 часов
9	СТ РК ISO 11264-2012. Качество почв. Определение гербицидов. Метод жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC) с УФ-обнаружением. Казахстан	Экстракция смесью ацетона и воды (1:1), концентрирование (смесь ацетонитрала с водой без дальнейшей очистки)	Хроматограф высокого разрешения (HPLC) с УФ-обнаружением	28	6 часов
10	СТ РК 2131-2011. Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с электронзахватным детектором. Казахстан	Экстракция, очистка экстракта, концентрирование	ГХ/ЭЗД	33	7 часов
<p><i>Примечание:</i></p> <p>– – нет доступа к данной информации – предлагаю поместить в самой таблице.</p> <p>US EPA – United States Environmental Protection Agency, Агентство по охране окружающей среды США.</p> <p>DIN – Deutsches Institut für Normung e.V. – Немецкий институт по стандартизации.</p> <p>ISO – International Organization for Standardization, международная организация, занимающаяся выпуском стандартов.</p> <p>СТБ – Стандарт Республики Беларуси.</p> <p>ГОСТ – государственный стандарт.</p> <p>СТРК – Стандарт Республики Казахстан.</p> <p>ГХ/МС – газовая хроматография с спектрометрическим детектированием.</p> <p>ГХ/ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором.</p> <p>ГХ/ЭЗД – газовая хроматография с электронзахватным детектором.</p> <p>ЛОС – летучие органические соединения.</p>					

Американские методики US EPA (United States Environmental Protection Agency) 8270 и 8270 С охватывают существенно большее количество токсических соединений – от 160 до 260 загрязнителей различной природы. Пробоподготовка труднолетучих загрязнителей из почвы в данных методах основана на экстракции, например, сверхвысокочастотное излучение (СВЧ) или экстракции органическим растворителем в аппарате Сокслета. EPA 8260 предписывают определение в почвах и опасных отходах от 50 до 115 ЛОС. Первые две методики в отличие от российских методик анализируют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ/ПИД) на капиллярной колонке. Современный EPA 8260, основанный на термодесорбции позволяет надежно идентифицировать и определять количественно 114 ЛОС [3].

Классические и современные методики пробоподготовки почвы. Анализ методик определения загрязнителей в объектах окружающей среды показал, что на пробоподготовку приходится от 50 до 90% всех временных и трудозатрат [1].

Как видно из таблицы 2, пробоподготовка в официальных (стандартизированных) методиках анализа труднолетучих соединений в почве осуществляется выведением органических загрязнителей из матрицы экстракцией органическими растворителями, термодесорбцией, экстракцией органическим растворителем в аппарате Сокслета с последующей очисткой и концентрированием экстракта с помощью различных методов, являющимися основами классических методов пробоподготовки: продувка и улавливание на сорбент, фильтрование, осаждения, дериватизация, твердофазная экстракция, парофазный анализ и т.д.

Среди использующихся в настоящее время методов пробоподготовки при определении органических загрязнителей в объектах окружающей среды наибольшую чувствительность и степень автоматизации способны обеспечить такие методы, как метод продувки и улавливания, ТФМЭ и ПФА (парофазный анализ). Благодаря использованию этих методов значительно повышается чувствительность определения, уменьшается время анализа и затраты на реактивы. Возможность автоматизации процесса уменьшает ошибку анализа за счет уменьшения влияния человеческого фактора. Эти методы позволяют достичь пределов обнаружения на уровне 1 ppt. Однако наиболее популярным и, как следствие, широко используемым является метод ТФМЭ, что вызвано простотой его аппаратного оформления, гибкостью, универсальностью, экспрессностью и др [4].

Метод был разработан Артуром и Павлишиным из Университета Ватерлоо (Канада) в 1989 году. Данный метод позволяет объединить стадии пробоподготовки, очистки, экстракции, концентрирования. Основной принцип ТФМЭ отражен на рисунке 1 при рассмотрении хода пробоподготовки. При применении данного метода достигается высокая чувствительность концентрирования соединений на микропокрытие, при экстракции из газовой фазы на волокне концентрируются лишь летучие и полунлетучие соединения, достигается полная автоматизируемость [5].

Рисунок 1 – Ход пробоподготовки метода твердофазной микроэкстракции

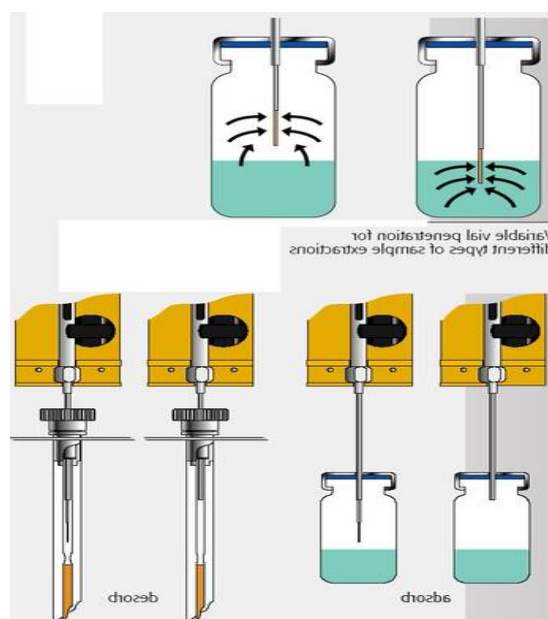


Таблица 2 – Определение органических загрязнителей из матрицы почвы при применении ТФМЭ

№	Наименование соединений	Условия метода ТФМЭ	Ссылка
1	ПАУ	Скрининг. ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, 40 мин	7
2	ПАУ	ТФМЭ/ ВЭЖХ-УФ 15 µm PDMS, время экстракции 60 мин	8
3	ПАУ	ТФМЭ/ ГХ/ПИД Cold fiber (холодное волокна)	9
4	ВТЕХ, хлорированные углеводороды	ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, 10 мин	10
5	ВТЕХ	ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС 75 µm Car, 30 мин, температура экстракции 30°C	11
6	н-алканы	ТФМЭ/ГХ Волокно на основе активированного угля и поливинил хлорида, 15 мин, 150°C	12
7	Углеводороды	ГХ/МС PDMS 30 µm, время экстракции 5 мин	13
8	Летучие углеводороды	ТФМЭ/ГХ/МС 75 µm Car/PDMS, время экстракции – 60 минут при температуре 40°C, экстракция из 500 мл емкости (60-100 г+5 мкл внутренний стандарт)	14
9	Дизельное топливо: 12% линейные алканы, 52% насыщенных углеводородов (разветвленные и циклические), 21% алкилированные ароматические углеводороды, 6% полициклические ароматические углеводороды и 9% неизвестных соединений	ТФМЭ/ГХ/МС PDMS, (100µm), 47°C, 45-50 мин 0,1-1 мг/л из водной вытяжки, 1-50 мг/кг сухой почвы	15
10	Неэтилированный бензин, дизельное топливо и керосин	ТФМЭ/ГХ/МС PDMS 100 µm, 45 мин, 90°C	16
11	ЛОС (15): метилбензол, этилбензол, 1,3-диметилбензол, 1,4-диметилбензол, нонан, пропилбензол, 1-этил-2-метилбензол, 1-этил-4-метилбензол, 1,2,4-триметилбензол, 1,2,5-триметилбензол, 1,2,3-триметилбензол, декан лимонин, 4-метил-фенол, ундекан	ТФМЭ/ГХ/МС PDMS 100 µm, 5 мин 0.5-30 мкг/г	17
12	Пестициды	ТФМЭ/ВЭЖХ 85 µm PA, время экстракции 3 часа, 60°C	18
13	Пестициды	ТФМЭ/ГХ/ЭЗД, -АФД, 100 µm PDMS, водный раствор	19
14	Гексахлороциклогексан	ТФМЭ/ГХ/ЭЗД, углеродное волокно	20
15	20 пестицидов	ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, 85 µm PA, 30 мин, добавление соли	21
16	18 хлорорганических пестицидов	ТФМЭ/ГХ/МС, -АФД 100 µm PDMS, 90 мин, добавление соли	22
17	Хлорорганические пестициды	ТФМЭ/ГХ/ЭЗД 100 µm PDMS, 65 µm DVB/PDMS, 60 мин, 70°C	23
18	Хлорорганические пестициды (мирекс, хлордан, ДДТ, гептахлор, гексахлороциклогексан, диэлдрин, эндрин, альдрин, гексахлорбензол)	ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, 60 мин, 65°C	24
19	Хлорорганические пестициды	ТФМЭ/ГХ/ЭЗД 60 мин, 60°C, добавление соли	25
20	Хлорорганические пестициды	ТФМЭ/ВЭЖХ 75 µm Car/PDMS, 100 µm PDMS, 60 µm DVB/PDMS, 85 µm PA	26
21	Фосфорорганические пестициды (малатион, паратион, фонат, диазинон, дисульфотон)	ТФМЭ/ГХ/ПИД 85 µm PA, 60 мин, 80°C	27
22	Триазинифосфорорганические пестициды	ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, добавление соли	28
23	Атразин и фосфорорганические пестициды	ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, 60 мин, добавление соли	29
24	Фунгициды, винклозолин, дихлоран	ТФМЭ/ГХ/МС 85 µm PA, 5% ацетон/вода	30
25	Фунгициды, пириметанил, кресоксим-метил	ТФМЭ/ГХ/МС 85 µm PA	31
26	J-8	ТФМЭ/ГХ/МС 100 µm PDMS, 20 мин, 90°C	32

Примечание: PDMS – полидиметилсилоксан, PA – полиакрилат, Car/PDMS – Car/полидиметилсилоксан, DVB/PDMS – полидиметилсилоксан-дивинилбензол, Car – карбоксен, ПАУ – полициклические ароматические углеводороды, ВТЕХ – бензол, толуол, этилбензол и ксилол, J-8 – компоненты ракетного топлива.

Метод не требует растворителей и сложной аппаратуры, и может использоваться для концентрирования летучих и нелетучих компонентов из жидких, твердых или газообразных проб. Метод широко применяется в сочетании с ГХ и ГХ/МС, так как при сорбции аналитов из газовой фазы исключается возможность попадания нелетучих веществ в испаритель хроматографа. На сегодняшний день данный метод нашел применение при анализе объектов окружающей среды. Многие декретированные методики EPA (США) для воды, воздуха и биосфер уже дополнены разделами пробоподготовки на основе ТФМЭ [6].

Определение среднелетучих органических загрязнителей в почве методом ТФМЭ. Определение органических соединений в образцах почвы с использованием ТФМЭ затруднено ввиду влияния множества факторов на равновесие в системе «почва – газовая фаза над почвой», являющимся основным показателем данной методики. Учеными предложено несколько способов, которые позволяют установить равновесие между твердой и газовой фазой над образцом, рассмотренных в работах в таблице 2.

Многие предлагаемые методики предназначены для качественного определения или скрининга летучих соединений в почве. Изучая литературные источники можно сделать следующие выводы: возможность совмещения ТФМЭ с классическими методами пробоподготовки [7, 10], селективность волокон для различных видов аналитов [8, 10, 16, 21, 25], широкое применение при скрининге почв [7, 17, 19, 20, 22, 28], определение летучих органических соединений [7-17], определение среднелетучих органических соединений [18-31], положительное влияние на извлечение среднелетучих органических загрязнителей из почвы при добавлении соли [25, 28, 29], добавление органических растворителей [30], экстракция из почвенно-водной суспензии [7-32], применение холодного волокна для извлечения аналитов из почвы [9], а также установлено определение применения в экстракции из газовой фазы, в большинстве случаев применяется для ЛОС, для труднолетучих прямая экстракция и т.д.

Анализ работ в данной области выявил увеличение количества соединений определения органических соединений методом ТФМЭ. На сегодняшний день при применении ТФМЭ были определены:

- пестициды (хлорорганические и фосфорорганические);
- ароматические углеводороды, ПАУ;
- ВТЕХ;
- фунгициды;
- полициклические ароматические углеводороды;
- фенольные соединения, ПВХ;
- углеводороды, летучие углеводороды;
- н-алканы;
- выбросы реактивных самолетов;
- продукты трансформации 1,1-диметилгидразина;

Анализ литературы показан актуальность совершенствования методик определения среднелетучих органических загрязнителей в почве. Методы пробоподготовки почв, используемые в стандартизированных методиках времязатратные дорогостоящие, требующие сложного дополнительного оборудования и использования органических загрязнителей и т.д. Метод твердофазной микроэкстракции позволяет определить широкий токсических органических загрязнителей быстро (время пробоподготовки сокращается на 70%), не требуя сложной дополнительной аппаратуры, экономя средства (более 50 экстракций на одну трубку с волокном) а также хорошо сочетаясь с хроматографическим анализом и автоматическим устройством для ввода проб в хроматограф. На сегодняшний день научный и практический интерес представляют методики количественно определения среднелетучих и труднолетучих органических загрязнителей в почве.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Другов А.Ю., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: Бинокс, 2007. – С. 414.
- [2] Определение органических веществ в почвах и отходах производства и потребления: Сборник методических указаний. МУК 4.1.1061-4.1.1062-01. Издание официальное. – М.: Минздрав России, 2001. – С. 26.
- [3] Keith L.H.-Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1996. – P. 1500.

- [4] Kenessov B.N. Identification of transformation products unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with mass spectrometry // Reports of the National Academy of Sciences. – 2009. – № 2. – P. 43-47.
- [5] Handbook of Solid Phase Microextraction / Edited by Pawliszyn J. University of Waterloo. – Canada, 2011.
- [6] Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнителей воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. – М.: Бинокс, 2005. – С. 743.
- [7] Havenka W.J., Rohwer E.R. Chemical characterization and screening of hydrocarbon pollution in industrial soils by headspace SPME // J-Chromatogr. A. – 2 Jul 1999. – Vol. 848(1-2). – P. 279-295.
- [8] Chen, J., Pawliszyn, J. Solid Phase microextraction Coupled to HPLC // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 567. – P. 2530-2533.
- [9] Edmar Martendal., Eduardo Carasek. A new approach based on a combination of direct and headspace cold-fiber solid-phase microextraction modes in the same procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil samples // Journal of Chromatography A. – 2011. – P. 1707-1714.
- [10] James K., Stack M. The determination of volatile organic compounds in soils using SPME with gas chromatography-mass spectrometry // J. High Res. Chromatogr. – 1996. – Vol. 19. – P. 515-519.
- [11] Martos P., Pawliszyn J. Calibration of solid-phase microextraction for air analyses based on physical chemical properties of the coating // Anal. Chem. – 1997. – Vol. 69. – P. 206-215.
- [12] Farajzadeh M., Matin A. A. A new PVC-activated charcoal fibre coated on silver wire: application in determination of n-alkanes in the headspace of soil samples by SPME/GC // Analytical Sciences. – 2002. – Vol. 18(1). – P. 77-81.
- [13] Eriksson M., Faeldt J., Dalhammar G., Borg-Karlson A. K. Determination of hydrocarbons in old creosote contaminated soil using headspace solid-phase microextraction and GC-MS // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44(7). – P. 1641-1648.
- [14] Бродский Е.С., Буткова О.Л., Шелепчиков А.А., Калинин Г.А., Мир-Кадырова Е.Я., Фешин Д.Б., Жильников В.Г. Определение состава и оценка содержания летучих углеводородов в почве методом твердофазной микроэкстракции и газовой хроматографии/ масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 1.
- [15] Cam D., Gagni S. Determination of petroleum hydrocarbons in contaminated soils using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry // Journal of Chromatographic Science. – 2001. – Vol. 39(11). – P. 481-486.
- [16] Quinlan W., Wood J., Wylie A. Surface geochemical results complement conventional development approaches // World Oil. – Vol. 225. – P. 54-65.
- [17] James K. J., Stack M.A. The Determination of Volatile Organic Compounds in Soils using Solid Phase Microextraction with GC-MS // J. High Resol. Chromatogr. – 1996. – Vol. 19. – P. 515-519.
- [18] Rada D., Durovic, Jelena S., Gajić Umiljendić, Svjetlana B. Cupać and Ljubiša M. Ignjatović. Solid phase microextraction as an efficient method for characterization of the interaction of pesticides with different soil types // J. Braz. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 21(6). – P. 985-994.
- [19] J. Beltran, F.J. Lopez, F. Hernandez. Review: Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis // Journal of Chromatography A. – 2000. – Vol. 885. – P. 389-404.
- [20] Hernandez F., Beltran J., J.Lopez F., V.Gaspar J. Use of solid-phase microextraction for the quantitative determination of herbicides on soil and water samples // Anal. Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – P. 2313-2322.
- [21] Doong R., Liao P. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace SPME // J. Chromatogr. A. – 2001. – Vol. 918(1). – P. 177-188.
- [22] Fu Shan, Jiang Ting, Wang Xia, Xu Xiaobai, Yuan Jinpeng, Zhao R. A novel headspace SPME method for the exact determination of organochlorine pesticides in environmental soil samples // Anal. Bioanal. Chem. – 2006. – Vol. 384(7-8). – P. 1584-1589.
- [23] D. Vega Moreno, Z. Sosa Ferrera, J. J. Santane Rodriaguez. Sample extraction method combining micellar extraction-SPME and HPLC for the determination of organochlorine pesticides in agricultural soils // J. Agric. Food Chem. – 2006. – Vol. 54(20). – P. 13-20.
- [24] Ng W., Teo M., Lakso H. Determination of organophosphorus pesticides in soil by headspace SPME // J. Anal. Chem. – 1999. – Vol. 363(7). – P. 673-679.
- [25] Zamboni C. G., Palmisano F., Losito I., Cilenti A. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the study of soil adsorption coefficients of organophosphorus pesticides // Journal of Environmental Monitoring. – 2002. – Vol. 4(4). – P. 477-481.
- [26] Rada D. Đurović, Tijana M. Đorđević, Ljiljana R. Šantrić, Slavica M. Gašić, Ljubiša M. Ignjatović. Headspace solid phase microextraction method for determination of triazine and organophosphorus pesticides in soil // Journal of Environmental Science and Health. – Part B. – 2010. – Vol. 45. – P. 626-632.
- [27] Camara C., Bouaid A., Fernandez P., Gonzalez M. J., Ramos L. Solid-phase microextraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in soil samples by gas chromatography // Journal of Chromatography A. – 2001. – Vol. 939(1-2). – P. 13-21.
- [28] Araujo L., Navalon A., Prieto A., Vilchez J. Determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in soils by headspace SPME and GC-MS // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – Vol. 379(7-8). – P. 1100-1105.
- [29] Sonia Fuster, Joaquim Beltran, Francisco J. Lopez, Felix Hernandez Application of solid phase microextraction for the determination of soil fumigants in water and soil samples // Analytical Chemistry, Dept. Experimental Sciences, University Jaume I, PO Box 8029AP, 12080 Castell_n, Spain
- [30] Ferrari F., Sanusi A., Millet M., Montury M. Multiresidue method using SPME for the determination of various pesticides with different volatility in confined atmospheres // Anal. and Bioanal. Chemistry. – 2004 – Vol. 379(3). – P. 476-483.
- [31] Junxia Wang, Ludovic Tuduri, Maurice Millet, Olivier Briand, Michel Montury. Flexibility of solid-phase microextraction for passive sampling of atmospheric pesticides // J. Chromatogr. A. – 2009. – Vol. 1216. – P. 3031-3037.
- [32] Stacy Brown, Mark Rickrode, Thomas Caldwell. Journal of Environmental Monitoring. – 2002. P. 377-376.

REFERENCES

- [1] Drugov YU.S., Rodin A.A. Analiz zagryaznennoy pochvy i opasnykh otkhodov. Prakticheskoye rukovodstvo. M.: Binokom, **2007**. S. 414 (in Russ)
- [2] Opredeleniye organicheskikh veshchestv v pochvakh i otkhodakh proizvodstva i potrebleniya: Sbornik metodicheskikh ukazaniy. MUK 4.1.1061-4.1.1062-01. Izdaniye ofitsial'noye. M.: Minzdrav Rossii, **2001**. S. 26.
- [3] Keith L.H.-Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1996. P.1500.
- [4] Kenessov B.N. Reports of the National Academy of Sciences. 2009. N 2. P. 43-47.
- [5] Handbook of Solid Phase Microextraction. Edited by Pawliszyn J. University of Waterloo. Canada, **2011**.
- [6] Drugov YU.S., Zenkechich I.G., Rodin A.A. Gazokhromatograficheskaya identifikatsiya zagryazniteley vozdukha, vody. pochvy i biosred. Prakticheskoye rukovodstvo. M.: Binokom, **2005**. C. 743.
- [7] Havenga W.J., Rohwer E.R. J-Chromatogr. A. 2 Jul **1999**. Vol. 848(1-2). P. 279-295.
- [8] Chen, J., Pawliszyn, J. Anal. Chem. **1999**. P. 2530-2533.
- [9] Edmar Martendal., Eduardo Carasek. Journal of Chromatography A. **2011**. 1707-1714.
- [10] James K., Stack M. J. High Res. Chromatogr. **1996**. P. 515-519.
- [11] Martos P., Pawliszyn J. Anal. Chem. **1997**. 215.
- [12] Farajzadeh M., Matin A.A. Analytical Sciences. **2002**. P. 77-81.
- [13] Eriksson M., Faeldt J., Dalhammar G., Borg-Karlson A. K. Chemosphere. 2001. P.1641-1648.
- [14] Brodskiy Ye.S., Butkova O.L., Shelepchikov A.A., Kalinkevich G.A., Mir-Kadyrova Ye.YA., Feshin D.B., Zhil'nikov V.G. Analitika i kontrol'. **2013**. P. 17-23.
- [15] Cam D., Gagni S. Journal of Chromatographic Science. **2001**. P. 481-486.
- [16] Quinlan W., Wood J., Wylie A. World Oil. **1998**. P. 54-65.
- [17] James K. J., Stack M.A. J. High Resol. Chromatogr. **1996**. P. 515-519.
- [18] Rada D., Durovic, Jelena S., Gajić Umiljendić, Svjetlana B. Cupać and Ljubiša M. Ignjatović. J. Braz. Chem. Soc. **2010**. P. 985-994.
- [19] J. Beltran, F.J. Lopez, F. Hernandez. Review. **2000**. P. 389-404.
- [20] Hernandez F., Beltran J., J.Lopez F., V.Gaspar J. Anal.Chemistry. 2000. P. 2313-2322.
- [21] Doong R., Liao P. J. Chromatogr. A. **2001**. P. 177-188.
- [22] Fu Shan, Jiang Ting, Wang Xia, Xu Xiaobai, Yuan Jinpeng, Zhao R. **2006**. P. 1584-1589.
- [23] D. Vega Moreno, Z. Sosa Ferrera, J. J. Santane Rodriaguez. J. Agric. Food Chem. **2006**. P. 13-20.
- [24] Ng W., Teo M., Lakso H. J. Anal. Chem. **1999**. P.673-679.
- [25] Zamboni C. G., Palmisano F., Losito I., Cilenti A. Journal of Environmental Monitoring. **2002**. P. 477-481.
- [26] Rada D. Đurović, Tijana M. ĐorĐević, Ljiljana R. Šantrić, Slavica M. GaŠić, Ljubiša M. Ignjatović. **2012**. Vol. 45. P.626-632.
- [27] Camara C., Bouaid A., Fernandez P., Gonzalez M. J., Ramos L. Journal of Chromatography A. **2001**. P. 13-21.
- [28] Araujo L., Navalon A., Prieto A., Vilchez J. Anal. Bioanal. Chem. **2004**. P. 1100-1105.
- [29] Sonia Fuster, Joaquim Beltran, Francisco J. Lopez, Felix Hernandez. Analytical Chemistry, Dept. Experimental Sciences, University Jaume I, PO Box 8029AP, 12080 Castell_n, Spain
- [30] Ferrari F., Sanusi A., Millet M., Montury M. Anal. and Bioanal. Chemistry. **2004**. P. 476-483.
- [31] Junxia Wang, Ludovic Tuduri, Maurice Millet, Olivier Briand, Michel Montury. J. Chromatogr. A. **2009**. P.3031-3037.
- [32] Stacy Brown, Mark Rickrode, Thomas Caldwell. Journal of Environmental Monitoring. **2002**. P. 377-376.

ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН ТОПЫРАҚ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДЫ АНЫҚТАУ ӘДІСТЕРІ: ШОЛУ

С. С. Егемова¹, Б. Н. Кенесов¹, М. К. Наурызбаев¹, З. М. Мусина²

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан,

²АҚ «Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: топырақ, топырақ үлгілерін даярлау әдістемелері, қатты фазалы микроэкстракция, үлгі дайындау, органикалық ластаушылар.

Аннотация. Органикалық ластаушыларды топырақ құрамынан анықтаудың халықаралық ресми және отандық әдістері қарастырылды. Классикалық және қазіргі таңғы топырақ үлгілерін даярлау әдістемелері бағаланды. Қаттыфазалы микроэкстракция әдісінің негізгі принциптері көрсетілді. Топырақ құрамынан аз мөлшерде ұшқыш органикалық ластаушыларды қаттыфазалы микроэкстракция әдісімен анықтаудың әдеби шолуы жасалды.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 34 – 37

DISSOLVING ALUMINUM ELECTRODES IN HYDROCHLORIC ACID AT ALTERNATING CURRENT POLARIZATION

A. E. Konurbaev, A. B. Baeshov, G. N. Ibragimova

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

Key words: electrolysis, alternating current, not stationary current, polarization, aluminium, electrode.

Abstract. This article examines the scientific laws governing the process of dissolution of aluminum electrodes in hydrochloric acid at industrial polarization AC 50 Hz. The influence of various parameters for the current output of aluminum dissolution were investigated such as the density of AC, the concentration of hydrochloric acid, the solution temperature, the duration of electrolysis. These results show that dissolved aluminum electrodes with a high current output as a result. The evaporation was formed the precipitate compound aluminum chloride.

УДК 541.13

АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ТҰЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

A. E. Қоңырбаев, А. Б. Баешов, Г. Н. Ибрагимова

АҚ «Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: электролиз, айнымалы ток, стационарлы емес ток, поляризация, алюминий, электрод.

Аннотация. Ғылыми еңбекте тұз қышқылы ерітіндісінде алюминий электродтарының жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток және тұрақты ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелді. Алюминий еруінің ток бойынша шығымына: ток тығыздығының, тұз қышқылы концентрациясының, ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. Жүргізілген зерттеулер айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігін көрсетті. Буландырып, сүзіп, онан соң кептіріп алынған тұнба – алюминий хлориді – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ қосылысының түзілетіндігін көрсетті.

Өртүрлі өндіріс ағызынды сулары құрамында кездесетін лайқы және жүзгіндері бар ластанған ағызынды сулар мен түрлі-түсті қолданылған ерітінділерді, коагулянттар қолданып залалсыздандыру қазіргі кезде кең қолданылып жүрген тәсілдердің бірі екендігі баршаға мәлім. Тұрақты және өндірістік айнымалы ток көмегімен алюминий, темір және басқа да электродтар қатысында коагулянт қосылыстарын синтездеудің тиімді тәсілін жасау қазіргі күннің өзекті мәселелерінің бірі болып табылады [1].

Біздің зерттеу жұмысымыз алюминийдің электрохимиялық қасиетін жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток қатысында хлорлы натрий ерітіндісінде поляризациялау арқылы оның еру механизмін зерттеуге арналған. Ғылыми еңбектің мақсаты – айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі алюминий электродтарының натрий хлоридінің сулы ортасындағы электрохимиялық еру ерекшеліктерін анықтап, алюминий хлоридінің түзілуіне әр түрлі факторлардың әсерін зерттеу.

Электролиз процестері тиімді жүру үшін стационарлы тұрақты токты қолдану әрдайым қолайлы бола бермейді. Қазіргі кезде ғылыми зерттеу жұмыстарында электрохимиялық процестерді одан әрі дамыту мақсатында стационарлы емес ток көзін пайдалануға көп көңіл бөлінуде. Сонымен, айнымалы ток көптеген электрохимиялық реакциялардың жүруіне елеулі әсерін тигізеді. Мысалы

пассивтелу процесіне байланысты қиындайтын кейбір металдардың (Al, Pt, Cr, Mn) анодтық еруі, осы айнымалы ток кезінде жеңілдейтіні белгілі

Алюминийдің стандартты электродтық потенциалы теріс мәнге ($E^{\circ} = -1,662$ В) ие болғанымен, оның бетінде атмосфералық жағдайда түзілетін оксидтік қабат $-(Al_2O_3)$ металды суда еруден сақтайды. Ал тұз қышқылының концентрлі ерітінділерінде және жоғары температураларда алюминий аздап еритіндігі белгілі:

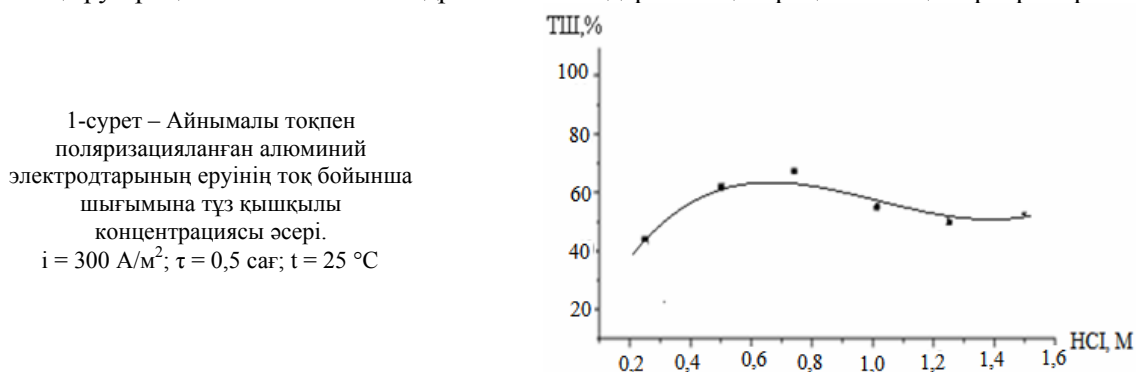


Түзілген ақ түсті алюминий (III) хлоридінің кристалдары ерітінді құрамындағы су молекулаларымен әрекеттесіп, кристаллогидрат $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ түзілетіндігі белгілі.

Зерттеу барысында металл бетінде оксидтік қабаттың түзілетіні байқалды, металл бетінде жаңадан түзілген бұл қосылыс электродтық реакциялардың жүруін тежейді.

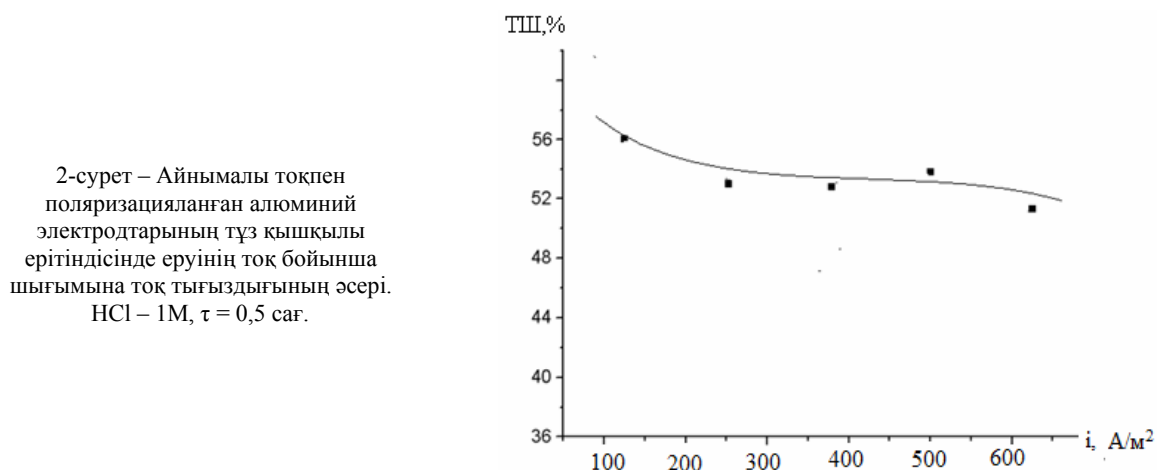
Тәжірибе қойылатын алдын алюминий тазаланды, электродтардың беті зімпара қағазымен тазаланды.

Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының электрохимиялық еру ерекшелігі тұз қышқылы концентрациясы 0,25–2,0 М аралығында зерттелді (1-сурет). Тұз қышқылының концентрациясын 0,8–1,0 М аралығында жоғарылатқан сайын, алюминийдің еруінің ток бойынша шығымының 61,2% дейін жоғарылағандығын, ал одан жоғары концентрацияларда ток бойынша шығымының 56–43%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді. Оксидті пленкалы металдардың еру процесін академик Я. М. Колотыркин және оның қызметкерлері зерттеген. Бұл жұмыста оксидті қабаттың еру процесіне анион және гидроксоний иондары концентрациясының әсерлері көрсетілген.



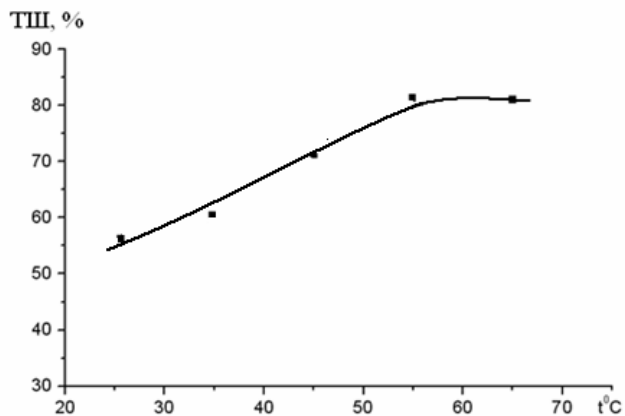
Алюминий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезінде еруінің ТШ ток тығыздығының әсері 100–600 A/m^2 интервалында зерттелінді (2-сурет).

Ток тығыздығын жоғарылату тұз қышқылы ерітіндісінде алюминийдің еру ток бойынша шығымына айтарлықтай әсерін тигізбеді. Еру шығымы 52–56% аралығында тұрақты мәндерге ие. Біздің зерттеулер нәтижелеріміз бойынша алюминийдің еруі оның бетіндегі тотықтық қабаттың еруі арқылы жүретіндіктен электрохимиялық параметрдің, яғни ток тығыздығының әсері еру жыл-



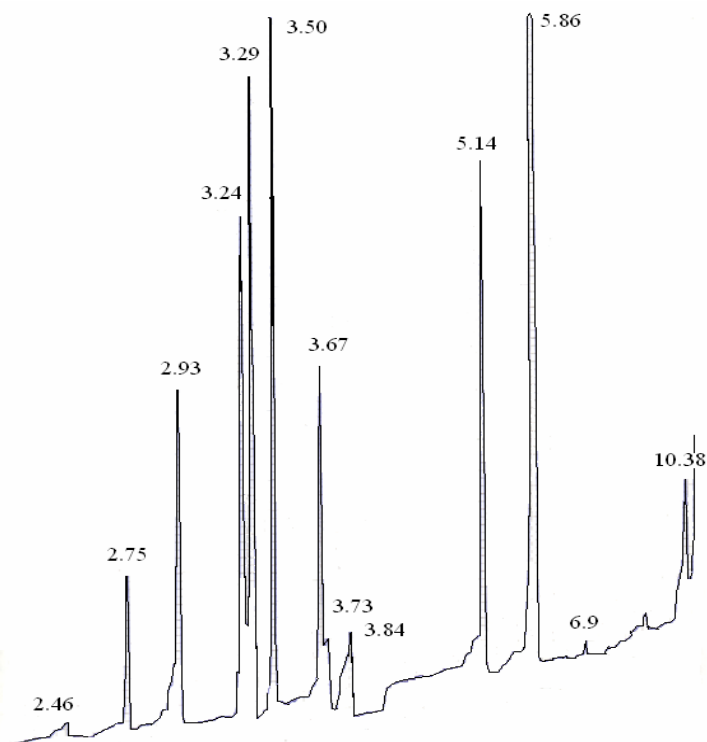
дамдығына тәуелді болмайды. Процестің химиялық еру механизімін температуралық тәуелділігімен де анықталынады.

Алюминийдің еруінің ток бойынша шығымға температураның әсері зерттелінді (3-сурет). Айнымалы токпен поляризациялау барысында электролит температурасын 65°C дейін жоғарылатқанда алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымы 85% дейін өсетіндігін көрсетті.



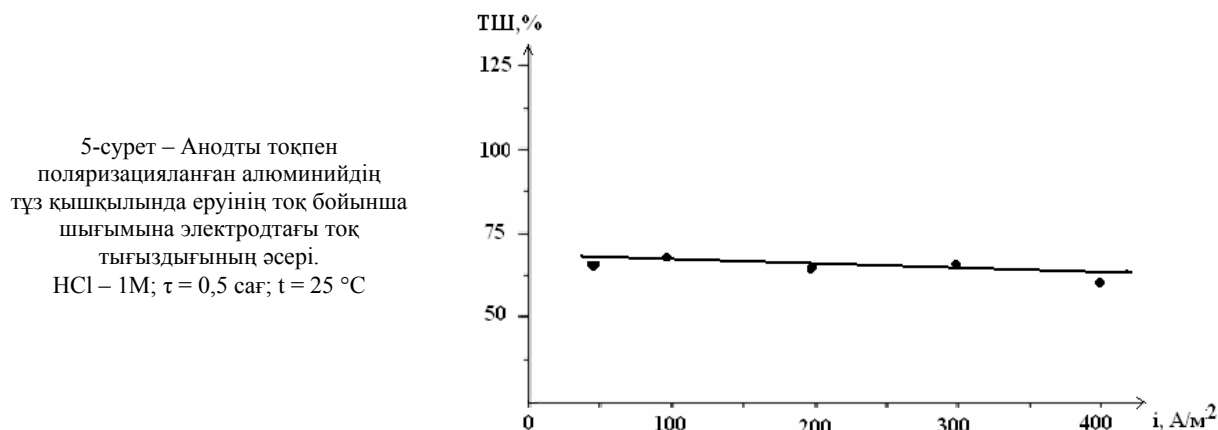
3-сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі алюминий электродтарының еруінің ток бойынша шығымға ерітінді температурасының әсері.
HCl – 1M; $i = 300 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ сaғ.}$

Электролизден кейін, электролитті буландыру, сүзу және кептіру нәтижесінде алынған тұнбаның алюминий хлориді – AlCl_3 қосылысы түзілетіндігін рентгенфазалық анализ нәтижелері көрсетті (4-сурет). Рентгеннограммада көріп отырғанымыздай 5,86 $^{\circ}$; 5,14 $^{\circ}$; 2,93 $^{\circ}$ және 2,46 $^{\circ}$ толқындарына сәйкес мәндер ASTM 22-10 картотекасында келтірілген рефлексстер – AlCl_3 тұзының түзілгендігін көрсетсе, 3,68 $^{\circ}$; 3,29 $^{\circ}$; 3,23 $^{\circ}$; 3,29 $^{\circ}$; 2,75 $^{\circ}$ және басқа рефлексстер мәндері ASTM 8-453 картотекасында – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидратыны түзілгенін көрсетті.



4-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың рентгенограммасы. Элементтік анализ нәтижелері бұл қосылыстың құрамы: оттегі – 42,05 %, алюминий – 12,46 %, хлор – 41,43% екендігін көрсетіп отыр

Сонымен қатар, айнымалы токпен поляризациялаудың өндірістік тиімділігін салыстыру мақсатында, тұрақты анодты поляризацияланған алюминийдің тұз қышқылында еруі зерттелінді, яғни максимальді орташа ток бойынша шығымның мәні 400 тоқ тығыздығында – 64 % құрады (5-сурет). Тұрақты токпен поляризациялағанда, электродтар арасындағы кернеу мәні ~ 14 В тең болса, ал айнымалы токпен поляризациялағанда кернеу мәні ~ 0,95 В құрап отыр. Бұл айнымалы токпен поляризациялау кезінде электр энергиясының шығыны 15 еседен аса аз болатындығын көрсетеді.



Алынған нәтижелерге сүйене отырып және зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродын тұз қышқылында еріткенде, алюминий хлоридінің түзілетіні анықталды. Ал бұл қосылыс әлемдік нарықта аса үлкен сұранысқа ие. Олар – су тазалау технологиясында коагулянттар, антиперспирант өндірісінде және мұнай өндеуде катализаторлар ретінде қолданылады. Тиімді жағдайда, алюминийді тұз қышқылында айнымалы токпен поляризациялағанда, максимальді ток бойынша шығым бөлме температурасында 60%-дан асатындығы көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. – М.: Наука, 1973. – 128 с.
- [2] Баешов А.А., Сапиева М.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2013. – № 3. – 29-32 б.
- [3] Сарбаева М.Т., Баешов А.Б., Сарбаева Қ.Т. Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2013. – № 4. – 19-22 б.
- [4] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. – 2011. – № 2. – С. 3-23.
- [5] Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Мат-лы междунар. научно-практ. конф. «Наука и образование в Центральном Казахстане». – Караганда, 2013. – 176 б.
- [6] Сарбаева М.Т., Баешов А.Б., Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $Al(OH)_3$ түзе еруі // «Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері» Халықаралық симпозиум материалдары. – Алматы, 2013. – 134-б.

REFERENCES

- [1] Ukshe E.A. Electrochemical AC circuit. Moscow: Nauka, 1973. P. 128.
- [2] Baeshov A.A. Sapieva M. M. Izvestiya NAN RK. Seriya chimii i tehnologii. 2013. N 3. P. 29-32.
- [3] Sarbayeva M.T., Baeshov A.B., Sarbayeva K.T. Izvestiya NAN RK. Seriya chimii i tehnologii. 2013. N 4. P. 19-22.
- [4] Baeshov A.B. Izvestiya NAN RK. Seriya chimii i tehnologii. 2011. N 2. P. 3-23.
- [5] Sarbayeva M.T., Baeshov A.B., Sarbayeva G.T. *Materiali mezhdunar. Symposioma*. Almaty, 2013. P. 134.
- [6] Sarbayeva M.T., Baeshov A.B., Sarbayeva G.T. *Materiali mezhdunar. tauchno-prakt. konferencia*. Karaganda, 2013. P. 176.

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

А. Е. Конурбаев, А. Б. Баешов, Г. Н. Ибрагимова

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, нестационарный ток, поляризация, алюминий, электрод.

Аннотация. В научной статье исследованы закономерности процесса растворения алюминиевых электродов в соляной кислоте при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. На выход по току растворения алюминия были исследованы влияние различных параметров, как: плотность переменного тока, концентрация соляной кислоты, температура раствора, продолжительность электролиза. Полученные результаты показывают, что алюминиевые электроды растворяются с высоким выходом по току образования соединения хлорида алюминия.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 38 – 41

DISSOLUTION OF ALUMINIUM ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTIONS AT POLARIZATION BY ALTERNATING CURRENT

A. E. Konyrbaev, A. B. Bayeshov, A. S. Mirishova

JSC Institute of an Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan

Key words: electrolysis, alternating current, non-stationary current, polarization, aluminum, electrode.

Abstract. In this scientific article results of research of regularity of process of dissolution of aluminum electrodes are given in sodium hydroxide solution at polarization by industrial alternating current with a frequency of 50 Hz. Influence of various parameters such, as density of alternating current, concentration of sodium hydroxide, solution temperature, electrolysis duration on an exit on current of dissolution of aluminum is investigated. The received results show that aluminum electrodes are dissolved with a high exit on current. As a result of evaporation of the solution received after electrolysis, the sediment of compound of hydroxide of aluminum $Al(OH)_3$ is formed.

УДК 541.13

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ НАТРИЙ ГИДРОКСИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Ә. Е. Қоңырбаев, А. Б. Баешов, А. С. Мырышова

«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: электролиз, айнымалы ток, стационарлы емес ток, поляризация, алюминий, электрод.

Аннотация. Мақалада жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының натрий гидроксиді ерітіндісінде еру процестерінің заңдылықтарын зерттеу нәтижелері көрсетілген. Алюминийдің еруінің ток бойынша шығымына әртүрлі параметрлердің айнымалы ток тығыздығы, натрий гидроксиді концентрациясы, ерітінді температурасы, электролиз ұзақтылығы әсері зерттелді. Алынған нәтижелер, алюминий электродтары жоғары ток бойынша шығыммен еритінін көрсетті. Электролиздан кейін алынған ерітіндіні булау нәтижесінде, алюминий гидроксиді $Al(OH)_3$ қосылысы түзіледі.

Бүгінгі таңда электрохимия саласын жан-жақты зерттеу электролиз процестерінің көрсеткіштерін арттыруға мүмкіндік береді және ғылыми техникалық прогрестің дамып, жаңа технологиялардың бой көтеруіне бірден-бір себепші болып отыр. Электрохимия ғылымы уақыт өте келе – химия, металлургия өндірістерінде және экология проблемаларын шешуде жоғары деңгейдегі жетістіктерімен ерекшеленуде.

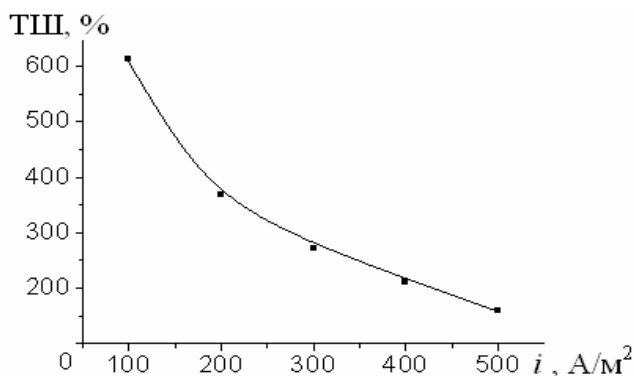
Стационарлы емес режимдегі электролиз процестерін қолдану электролит құрамын қарапайым етуге, тығыз және ұсақ түйіршікті металл қаптамаларын, өте майда ультрадисперсті металл ұнтақтарын алуға, жекелеген факторлардың әсерін төмендетуге, не болмаса оларды болдырмауға мүмкіндік береді. Демек, айнымалы ток көптеген электрохимиялық реакциялардың жүруіне елеулі әсерін тигізеді. Мысалы: пассивтелу процесіне байланысты еруі қиын кейбір металдардың (Al, Pt, Cr, Mn) анодтық еруі, осы айнымалы ток кезінде жеңілдейтіні белгілі [1].

Айнымалы токтың әртүрлі формасын қолдану, анодтық еру үдерісінің жылдамдығын арттыруға, электрод пассивациясын жоюға мүмкіндік беретіндігі әдеби деректерде келтірілген [1, 2].

Алюминий электродын күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты поляризациялағанда оның мардымды еруі байқалмайды. Біздің бұрынғы жүргізілген зерттеулерімізде, айнымалы тоқпен поляризацияланған алюминий электродтарының сулы сілтілі және бейтарап ортада жоғары жылдамдықпен еритіндігі көрсетілген [3, 4].

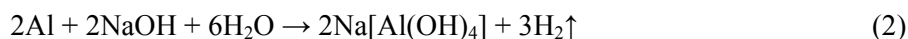
Бұл зерттеуде жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы тоқпен екі алюминий электродтарын поляризациялау кезіндегі, натрий гидроксиді ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттеледі. Электролиз сыйымдылығы 150 мл электролизерда жүргізілді. Электродтар ретінде аудандары (5,28 см²) бірдей екі алюминий пластинкалар қолданылды. Жиілігі 50 Гц айнымалы тоқ, TDGC₂ маркалы ЛАТР арқылы алынды. Тоқ күші Э525 моделді амперметрмен өлшенді. Еріген алюминий электродының массасының өзгеруін RV64 маркалы электронды таразыда өлшеніп, тоқ бойынша шығымы (ТШ) есептелінді.

Алюминий электродтарының натрий гидроксиді ерітіндісінде айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде еруінің ТШ электродтардағы тоқ тығыздығының әсері зерттелінді (1-сурет). Электродтағы тоқ тығыздығын арттырған сайын алюминийдің еруінің тоқ бойынша шығым төмендейді. Мұндағы тоқ бойынша шығымның төмендеуін қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.



1-сурет – Айнымалы тоқпен поляризацияланған алюминий электродтарының натрий гидроксиді ерітіндісінде еруінің тоқ бойынша шығымына электродтардағы тығыздығының әсері. NaOH = 0,5 М; $\tau = 0,5$ с/аг

Төменгі тоқ тығыздығында алюминий электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымы 600%-дан асады. Бұл құбылысты потенциалы теріс металл болғандықтан суда және сілтілі ортада алюминий электродының химиялық еруімен түсіндіруге болады:



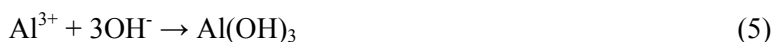
Айнымалы тоқтың анод жартылай периодында алюминий электродтарының натрий гидроксиді ерітіндісінде электрохимиялық еруі мынадай реакция арқылы іске асады:



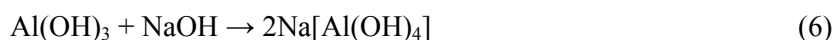
Айнымалы тоқтың катод жартылай периодында алюминий электродында сутегі газынан бөліну реакциясы іске асады:



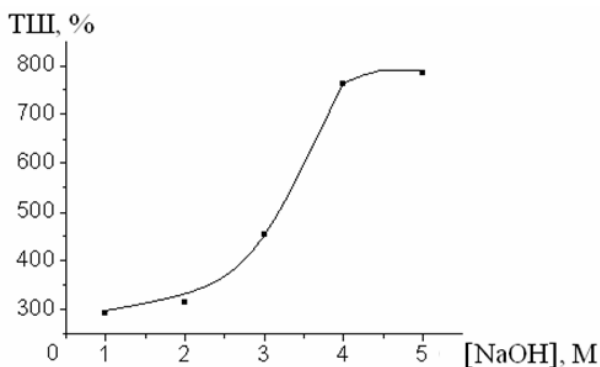
Ерітіндіде алюминий иондары гидроксид иондарымен әрекеттесіп, металл гидроксиді түзіледі.



Натрий гидроксидінің жоғары концентрацияларында натрий гидроксоалюминаты түзіле алады:

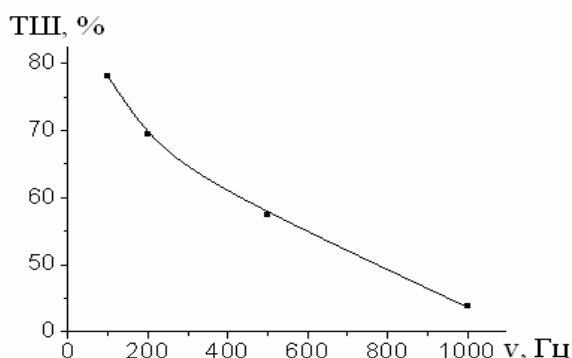


Айнымалы тоқпен поляризацияланған алюминий электродының электрохимиялық еру ерекшелігі натрий гидроксиді концентрациясы 1–5 М аралығында зерттелді (2-сурет). Сілті концентрациясының өсуі, металдың химиялық еру жылдамдығын мардымды өсіреді. Нәтижесінде алюминийдің еруінің ТШ өте жоғары болып көрінеді.



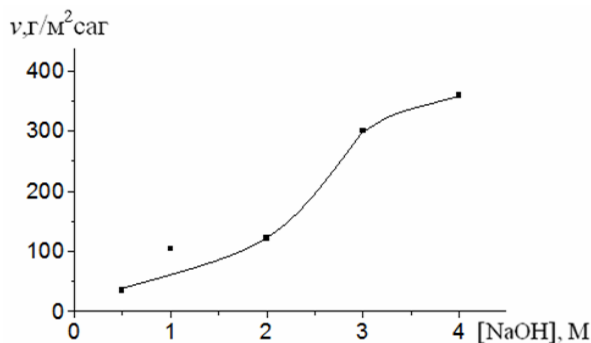
2-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының еруінің ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері. $i = 400 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ сағ}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Тәжірибе барысында алюминийді айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі еру жылдамдығына электрохимиялық тізбектен өтетін ток жиілігінің мардымды әсер ететіндігі анықталды (3-сурет). Ток жиілігінің артуымен алюминий еруінің ток бойынша шығымы күрт төмендейді. Шамасы жоғары ток жиіліктерінде электродтардың поляризациясы тез өзгергендіктен, алюминийдің ионизациялануына қажетті анодтың жартылай периодтың ұзақтығы жеткіліксіз болады деп жорамалдауға болады. Егер тізбектен өткен токтың жиілігі 50 Гц болғанда алюминий электродының еруінің ТШ – 270%, болса 100 Гц жиілікте 80%-дан төмен. Ал ток жиілігі 1000 Гц-тен жоғары болғанда, алюминий электродтарының еруінің ТШ мәні нөлге жақындайды.



3- сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымына ток жиілігінің әсері. NaOH – 0,5M; $i = 300 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ сағ}$

Алюминий электродтарында жүріп жатқан электрод процестерін толық түсіну үшін, бұл электродтардан химиялық еру заңдылықтарынан қарастырдық. Натрий гидроксидінің концентрациясынан өсуі алюминийдің (1) химиялық реакция бойынша еру жылдамдығымен жоғарылатады (4-сурет).



4-сурет – Алюминий электродтарының натрий гидроксиді ерітіндісінде химиялық еруі. $\tau = 0,5 \text{ сағ}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Егер NaOH концентрациясы бойынша 1М болғанда алюминийдің еру жылдамдығы $115 \text{ г/м}^2\text{сағ}$ болса, NaOH – 4М болғанда $375 \text{ г/м}^2\text{сағ}$ тең болатыны 4-суреттен көрініп тұр.

Жоғарыда көрсетілген зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, алынған нәтижелерге сүйене отырып, айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродын натрий гидроксидінде еру заңдылықтары зерттелді және оның өте жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Дикусар А.И., Бабанова Ж.И., Ющенко С.П. Основы электрохимии и электрохимических технологий // Учебное пособие для вузов. – Тирасполь, 2005. – С. 10-12.
- [2] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. – 2011. – № 2. – С. 3-23.
- [3] Баешов А.А., Сапиева М.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2013. – № 3. – С. 29-32.
- [4] Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Қ.Т. Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2013. – № 4. – С. 19-22.
- [5] Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $\text{Al}(\text{OH})_3$ түзе еруі // «Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері» Халықаралық симпозиум материалдары. – Алматы, 2013. 134-б.
- [6] Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Мат-лы междунар. научно-практ. конф. «Наука и образование в Центральном Казахстане». – Караганда, 2013. – С. 176.

REFERENCES

- [1] Dikusar A.I., Babanov J.I., Yushchenko S.P. Fundamentals of electrochemistry and electrochemical technologies. Textbook for High Schools. Tirospol, **2005**. P. 10-12.
- [2] Baeshov A.B. Izvestiya NAN RK. Seriya chimii i tehnologii. **2011**. N 2. P. 3-23.
- [3] Baeshov A.A., Sapieva M.M. Izvestiya NAN RK. Seriya chimii i tehnologii. **2013**. N 3. P. 29-32.
- [4] Baeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva K.T. Izvestiya NAN RK. Seriya chimii i tehnologii. **2013**. N 4. P. 19-22.
- [5] Baeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva G.T. *Materiali mezhdunar. Symposiuma*. Almaty, **2013**. P. 134.
- [6] Baeshov A.B., Sarbayeva M.T., Sarbayeva G.T. *Materiali mezhdunar. nauchno-prakt. Conferencia*. Karaganda, **2013**. P. 176.

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

А. Е. Конурбаев, А. Б. Баешов, А. С. Мырышова

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, нестационарный ток, поляризация, алюминий, электрод.

Аннотация. В научной статье приведены результаты исследования закономерности процесса растворения алюминиевых электродов в растворе гидроксида натрия при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Исследовано влияние различных параметров таких, как плотность переменного тока, концентрация гидроксида натрия, температура раствора, продолжительность электролиза на выход по току растворения алюминия. Полученные результаты показывают, что алюминиевые электроды растворяются с высоким выходом по току. В результате выпаривания раствора, полученного после электролиза, образуется осадок соединения гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 42 – 46

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ELEMENTARY SULPHUR
BY POLARIZATION OF ALTERNATING CURRENT
IN ACID SOLUTIONS**

A. K. Mamyrbekova, A. B. Baeshov

Kazakhstan state university named after M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan

E-mails: aizhan_akm@mail.ru, aigul_akm@mail.ru

Keywords: electrodisolution, sulphur, alternating current, voltamperogramma, electrolysis, density of a current, electrochemical activity.

Abstract. In work it is investigated electrochemical behaviour of elementary sulphur at polarization by a sine wave alternating current of industrial frequency 50 Hz in acid solutions. The mechanism of electrooxidation-reduction of sulphur in acid mediums is investigated by method of removal cyclic and anodic potentiodynamic polarizing curves. There is shown, that the sulphur has electrochemical activity in non-stationary currents with formation various sulphur containing compounds. The influence of the basic parameters of electrolysis is investigated: density of a current, concentration and temperature of electrolyte, frequency of a current and duration of electrolysis and also influence of ratio of amplitude anodic and cathodic of half-cycles of an alternating current and nature of a material of an auxiliary electrode on the mechanism of electrodisolution of sulphur.

УДК 541.13:546.22

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ
В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

A. K. Mamyrbekova, A. B. Baeshov

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: электрорастворение, сера, переменный ток, вольтамперограмма, электролиз, плотность тока, электрохимическая активность.

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение элементарной серы при поляризации переменным током промышленной частоты 50 Гц в сернокислых растворах. На основании потенциодинамических циклических вольтамперограмм в кислой среде установлен механизм электроокисления-восстановления серы на электроде. Доказано, что сера обладает электрохимической активностью в нестационарных режимах электролиза в водных растворах с образованием различных серосодержащих соединений. Изучено влияние основных параметров электролиза: плотности тока, концентрации и температуры электролита, частоты тока и продолжительности электролиза, а также влияние соотношений амплитуды анодного и катодного полупериодов переменного тока и природы материала вспомогательного электрода на механизм электрорастворения серы.

Внедрение процессов комплексной переработки серосодержащих материалов, их регулирование и нахождение оптимальных условий конкретного процесса требуют необходимости изучения электрохимического поведения серы и серосодержащих соединений [1]. Исследование электрохимического поведения серы и ее соединений представляет поэтому не только теоретический,

но и практический интерес, имеющий прикладное значение, углубляя и расширяя знания исследователей в области электрохимии [2]. Следует отметить, что в последние годы переменный ток находит все более широкое применение в различных отраслях химической технологии, однако электрохимическое поведение элементарной серы и ее соединений при поляризации переменным током на настоящее время практически не изучено. Использование нестационарных режимов электролиза позволило бы получить новую важную информацию по электрохимическим свойствам серы для переработки серосодержащих отходов.

Целью настоящей работы является изучение электрохимического поведения элементарной серы при поляризации промышленным переменным током в кислой среде, а также установление закономерностей электрорастворения серы в зависимости от различных факторов (плотности тока, частоты тока, концентрации и температуры электролита).

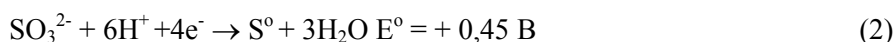
Для изучения электрохимического поведения элементарной серы разработан способ изготовления рабочего электропроводного композиционного сера-графитового электрода [3]. Потенциодинамические поляризационные кривые снимались на потенциостате СВА-1БМ с использованием трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейки ЯЭС-2. Кривые ток-потенциал регистрировали планшетным двухкоординатным самописцем НЗ07/1 при скорости развертки потенциала 5–100 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, вспомогательным являлся платиновый электрод. Все значения потенциалов рабочего электрода приведены в работе относительно хлорсеребряного электрода. Для выяснения механизма процессов, протекающих на сера-графитовом электроде под действием переменного тока, снимались циклические катодно-анодные и анодно-катодные поляризационные кривые и, таким образом, в определенной степени имитировалась смена направления тока, имеющая место при поляризации переменным током. Эксперименты по установлению закономерностей электрорастворения серы проводили в растворах серной кислоты в электролизере со специально изготовленным композиционным электропроводным сера-графитовым электродом и вспомогательными – титановым или графитовым электродами. Электродные пространства были разделены. В результате проведенных опытов по изучению электроокисления серы в кислой среде была исследована зависимость выхода продуктов электролиза от плотности тока на электродах, концентрации кислоты, температуры, частоты переменного тока и времени электролиза.

На катодно-анодной циклической поляризационной кривой сера-графитового электрода в 0,5 М растворе серной кислоты при смещении потенциала в катодном направлении наблюдается лишь ток выделения водорода. При потенциалах восстановления ионов водорода, происходит образование сероводорода, о чем свидетельствует появление сильного запаха, характерного для данного газа. Далее при смещении потенциала из катодной в анодную область, до потенциала выделения кислорода никаких токов окисления на вольтамперограмме не наблюдается.

Анодно-катодная циклическая вольтамперометрия на сера-графитовом электроде показала, что в 0,5 М растворе серной кислоты при анодной развертке в области от нуля до «плюс» 2,5 В не наблюдается какого-либо тока окисления. Однако, в результате электролиза в гальваностатических условиях, было установлено, что при анодной поляризации сера-графитового электрода в сернокислых растворах образуются сульфит-ионы по следующему уравнению:



При обратном ходе кривой наблюдается отчетливый пологий пик в интервале потенциала «плюс» 1,5–1,0 В, отвечающий, по-видимому, процессу восстановления сульфит-ионов, образованных при потенциалах выделения кислорода, до элементарной серы по следующему уравнению:



Отсутствие анодного тока окисления серы на полярограмме связано с протеканием этой реакции при потенциалах выделения кислорода. Однако, проведенный анализ образовавшихся продуктов после анодной развертки показал, что в растворе присутствуют сульфит-ионы. Далее в области потенциалов «минус» 0,75 В – «минус» 1,25 В и выше наблюдается ток выделения водорода по реакции:



При этих потенциалах при катодной поляризации наблюдается образование сероводорода, что подтверждается появлением сильного запаха, характерного для данного газа, а также результатами химического анализа продуктов электролиза, полученных после катодной поляризации сера-графитового электрода. Этот процесс можно выразить следующим уравнением:



Высота пиков тока при обратном восстановлении образовавшихся при анодной поляризации сульфит-ионов зависит от концентрации серной кислоты:

H ₂ SO ₄ , моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Ток пика, мА	1,2	1,5	2,0	2,2	2,4	2,5

С повышением температуры высота пика восстановления вышеуказанных сульфит-ионов понижается, и в растворе серной кислоты 0,5 моль/л получена следующая температурная зависимость:

Температура, °С	20	30	40	50	60	70
Ток пика, мА	1,2	1,3	1,6	0,6	0,3	0,1

С увеличением скорости развертки потенциала повышается высота максимумов тока восстановления сульфит-ионов до элементарной серы.

v, мВ/с	10	20	50	100
Ток пика, мА	1,2	1,6	1,8	2,0

Анализируя поляризационные измерения можно сделать вывод о том, что окисление серы в кислой среде зависит от различных электрохимических параметров.

Изучение электрохимических свойств серы потенциодинамическим методом и сопоставление полученных сведений с данными поляризационных измерений большого ряда авторов [4] подтверждают высказанные нами суждения о механизме электродных процессов на сера-графитовом электроде в кислых растворах.

При исследованиях влияния плотности тока на титановом электроде в интервале от 10 до 100 кА/м² на выход по току растворения серы, установлено, что в анодный полупериод переменного тока сера в кислой среде, в основном, электрохимически окисляется до сульфит-ионов по реакции 1, указанной выше.

В катодный полупериод на титановом электроде протекает реакция разряда ионов водорода, а также восстановление серы с образованием в объеме электролита сероводорода по реакции 4. Необходимо отметить, что обратное катодное восстановление сульфит-ионов протекает при более отрицательном потенциале и с высоким перенапряжением. Как показали экспериментальные данные, оптимальными плотностями тока на титановом электроде в кислой среде являются 50–60 кА/м². При этих значениях в растворе серной кислоты наблюдаются низкие значения выхода по току образования сульфит-ионов от 22 до 24 % соответственно. Из-за относительно низких значений выходов по току образования сульфит-ионов в кислой среде определенным интересом представляла замена титанового электрода на графитовый. Как известно, титановый электрод в анодный полупериод пассивируется, что приводит к изменению формы тока, состоящего из большого импульса синусоидальной формы в прямом направлении и небольшого синусоидального импульса в обратном направлении [5]. При использовании графита в качестве вспомогательного электрода, через электролизер протекает практически симметричный ток, что подтверждается полученными нами осциллограммами. Исследования влияния плотности тока на графитовом электроде в интервале 50–350 А/м² показали, что с ростом плотности тока на графитовом электроде кажущиеся выходы по току образования сульфит-ионов остаются достаточно высокими. Полученные экспериментальные данные позволили определить оптимальные плотности тока на графитовом электроде, которые составили 150–250 А/м². Можно предположить, что в анодный полупериод сера окисляется по вышеуказанной реакции (1), а в катодный – предпочтительно осуществляется реакция восстановления серы до сульфид-ионов:



Образовавшиеся активные молекулы сероводорода, по-видимому, сразу же взаимодействуют с сульфат-ионами, что приводит к высоким значениям выхода по току образования сульфит-ионов:



Полученные результаты согласуются с приведенными экспериментальными данными авторов работ [68, с. 964], которые также предполагают, что при электрохимическом окислении серы, адсорбированной на иридии в серной кислоте основными продуктами являются SO_4^{2-} и SO_3^{2-} -ионы, то есть возможно одновременное окисление серы до сульфат- и сульфит-ионов.

Далее нами было изучено влияние плотности тока на сера-графитовом электроде в интервале 50–300 А/м², при оптимальных плотностях тока на титановом и графитовом электродах равных 60 кА/м² и 200 А/м² соответственно. В исследуемом интервале плотностей тока на сера-графитовом электроде кажущийся выход по току растворения серы достигает 290 % при плотности тока 200 А/м². В кислой среде электрорастворение сера-графитового электрода наиболее эффективно с графитовым вспомогательным электродом, чем при использовании титанового электрода. Низкая скорость растворения сера-графитового электрода в паре с титановым связана с пассивацией последнего образующимися оксидными соединениями материала электрода. На графитовом электроде подобного явления не обнаружено, что объясняется отсутствием на его поверхности оксидных соединений даже при высоких анодных потенциалах.

Изучено также влияние концентрации серной кислоты на электроокисление элементарной серы при прохождении переменного тока. При поляризации сера-графитового и титанового электродов сера растворяется с относительно небольшими выходами по току образования сульфит-ионов. В случае, когда вторым вспомогательным электродом является графит, эффективность электрорастворения серы значительно повышается. Причем, максимальное содержание сульфит-ионов наблюдается при низких концентрациях серной кислоты, дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты приводит к уменьшению доли тока, расходуемого на основную электрохимическую реакцию (5.1). Вероятно, что на снижение выхода по току образования сульфит-ионов сказывается протекание побочных реакций на электроде.

Влияние температуры на эффективность растворения серы в растворе серной кислоты как с титановым, так и с графитовым электродами, показали, что с повышением температуры от 20 до 70 °С изменяется скорость электрохимического процесса. Рассмотрено электрохимическое поведение серы при изменении частоты тока. В пределах частот поляризующего тока от 50 до 1000 Гц наблюдается снижение скорости растворения серы с выходом по току от 290 до 36,8 %.

Таким образом, обобщая экспериментальные данные по исследованию электрохимического поведения серы в кислой среде, следует отметить, что процесс разряда-ионизации серы существенно зависит от материала вспомогательного электрода. Установлено, что при поляризации сера-графитового электрода, электродные процессы протекают с высокими выходами по току, когда в качестве вспомогательного электрода используется графитовый. Природа материала вспомогательного электрода, концентрация электролита и другие параметры электролиза оказывают существенное влияние на выход по току растворения серы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Онгарбаев Е.К. Пути переработки и использования отходов добычи и транспортировки нефти // Новости науки Казахстана. НИИ КазНУ. – 2004. – № 2. – С. 225-230.
- [2] Айбасов Е.Ж., Утегенов М.М., Айбасов Г.Е., Кейкин Н.К. Получение гранулированной серы // Новости науки Казахстана. – 2000. – № 3. – С. 31-32.
- [3] Предпат. 17771 РК. Способ изготовления серо-графитового электрода / Баешов А.Б., Мамырбекова А.К., Омарова А.К. и др.; опубл. 15.09.2006, бюл. №9.
- [4] Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 263 с.
- [5] Мамырбекова А.К., Баешов А.Б., Капсаламов Б.А., Баешова С.А. Исследование электрохимического поведения серы в щелочной среде при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Хим. серия. – 2004. – № 3(35). – С. 221-224.

REFERENCES

- [1] Mansurov Z.A., Tuleutaev B.K., Ongarbaev E.K. *Novosti nauki Kazahstana. NII KazNU*, **2004**. N 2. 225-230 (in Russ.).
- [1] Ajbassov E.Zh., Utegenov M.M., Ajbassov G.E., Kejkin N.K. *Novosti nauki Kazahstana*, **2000**. N 3. 31-32 (in Russ.).
- [2] Predpat. 17771 RK. Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K., Omarova A.K. i dr.; opubl. 15.09.2006, *bjul.* N 9 (in Russ.).
- [3] Jakimenko L.M. *Jelektrodnye materialy v prikladnoj jelektrohimii*. M.:Himija, **1977**. 263 s. (in Russ.)
- [4] Mamyrbekova A.K., Baeshov A.B., Kapsaljamov B.A., Baeshova S.A. *Vestnik KazNU im. al'-Farabi, him. Serija*, **2004**. N 3(35). 221-224 (in Russ.).

**ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕГІ
КҮКІРТТІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

А. К. Мамырбекова, А. Б. Баешов

М. Өуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан

Тірек сөздер: электрлік еру, күкірт, айнымалы ток, вольтамперограмма, электролиз, ток тығыздығы, электрохимиялық белсенділік.

Аннотация. Жұмыста өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде күкірттің қышқылды ерітінділерінде электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Күкіртті тотығу-тотықсыздану механизмі циклді және анодты потенциодинамикалық поляризациялық кысықтар түсіру арқылы қышқылды ортада анықталды. Күкірттің электролиздің стационарлы емес режимінде электрохимиялық активтілігі анықталды. Электролиздің негізгі параметрлерінің (ток тығыздығы, ерітінді концентрациясы, электролит температурасы, ток жиілігі, электролиз ұзақтығы, анодты және катодты жартылай периодтарының амплитуда қатынасы және электродтың материалы) айнымалы токпен күкірттің электрлік еру механизмдеріне әсері анықталды.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 47 – 52

THERMO-OXIDATIVE MODIFICATION OF PLANT FIBER

V. V. Pavlenko¹, S. A. Anurov², Z. A. Mansurov³,
M. A. Biisenbayev³, S. Azat¹, S. K. Tanirbergenova³

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;

²D. I. Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, Russia;

³Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: pavlenko-almaty@mail.ru, anurovs@mail.ru, ZMansurov@kaznu.kz,
bijsenbay@gmail.com, seithan@mail.ru, sandu2201@mail.ru

Key words: apricot shell, activated carbon, carbonization, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis, ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis.

Abstract. This paper presents the results of study of a carbonization process of plant fiber represented by apricot shell. Using thermal analysis methods the pyrolysis process of lignocellulosic materials based on the shell of apricot were studied; the main endothermic and exothermic stages accompanying the process of high-temperature processing of the precursor in an inert atmosphere of nitrogen were identified and analyzed. The elemental composition of the original apricot shell and synthesized carbon-containing were studied, structural features were investigated by the method of X-ray analysis.

УДК 541.183

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ
РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТЧАТКИ

В. В. Павленко¹, С. А. Ануров², З. А. Мансуров³,
М. А. Бийсенбаев³, С. Азат¹, С. К. Танирбергенова³

¹РГП «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан,

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия,

³РГП «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: скорлупа абрикоса, активный уголь, карбонизация, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ.

Аннотация. В работе отражены результаты исследования процесса карбонизации растительной клетчатки на основе скорлупы абрикоса, а также изучения структуры и состава полученных углеродсодержащих материалов. С помощью методов термического анализа был изучен процесс пиролиза данного лигноцеллюлозного материала; проведен анализ основных термохимических превращений, сопровождающих процесс высокотемпературной обработки исходного прекурсора в инертной атмосфере азота. Анализ и интерпретация термограмм скорлупы абрикоса, устанавливают характерные эндотермические и экзотермические тепловые эффекты, которые сопровождают соответствующие термохимические превращения. Проведено исследование элементного состава исходной скорлупы абрикоса, а также полученных на ее основе углеродсодержащих материалов, свойства структуры которых, установлены методом рентгеноструктурного анализа.

Введение. Во многих странах мира наблюдается дефицит доступного низкотемпературного углеродсодержащего сырья, необходимого для получения качественных марок активных углей, производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением

новых областей их применения все более возрастает. Альтернативой применению ископаемых углей, использование которых по ряду направлений ограничено, может служить производство активных углей из быстро возобновляемых источников низкозольных растительных материалов.

В настоящей работе при получении пористых углеродсодержащих композиций (углеродных матриц) применяется процесс карбонизации скорлупы абрикоса, заключающейся в повышении содержания углерода в исходном органическом прекурсор.

Принципиальным отличием пористых наноструктурированных углеродных материалов, получаемых из растительной клетчатки от их аналогов на рынке промышленных адсорбентов и носителей катализаторов является возможность регулирования структуры и состава конечного продукта в весьма широком диапазоне [1-3]. В настоящей работе эта возможность была реализована, за счет подбора исходного растительного прекурсора, обладающего оптимальным химическим составом, структурой и технологии его обработки.

Результаты исследований [4-6], проведенных с целью получения качественных углеродных адсорбентов из экологически чистого сырья, определили выбор в качестве исходного прекурсора скорлупу абрикоса. Данный выбор был обозначен тем, что скорлупа абрикоса является низкозольной, а ее высокая истинная плотность определяет возможность получения на ее основе прочных адсорбентов. Также этот вид сырья характеризуются тем, что уже имеет в своей структуре естественную систему пор и каналов, которая может быть развита с помощью различных методов карбонизации и последующей активации.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента по получению на основе скорлупы абрикоса карбонизованных углеродсодержащих материалов, разрабатывалась с целью получения механически прочных углеродных матриц (карбонизатов), имеющих высокое содержание углерода, и низкое содержание минеральных компонентов и гетероатомов.

Перед началом термического тренинга исходные материалы предварительно высушивались до постоянной массы, затем измельчались, и путем отсева отбиралась фракция с диаметром частиц 2 мм. Процесс карбонизации растительной клетчатки, проводился в кварцевом реакторе, который был соединен с вакуумным насосом, обеспечивающим более глубокое протекание процесса карбонизации за счет удаления газообразных продуктов пиролиза.

Изучение кинетических и термодинамических параметров проведения процесса карбонизации скорлупы абрикоса, заключалось в исследовании влияния продолжительности процесса и температурного профиля стадии термической обработки исходной растительной клетчатки, на общий выход конечных продуктов, их свойства структуры и компонентный состав. При анализе влияния данных зависимостей нами был выбран и экспериментально изучен интервал средних температур карбонизации от 200 до 900°C, а в опытах по изучению влияния продолжительности процесса карбонизации, время выдержки составляло от 40 до 120 минут.

Процессы термического разложения и фазовые превращения растительных прекурсоров исследовались методом дифференциально-термического анализа (далее ДТА), термогравиметрического анализа (далее ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (далее ДСК), с применением приборов TGA / SDTA 851e и DSC 822e/500 компании «Mettler-Toledo» (Швейцария).

Элементный состав исходных и полученных образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью анализатора INCA ENERGY + («Oxford Instruments», Великобритания). Энергия излучения составляла 0–20 кэВ. Чувствительность метода по компоненту составила 0,1 масс. %. Относительная погрешность не превышала 10%.

Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения. В режиме съемки образца напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 kV, ток трубки 30 mA, шаг движения гониометра 0.05° 2θ и время замера интенсивности в точке – 1.0 сек. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин.

Результаты и обсуждения

С целью изучения воздействия на растительный прекурсор высоких температур, и протекающих при этом химических реакций (разложение, дегидратация и т.д.), а также физических превращений (полиморфных переходов, плавления и т.д.) проведен термический анализ скорлупы абрикоса. Термический анализ заключался в получении экспериментальных термограмм ДТА, ТГА и ДСК, с последующей интерпретацией полученных данных о скорости потери массы, термохимических превращениях и наблюдаемых при этом тепловых эффектах, которые непрерывно сопровождают процесс термической деструкции исследуемых образцов скорлупы абрикоса.

В ходе исследования процесса пиролиза образцов абрикосовой косточки в полученных диаграммах ДСК, основанной на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона как функции температуры, снятых на приборе METTLER Stare SW 8.10. при температуре до 773 К в инертной атмосфере азота были обнаружены характерные стадии термической деструкции растительной клетчатки на основе скорлупы абрикоса, представленные на кривой ДСК в виде характерных отклонений кривой выше и ниже нулевой линии (рисунок 1).

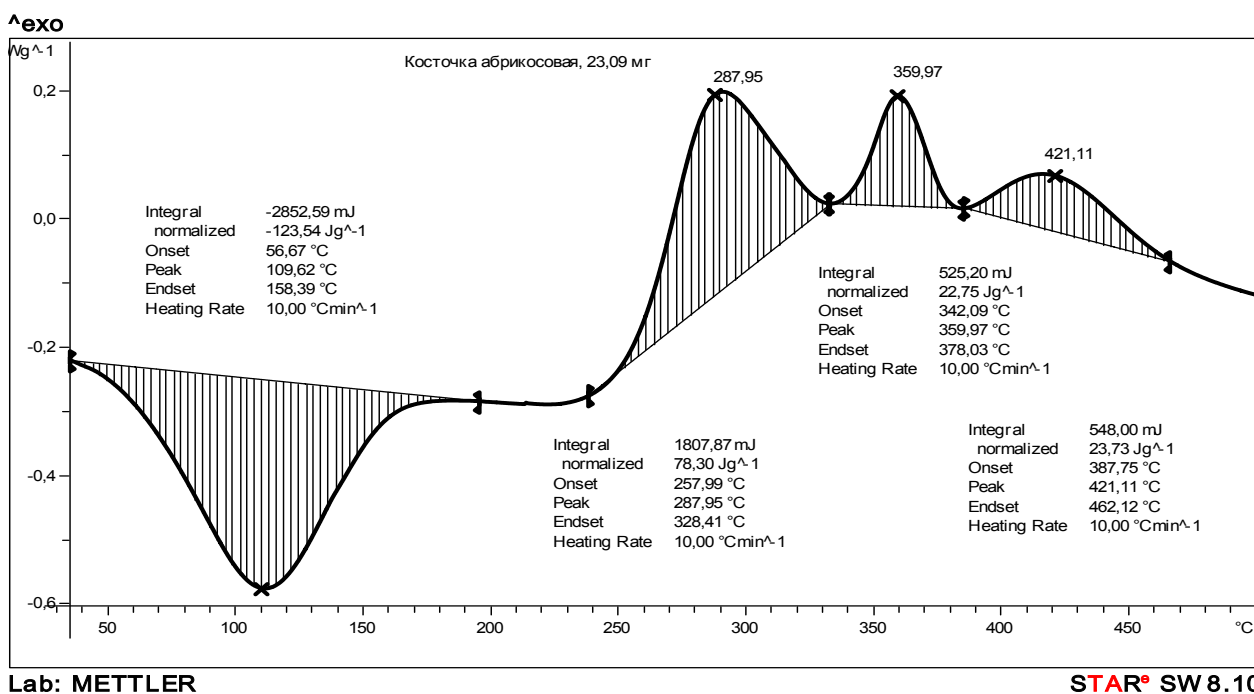


Рисунок 1 – Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии процесса пиролиза абрикосовой косточки

Термическая деструкция скорлупы абрикоса сопровождается единственной эндотермикой с минимумом при 110° С и тремя экзотермиками, суммарный тепловой эффект которых составляет 341,51 Дж/г (рисунок 1). Обнаруженными экзоэффектами являются реакции разложения основных компонентов скорлупы абрикосовой косточки, а именно: разложение целлюлозы происходящее в интервале температур от 240–330°С; и соответственно лигнина, экстремум разложения которого наблюдается при 350–430°С.

Эндотермика, имеющая тепловой эффект –125,03 Дж/г, связана с фазовым переходом, заключающимся в удалении физически адсорбированной воды, фактический минимум которого на кривой ДСК приходится на 110°С (рисунок 1). Термохимические превращения, наблюдаемые на кривой ТГА (рисунок 2) в виде размытого минимума ниже нулевой линии, включают в себя эндотермический эффект дегидратации, а также эндоэффект пластификации лигнина, протекающий в интервале температур от 120 до 180°С. Отметим, что при нагревании контрольного и исследуемого образцов до температуры равной 200°С со скоростью 10°С/мин, в результате вышеуказанных термических превращений, общая потеря массы навески скорлупы абрикоса составила не более 4–5 % (рисунок 2).

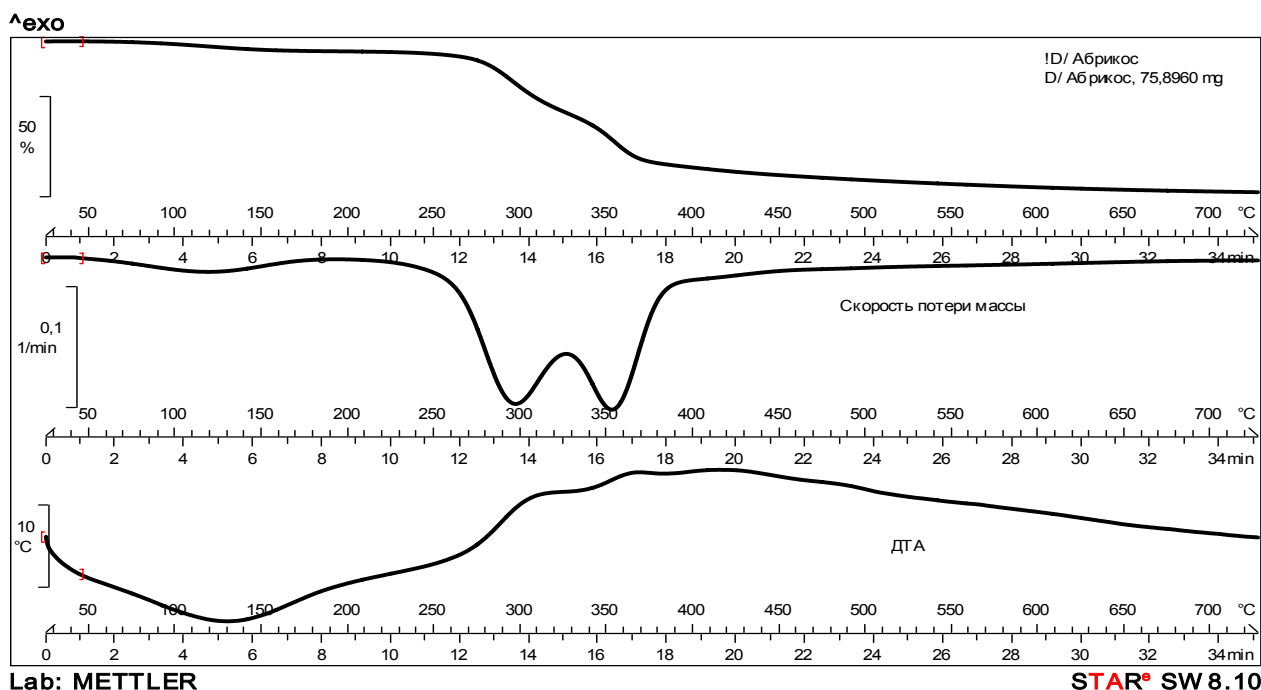


Рисунок 2 – Кривые термического анализа процесса пиролиза абрикосовой косточки

Следующий за ним горизонтальный участок в интервале температур от 180 до 240°C свидетельствует об устойчивости выбранного прекурсора в данном интервале температур и отсутствии каких-либо значимых химических превращений (физические превращения при этом не исключаются).

В интервале температур от 240 до 700°C наблюдается непрерывная потеря массы, составляющая более 70 % от общей массы взятой навески (рисунок 2), происходящая вследствие экзотермического разложения лигноцеллюлозных компонентов скорлупы абрикоса. В процессе термической обработки растительной клетчатки в интервале температур от 100 до 380°C наблюдается выделение наибольшего количества летучих веществ, в основном оксида и диоксида углерода [1], а также большого числа органических летучих веществ, которые образуются в результате разложения скорлупы грецкого ореха и абрикосовой косточки. Одновременно в твердых остатках с ростом температуры от 250 до 600°C быстро увеличивается содержание углерода, которое при температурах обработки свыше 600°C составляет около 80 % от общей массы образца, при этом в данных условиях отмечено постепенное снижение содержания водорода, а также гетероатомов кислорода и азота (таблица).

Элементный состав и насыпная плотность (ρ) исходных и полученных образцов

Элемент, %	C	O	H	N	Mg	Si	K	Ca	Na	Al	Fe
Исходный образец ($\rho = 1,74$)	55,11	36,77	6,68	0,23	0,04	0,10	0,11	0,22	0,18	0,07	0,49
Полученный образец ($\rho = 0,56$)	81,78	12,86	2,21	0,06	0,14	0,33	0,35	0,53	0,46	0,17	1,11

Увеличение температуры карбонизации снижает общий выход карбонизатов (рисунок 3), а также их насыпную плотность. В случае увеличения продолжительности процесса пиролиза общий выход конечного продукта также снижается, при этом увеличивается степень обгара, под которой понимается отношение массы выгоревшего углерода к его общей массе в исходном образце (рисунок 4).

Результаты анализа элементного состава и насыпной плотности исходной скорлупы абрикоса, а также углеродного материала, полученного на ее основе методом карбонизации при температуре 850° C приведены в таблице.

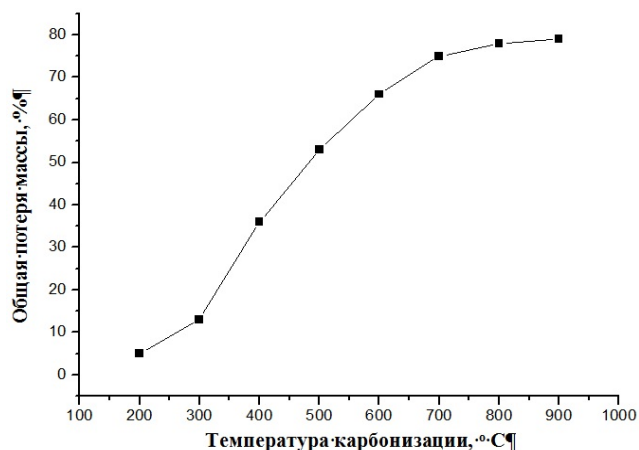


Рисунок 3 – Влияние температуры карбонизации на общую потерю массы образцов скорлупы абрикоса

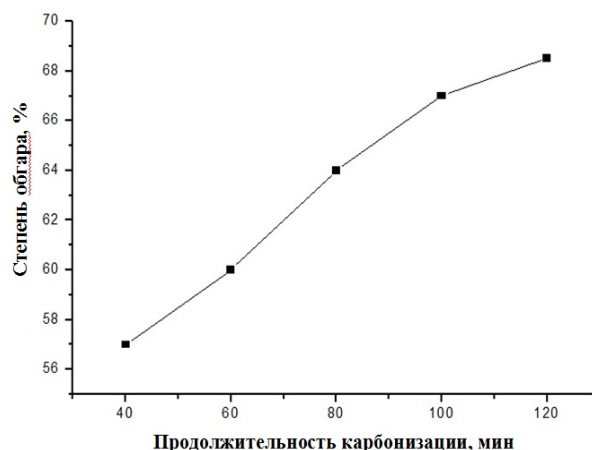


Рисунок 4 – Влияние продолжительности карбонизации на степень обжара образцов скорлупы абрикоса при 500°C

В ходе исследования структурных особенностей полученной при 850° С углеродной матрицы, методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что основной фазой полученного образца является рентгеноаморфная углеродная фаза, которая представлена на рентгенограмме двумя гало с максимумом в области углов 22,50° 2θ и 43,10° 2θ (рисунок 5). Также возможно присутствие еще одной рентгеноаморфной фазы с максимумом 17,40° 2θ в значительно меньшем количестве, чем первая фаза. Присутствие этой второй фазы можно объяснить отсутствием симметрии основного гало со стороны малых углов.

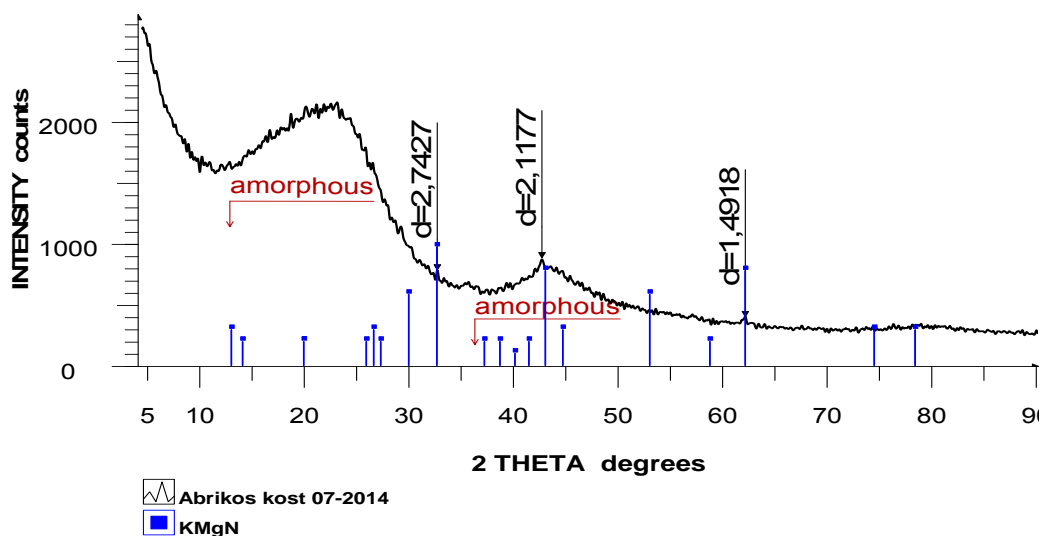


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца на основе скорлупы абрикоса

Отметим, что в образце также присутствует в очень малом количестве окристаллизованная фаза, представленная на рентгенограмме тремя линиями. Фазовый анализ с использованием базы данных PDF-2 позволил отнести эту фазу к соединению KMgN.

Полученные в данной работе результаты, включая проведенный анализ структуры и состава, дают основание сделать вывод о возможности успешного применения полученных карбонизованных углеродных матриц, на основе скорлупы абрикоса в качестве полупродукта в процессе производства дефицитных марок активированного угля отечественного производства. Следует отметить значение и важность комплексного подхода к изучению процесса карбонизации растительной клетчатки, как одного из важнейших этапов подготовки углеродсодержащих материалов для получения пористых углеродных адсорбентов, катализаторов и их носителей.

Заключение. Результатом изучения метода карбонизации растительной клетчатки явилось создание углеродных материалов, с развитой первичной пористой структурой, регулируемым составом и турбостратной структурой углерода. В ходе исследований были установлены и проанализированы основные эндотермические и экзотермические эффекты, сопровождающие процесс высокотемпературной обработки исходной растительной клетчатки в инертной атмосфере.

Метод карбонизации скорлупы абрикоса весьма перспективен в связи с возможностью использования полученных углеродных матриц в последующем производстве на их основе наноструктурированных углеродных адсорбентов, носителей катализаторов и электродных материалов. Данные материалы, благодаря свойствам строения и состава могут с успехом применяться в медицине, горнодобывающей и перерабатывающей промышленности в процессах очистки, разделения и выделения широкого спектра различных элементов и соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 442 с.
- [2] Azat S., Rosa Busquets, Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Raymond L.D. Whitby, Mansurov Z.A. Applications of activated carbon sorbents based on greek walnut // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – № 467. – С. 49-51.
- [3] Мансуров З.А. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья. – Алматы: Казак университети, 2010. – 301 с.
- [4] Azat S., Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. Synthesis and structure determination of carbonized nano mesoporous materials based on vegetable raw materials // *Advanced Materials Research*. – 2012. – № 535-537. – С. 1041-1045.
- [5] Suhas P.J., Carrott M., Ribeiro, Carrott M.M.L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review // *Bioresource Technology*. – 2007. – № 98. – С. 2301-2312.
- [6] Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S., Majdzadeh M., Kermani H.R. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – № 150. – С. 322-327.

REFERENCES

- [1] Fenelonov V.B. *Novosibirsk: SO RAN*, 2004, 442 (in Russ.).
- [2] Azat S., Rosa Busquets, Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Raymond L.D. Whitby, Mansurov Z.A. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 467, 49-51.
- [3] Mansurov Z.A. *Almaty: Kazakh University*, 2010, 301 (in Russ.).
- [4] Azat S., Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. *Advanced Materials Research*, 2012, 535-537, 1041-1045.
- [5] Suhas P.J., Carrott M., Ribeiro, Carrott M.M.L. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2301-2312.
- [6] Kazemipour M., Ansari M., Tajrobehkar S., Majdzadeh M., Kermani H. R. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150, 322-327.

ӨСІМДІК ӨЗЕГІНІҢ ТЕРМОҚЫШҚЫЛДАНДЫРАТЫН МОДИФИКАЦИЯСЫ

**В. В. Павленко¹, С. А. Ануров², З. А. Мансуров³,
М. А. Бийсенбаев³, С. Азат¹, С. К. Танирбергенова³**

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;
Д. И. Менделеев атындағы Ресей химиялық технология университеті, Мәскеу, Ресей;
Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: өрік қабығы, белсендірілген көмір, карбонизация, дифференциалды-сканирлеуші калориметрия, термогравиметриялық анализ, дифференциалды-термиялық анализ.

Аннотация. Жұмыста өрік қабығы негізінде өсімдік өзегінің карбонизация процесін зерттеу нәтижелері көрсетілді. Термиялық талдау әдістерінің көмегімен өрік қабығы негізінде лигноцеллюлозалық материалдардың пиролиз процесі зерттелді; азоттың инертті атмосферасында прекурсорлы жоғарытемпературалы өңдеу процесімен қоса жүруші негізгі эндотермиялық және экзотермиялық сатылары анықталды және талданды. Соңғы өнімдердің шығымы, олардың жану деңгейі, дәл тығыздықтың мағынасы, порлылығы мен меншікті беттігі анықталды.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 53 – 58

**FEATURES ION COMPLEXATION PROCESS OF GOLD (III)
WITH POLYACRYLIC ACID****G. A. Seilkhanova, E. Zh. Ussipbekova, B. S. Bakirova**

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: g_seilkhanova@mail.ru

Key words: polyacrylic acid, gold, complexation, Bjerrum method, thermodynamics.

Abstract. Based on the analysis of physical and chemical analysis to determine the composition, the coordination number of the metal-complexing with modified Bjerrum method, the stability constants of the complexes formed ion gold (III) with polyacrylic acid. Also found the effect of temperature on the process under study, calculated with the observed changes in the thermodynamic characteristics.

УДК 541.49

**АЛТЫН (III) ИОНЫНЫҢ ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН
КОМПЛЕКСТҮЗУ ПРОЦЕСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ****Г. А. Сейлханова, Б. С. Бәкірова, Е. Ж. Усипбекова**

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Тірек сөздер: полиакрил қышқылы, алтын, комплекстүзу, Бьеррум әдісі, термодинамика.

Аннотация. Физика-химиялық зерттеу нәтижелері негізінде алтын (III) ионының полиакрил қышқылымен (ПАК) комплексінің құрамы, Бьеррумның түрлендірілген әдісі арқылы комплекстүзуші – металл ионының координациялық саны, тұрақтылық константалары анықталынды. Зерттелініп отырған процеске температураның әсері қарастырылып, маңызды термодинамикалық сипаттамалардың өзгерістері есептелінді.

Кіріспе. Бүгінгі таңда суда еритін жоғары молекулалы қосылыстарды зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Себебі жоғары молекулалы қосылыстардың құрамында акцепторлық қасиетке ие атом топтары бар және де оларды ерітуде улы, жанғыш қосылыстар қолданылмайды. Ең бастысы- ауыспалы металдардың полимерлі лигандтармен комплексті қосылыстары металл иондарын бөліп алуда, өндіріс қалдықтарын олардан тазартуда, медицинада, агроөнеркәсіпте, әртүрлі ғылым және техника салаларында кеңінен қолданыс табуда. Мұндай комплексті қосылыстар төмен молекулалы аналогтарымен салыстырғанда тиімді, өйткені олар активті орталықтардың кооперативті әсері, қайтымды процестердің стереоселективтілігі, реагенттердің қайта түзілуі сияқты қасиеттерге ие [1, 2].

Осыған орай, жұмыста полимерлі лиганд ретінде көптеген ауыспалы металл иондарымен комплекстүзу қабілеті бар полиакрил қышқылы (ПАК) қолданылды. Полиакрил қышқылы Au^{3+} иондарымен полимерлі хелаттүзуші реагенттер ретінде практикалық тұрғыдан да, теориялық тұрғыдан да маңызды болып табылады. Теориялық тұрғыдан – полимердің табиғатының комплекстүзілу процесінің жүру бағытына және түзілген комплексті қосылыстардың қасиеттеріне әсерін зерттеу. Практикалық тұрғыдан – металл иондары және полимерлі лигандтардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде түзілген қосылыстарды ауыспалы металл иондарын бөліп алуда қолдануға негіз болады.

Сондықтан да аталмыш жұмыстың мақсаты – полиакрил қышқылының бағалы элементтердің бірі алтынмен комплекстүзу процестерінің ерекшеліктерін анықтау, түзілген полимерметалды комплекстің құрамын және сыртқы орта факторларын (температура, иондық күш, ортаның рН мәні) әсерін зерттеу, термодинамикалық параметрлерін есептеу болып табылады.

Әдістемелік бөлім

Потенциометрлік әдіс – төмен және жоғары молекулалы лигандалы жүйелердегі комплекстүзу процесін зерттеуде кең қолданылатын әдістердің бірі. Полимерметалды комплекстер анализінде потенциалдық әдістің бірнеше түрлері бар [3]. Соның бір түрі – Бьеррумның түрлендірілген әдісі [4, 5]. Бьеррумның түрлендірілген әдісін түзілген комплекстік қосылыстардың құрамы мен тұрақтылық константаларын анықтау үшін қолданылды.

Осы мақсатпен полилиганд – полиакрил қышқылын (ПАҚ) комплекстүзгіш – металл ионы қатысуымен және қатысуынсыз қышқылмен потенциалдық титрлеу жүргізілді. ПАҚ потенциалдық титрлеу қисықтарынан металл ионы қатысуынсыз олардың функционалды тобының қышқылдық константасы анықталды.

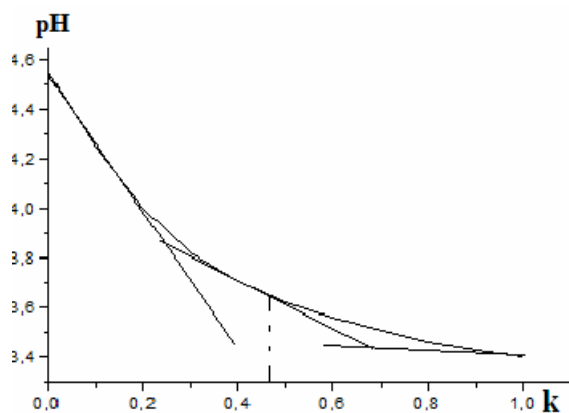
Зерттеу нәтижелерін нақтылай түсу мақсатымен – кондуктометрлік титрлеу әдісі де қолданылды. Кондуктометрлік зерттеу термостатты жағдайда платина электродын қолдана отырып Conductivity meter (PHUWE) приборында жүргізілді.

Бастапқы зерттеу объектілері ретінде молекулалық массасы 1 000 000 полиакрил қышқылының (ПАҚ) 25%-ті сулы ерітіндісі (өндіруші «Alfa Aesar»), азот қышқылы, натрий нитраты, «х.т» маркалы HAuCl_4 алынды.

Нәтижелер және оларды талқылау

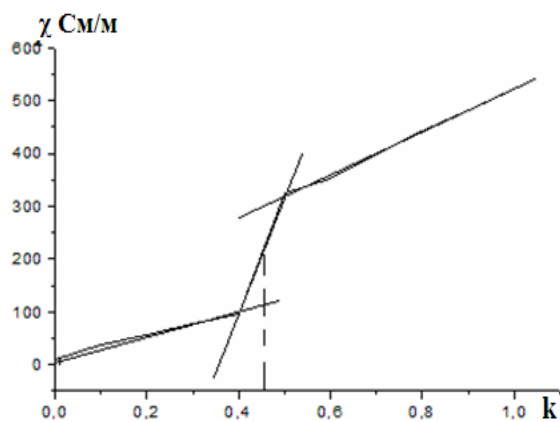
Полимер – металл ионы жүйесіндегі комплекстүзілу процесін зерттеу кезінде ақпаратты әдістердің бірі – потенциалдық титрлеу әдісі болып табылады. 1-суретте алтын (III) тұзымен полиакрил қышқылын титрлеу қисығы келтірілген. Алынған жүйеде сәйкес полимер ерітіндісінің рН мәнінің төмендеуімен жүреді, яғни жүйеде протонның бөлінуі координациялық қосылыс – полимерметалды комплекстің түзілуіне негізделген.

Титрлеу қисықтарынан әрбір жүйе үшін әрекеттесуші компоненттердің k ($k = [\text{Me}^{n+}]/[\text{ПАҚ}]$) оптималды мольдік қатынастары табылды. Au^{3+} -ПАҚ жүйесіндегі оптималды мольдік қатынас $k = 0.50$, яғни түзілген кешенді қосылыста бір металл ионына полимер лигандтың екі монобуыны келеді деп болжауға болады [6]. Потенциометрлік титрлеу әдістемесі арқылы алтын ионы полимер лигандпен 1:2 қатынасқа ие комплексті қосылыстар түзетінін көруге болады. Яғни, бірінші қосымша топша металлы зерттеліп отырған жоғары молекулалы қосылыстармен донорлы – акцепторлық байланыс арқылы кешенді қосылыстар түзеді. Бұл дегеніміз байланыс металл иондарының вакантты



$C_{\text{ПАҚ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ негіз-моль/л

1-сурет – Алтын тұзымен
ПАҚ-ын потенциалдық титрлеу қисығы



$C_{\text{HAuCl}_4} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

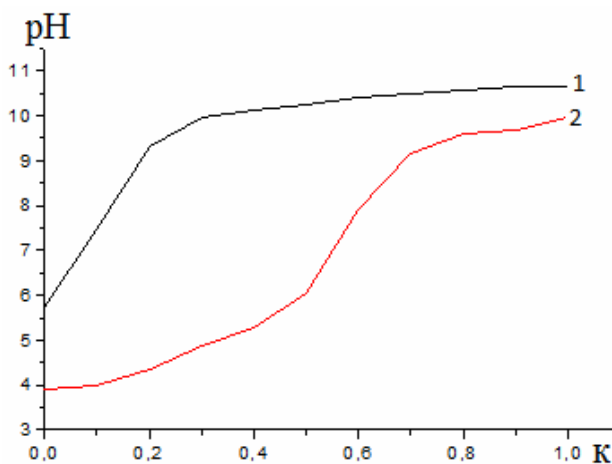
2-сурет – Алтын тұзымен
ПАҚ-ын кондуктометрлік титрлеу қисығы

d-орбиталі мен полиакрил қышқылы құрамындағы бөлінбеген электроны бар оттек атомдары негізінде комплексті қосылыс пайда болады.

Макромолекулалы лигандтың ауыспалы металл ионымен комплекс түзілу процесін зерттеген кезде, аталмыш қосылыстың құрамын нақтырақ анықтау мақсатында кондуктометрлік титрлеу әдісі де қолданылды. 2-суретте зерттеліп отырған жүйенің кондуктометрлік титрлеу әдістемесінің нәтижелері көрсетілген.

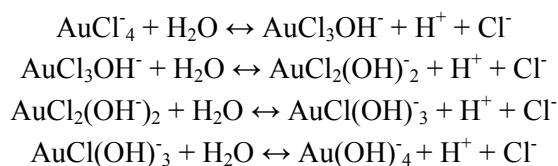
Электрөткізгіштіктің артуы ПАҚ макромолекулаларымен сәйкес металл ионының әрекеттесуі кезінде қозғалғыш H^+ протонының бөлінуімен түсіндіруге болады. Жоғарыдағы кондуктометрлік титрлеу қисықтарынан көрініп тұрғандай металл иондарының концентрациясының артуымен, $k = 0.50$ болған кезде электрөткізгіштіктің бірден артуы байқалады. Бұл құбылыс Me^{n+} - ПАА жүйелерінің 1:2 ие комплексті қосылыс түзілетіндігін дәлелдейді.

Жұмыста полимерлі лигандтың алтынмен комплексінің құрамы және тұрақтылығы Бьеррумнің түрлендірілген әдісімен анықталынды. Ол үшін ПАҚ комплекстүзгіш металл ионының қатысында және қатысуынсыз 298–313К температура аралығында және ерітіндінің 0.1–0.2 иондық күші мәндерінде азот қышқылы және натрий гидроксидімен титрленді, мұнда индеферентті электролит ретінде $NaNO_3$ ($NaCl$ индеферентті тұз ретінде қолданылғанда, ерітіндінің лайлануы байқалды. Себебі, полимер ерітінділерінің тепе-теңдік күйге жетуіне электролит қоспалары әсер етеді (ондай қоспаларға көбіне полимер ерітінділерінде кездесетін минералды тұздар жатады)). Сулы ерітінділерде тұздар диссоциацияланады да, полимер буынындағы полярлы топшалармен әрекеттесіп, буынаралық көпірлі байланыс түзеді. Мұндай байланыстардың пайда болуы тізбектердің қозғалысын қиындатады, тепе-теңдік күйге жету уақытын көбейтеді. Егерде түзілген байланыс берік болса, полимердің еруін қиындатады [7]. Төмендегі суреттерде $T = 298$, $I = 0.10$ мәндерінде потенциалдік титрлеу қисықтары келтірілген (температура және иондық күштерінің басқа мәндеріндегі титрлеу қисықтары аналогиялық түрде болды).



3-сурет – ПАҚ (1) және ПАҚ – Au^{3+} комплексін (2) натрий гидроксидімен потенциалдік титрлеу қисығы

ПАҚ – Au^{3+} жүйесінде OH^- функционалды тобының бөлінуі негізінде pH мәні жоғарылауда. Себебі, $[AuCl_4]^-$ анионы Бардо және Бонто [8] зерттеулері бойынша сілтілік ерітінділерде төмендегідей айналымдарға түседі:



Cl^- ионының орнын басқан OH^- топшасы ПАҚ-тың функционалды топшасымен алмасады да, pH мәнін жоғарылатады. Және де әдеби мәліметтерге сүйенсек, полимер лиганд – металл ионы жүйесінің қисығы таза полимер ерітіндісінің титрлеу қисығынан неғұрлым алшақ жатса, соғұрлым түзілген комплекс берік болады.

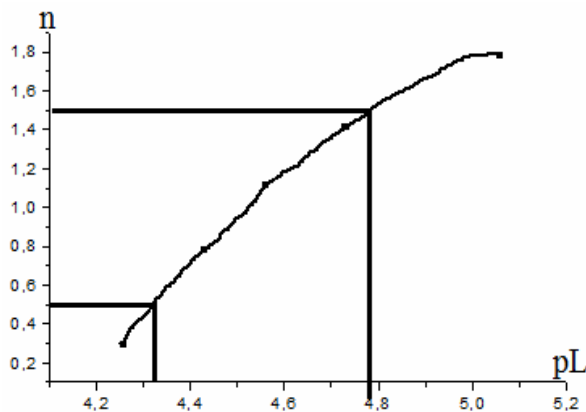
1-кестеде ПАҚ - Au³⁺ жүйелері үшін 298 К температурадағы және 0.10 иондық күштегі Бьеррумнің түзілу функциясы (n) мәндері келтірілген (298 температурадағы, 0.15, 0.20 иондық күштердегі және 308, 318 К температурадағы, 0.10, 0.15, 0.20 иондық күштердегі есептелінген Бьеррумнің түзілу функциясы мәндері аналогиялық түрде болды).

1-кесте – ПАҚ – Au³⁺ (T = 298 К, I = 0.10) комплексі үшін есептелінген Бьеррумнің түзілу функциясы

Жүйе	pH	[LH ⁺] моль/л	[L] моль/л	[L _к] моль/л	pL	n
ПАҚ – Au ³⁺	3,58	0,03 · 10 ⁻⁴	0,06 · 10 ⁻⁴	1,32 · 10 ⁻³	5,24	1,72
	3,47	0,60 · 10 ⁻⁴	0,69 · 10 ⁻⁴	1,20 · 10 ⁻³	4,16	1,56
	3,38	1,15 · 10 ⁻⁴	0,87 · 10 ⁻⁴	1,13 · 10 ⁻³	4,06	1,47
	3,29	1,52 · 10 ⁻⁴	0,76 · 10 ⁻⁴	1,10 · 10 ⁻³	4,12	1,43
	3,22	1,95 · 10 ⁻⁴	0,71 · 10 ⁻⁴	1,06 · 10 ⁻³	4,15	1,38
	3,16	2,39 · 10 ⁻⁴	0,66 · 10 ⁻⁴	1,03 · 10 ⁻³	4,18	1,34
	3,12	3,05 · 10 ⁻⁴	0,69 · 10 ⁻⁴	0,96 · 10 ⁻³	4,16	1,25
	3,09	3,84 · 10 ⁻⁴	0,76 · 10 ⁻⁴	0,87 · 10 ⁻³	4,12	1,13

Кестеде берілген мәндерді талдау барысында, комплекстүзгіш металл – ионы мен полимер лиганд арасында екі координациялық байланыс түзетіндігі тағы да дәлелденді. Қышқыл немесе негіздің концентрацияларының артуымен полимердің функционалды топтарының металл катиондарымен байланыс саны кемитіндігін көруге болады. Мұндай құбылысты карбоксил немесе гидроксил топшаларының протондалуымен түсіндіруге болады. Себебі, COO⁻ - Meⁿ⁺ байланысымен салыстырғанда COO⁻ - H⁺ арасындағы байланыс берік екені белгілі [9].

Сатылы тұрақтылық константалары жүйедегі комплекстүзу қисығының n – pL координата-сындағы n-нің жартылай мәндерін қосу арқылы табылды (4-сурет).



4-сурет – ПАҚ - Au³⁺ комплексінің түзілу қисығы

Макромолекулалардың ерекше қасиеттерінің бірі – реакцияға бейім топшалар санының жоғары болуы. Сондықтан металл ионы координациялық қаныққан ортаға түсіп, берік кешенді қосылыс түседі, ал бос қалған топшалар өзара қанықпаған құрылымдар түзеді. Өртүрлі қатынастардағы түзілген комплекстердің тұрақтылығы аталмыш макролигандтардың реакциялық қабілеттілігіне тәуелді. Термодинамикалық тұрғыдан макромолекулаға координациялық - қаныққан қосылыстар түзу тиімдірек [3].

298, 308, 318 К температуралардағы және 0.10–0.20 иондық күштерінің аралықтарындағы полимерметалдық комплекстердің жалпы термодинамикалық константасы (lgβ) және тәжірибе жүргізу нәтижесінде табылған констант мәндерін иондық күштің нөлдік мәніне экстраполяциялау арқылы термодинамикалық тұрақтылық константалары (lgβ⁰) анықталынды (2-кесте). Кестеден көрінгендей, температураның артуымен алтын ионының полиакрил қышқылымен кешенді қосылысының тұрақтылық константасы мәні төмендейді, процесс – экзотермиялық деп болжауға негіз бар.

2-кесте – Au^{3+} ионының полиакрил қышқылы арасындағы түзілген комплексті қосылыстарының тұрақтылық константалары

Т, К	I	lg β
		ПАҚ - Au^{3+}
298	0	10,10±0,08
	0,10	9,11± 0,10
	0,15	15,30±0,15
	0,20	13,00±0,13
303	0	9,70±0,20
	0,10	11,20±0,05
	0,15	11,60±0,02
	0,20	11,60±0,02
308	0	9,60±0,09
	0,10	11,30±1,00
	0,15	11,90±1,02
	0,20	10,30 ± 0,10

Лиганд және орталық ион арасында жүретін комплекстүзу процесін толықтай түсіну үшін негізгі термодинамикалық параметрлердің өзгерісін қарастыру маңызды: Гиббс энергиясы, энтальпия, энтропия. Ол үшін жоғары молекулалы қосылыстан тұратын жүйе, төменмолекулалы қосылыстардан тұратын жүйе бағынатын термодинамикалық заңдарға бағынады деп алу керек. Мұндай сәйкестендіру полимерлі қосылыстарды зерттегенде қолданылады [10]. 3-кестеде зерттеліп отырған жүйе үшін есептелінген термодинамикалық параметрлер мәндері келтірілген.

3-кесте – Au^{3+} -ПАҚ жүйесіндегі комплекстүзу процесінің термодинамикалық параметрлері

Жүйе	Т, К	lg β^0	$-\Delta_r G$, кДж/моль	$-\Delta_r H$ кДж/моль	$\Delta_r S$ Дж/моль.К
ПАҚ - Au^{3+}	298	10,10±0,94	57,63±0,62	50,22±1,11	40,91±2,15
	308	9,70±0,98	65,22±0,69		
	318	9,60±1,04	58,43±0,60		

Аталмыш жүйедегі процестер өздігінен тура бағытта жүретіндігін Гиббс энергиясының теріс мәні дәлелдейді. Алтын (III) иондары және полиакрил қышқылы арасында жүретін комплекстүзу процесі – экзотермиялық, яғни температураның артуымен ПМК тұрақтылығы төмендейді. Зерттеліп отырған барлық жүйелерге энтропия шамасы – оң. Бұл құбылысты металл иондарының бірінші координациялық сферасынан су молекулаларының ығысуы мен ПАҚ функционалды топшаларының гидратты қабаттарының бұзылуымен түсіндіруге болады.

Сонымен, зерттеу нәтижелері алтын (III) ионының полиакрил қышқылымен (ПАҚ) 1:2 құрамды комплекс түзетінін, комплекстүзуші – металл ионының координациялық саны 2-ге тең екендігін көрсетіп, түзілген полимерметалды комплекстің тұрақтылық константалары анықталынды. Температураның жоғарылауымен алтынның полиакрил қышқылымен комплексінің беріктігі төмендейтіні байқалды, сонымен қатар маңызды термодинамикалық сипаттамалардың өзгерістері есептелінді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ерғожин Е.Е., Менлигазиева Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма - Ата: Наука, 1986. – С. 224-230.
- [2] Анненков В.В. Реакции комплексообразования с участием поливинилазолава: Автореф. доктор хим. наук: 02.00.06. – Иркутск: ИГУ, 2001. – 84 с.
- [3] Ерғожин Е.Е., Уткелов Б.А., Нурахметов К.Н. Устойчивость комплексов ионов некоторых металлов с дитионовым ионитом // Синтез и исследование комплексообразующих ионитов: Сб. научн. тр. – Алма-Ата, 1984. – С. 3-14.

- [4] Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. – М.: Иностранная литература, 1961. – 274 с.
- [5] Шлеффер Г.Л. Комплексообразование в растворах. – М.: Иностранная литература, 1964. – С. 88-104.
- [6] Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. – Алматы, 1982. – 191 с.
- [7] Бунчук Л.В. Исследование свойств наноструктурированных кремний- и углеродсодержащих материалов и процесса формирования на их основе наноструктурированных полимерметаллических пленок для разработки технологии синтеза структур для сорбции и катализа: Автореферат канд. дис. хим. наук: 02.09. 04. – Алматы: КазНУ, 2006. – 65 с.
- [8] Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия Золота. – М.: НАУКА, 1973. – С. 10-17.
- [9] Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. Формирование полимерметаллических нанокomпозитов восстановлением двухвалентной меди из ее комплексов с полиэтиленимином // Высокомолек. соед. – 1972. – № 14. – С. 941.
- [10] Практикум по физической химии / Под ред. В. В. Буданова, Н. К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – С. 262-308.

REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Menligazieva E.Zh. Polyfunktionalnyie ionoobmenniki. Alma-Ata: Nauka, **1986**. P. 224-230.
- [2] Annenkov V.V. Reakcii kompleksobrazovaniya s uchastiem polyvinilazolav: Avtoreferat. Doctor him. nauk: 02.00.06. Irkutsk: IGU, **2001**. 84 p.
- [3] Ergozhin E.E., Utkelov B.A., Nurahmetov K.N. Ustoichivost kompleksov ionov nekotorykh metallov s ditizonovym ionitom. Sintez I issledovaniya kompleksobrazuyushchikh ionitov. Sb. naushn. tr. Alma-Ata, **1984**. P 3-14.
- [4] Berrum Ya. Obrazovanie aminov metallov v vodnom rastvore. M.: Inostrannaiya literaura, **1961**. 274 p.
- [5] Shleffer G.L. Kompleksoobrazovaniya v rastvorah. M.: Inostrannaiya literaura, **1964**. P. 88.
- [6] Bekturov E.A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Polimernyye komplekсы I katalizatory. Almaty, **1982**. 191 p.
- [7] Bunchuk L.V. Issledovanie svoistv nanostrukturirovannykh kremnyi I uglerodsoderzhashih meterialov i processa formirovaniya na ih osnove nanostrukturirovannykh polimermetillicheskih plenok dlya razrabotki tehnologii sinteza struktur dlya sorbsii I kataliza: Avtoreferat kand. diss. nauk: 02.09. 04. Almaty: KazNU, **2006**. 65 p.
- [8] Busev A.I., Ivanov V.M. Analiticheskaya khimiya zolota. M.: Nauka, **1973**. P. 10-17.
- [9] Antipina A.D., Baranovskii V.Iu. Papisov I.M., Kabanov V.A. Formirovanie polimermetallicheskih nanokompozitov vosstanovleniem dvuhvalentnoi medi iz ee kompleksov s polietileniminom. Vysokomolek. soed. **1972**. N 14. P. 941.
- [10] Praktikum po fizicheskoi khimii. Pod red. V. V. Budanova, N. K. Vorobeve. M.: Khimia, **1986**. P. 262-308.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА ЗОЛОТА (III) С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Г. А. Сейлханова, Е. Ж. Усипбекова, Б. С. Бакирова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: полиакриловая кислота, золота, комплексообразование, метод Бьеррума, термодинамика.

Аннотация. На основе анализа результатов физико-химического исследования определено состав, координационное число металла-комплексообразователя модифицированным методом Бьеррума, константы устойчивости образующихся комплексов иона золота (III) с полиакриловой кислотой. Также установлено влияние температуры на исследуемый процесс, рассчитаны наблюдаемые при этом изменения термодинамических характеристик.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 59 – 63

**ADVANCED SYNTHETIC POLYMERS:
SELF-HEALING POLYMERS****G. S. Tleubayeva, R. M. Iskakov, I. S. Tleubayeva, B. M. Khudaibergenov**

Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan.

E-mails: gulzi.tleubaeva@mail.ru, r.iskakov@kbtu.kz, induk@list.ru, b.khudaibergenov@gmail.com

Key words: self-healing polymers, composite materials, microencapsulation.

Abstract. Durability, technological effectiveness and other characteristics of metal and polymeric materials more often do not satisfy increasing needs of different branches of production in developing of new models and technologies. Therefore the modern science is engaged in development of new intellectual / smart materials on the basis of synthetic polymers. The important part belongs to the creation of new smart materials based on the synthetic and natural binding. In this article we will speak about the most advanced materials of 21st century and technologies of synthetic self-healing polymeric materials.

УДК 678

**СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ОЗЫҚ ҮЛГІЛЕРІ:
ӨЗДІГІНЕН ҚАЙТА ҚАЛПЫНА КЕЛУГЕ ҚАБІЛЕТТІ ПОЛИМЕРЛЕР****Г. С. Тлеубаева, Р. М. Искаков, И. С. Тлеубаева, Б. М. Худайбергенов**

Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер, композитті материалдар, микроинкапсулау.

Аннотация. Қазіргі уақытта метал өнімдері мен полимерлерден жасалған өнімдер технологиялылығы және тұрақтылығы жағынан өсіп келе жатқан өндіріс қажеттіліктерін қанағаттандырмай келеді. Сондықтан қазіргі ғаламдар жаңа интеллектуалды, көпфункционалды синтетикалық полимерлерді зерттеуде. Бұл мақалада біз ХХІ ғасыр синтетикалық полимерлердің озық үлгілері мен өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер туралы айтамыз.

Күн батареяларының пластикалық жұқа полимерлерден жасалуы, дәрі-дәрмектердің науқас ағзасындағы зақымдалған жерге тікелей бағытталуы, зақымдалған заттардың қайта қалпына келуі, сақтау мерзімінің аяқталғандығына белгі беретін қаптамалардың жасалуы және т.б. қазіргі таңда бізге әдеттегі қарапайым болып көрінетін заттар арқылы осындай бірегей дәрежеге жетуі қаншалықты мүмкін? 20 жыл бұрын ғажайып ертегідей көрінген бұл идеялардың іске асуы қазіргі ғылымның жеткен жетістіктерімен әбден мүмкін болып отырғаны ақиқат.

Бізді қоршаған өсімдіктер және жануарлар әлемі – табиғи полимерлер, яғни қайталанып келетін молекулалар тізбектері. Өткен ғасырдың басында ғалымдар осы молекулалар тізбектерін синтетикалық жолмен алды және өндіріске енгізді. Осылайша резеңке, пластик, нейлон және полиэтилен біздің күнделікті тұрмысымызда қолданылатын негізгі заттардың ажырамас бөлігіне айналды. Синтетикалық полимерлердің табиғи полимерлерден айырмашылығы және кемшілігі – олардың табиғи ортада ыдырамауы. Сондықтан оның экологияға тигізетін зардабы орасан.

Табиғи полимерлерде көмірсутек молекуласы О, N сияқты элементтермен кезектесіп молекула тізбегін құрса, синтетикалық полимерлер бірыңғай көмірсутек тізбегінен тұрады. Сондықтан олардың табиғи ортада молекулалық байланыстарының үзіліп, ыдырауы өте қиын.

Қазіргі заман ғалымдарының алдында тұрған үлкен мәселелердің бірі – синтетикалық полимерлерді құрамы жағынан неғұрлым табиғи полимерлерге жақын етіп синтездеп шығару, сонымен қатар тұрақты құрылымды полимерлер ғана емес, белгілі бір мақсатта қызмет атқара алатын экологияға және адам денсаулығына қауіпсіз, қолданыстан шыққан соң био-ыдырауға қабілетті синтетикалық полимерлерді ойлап табу.

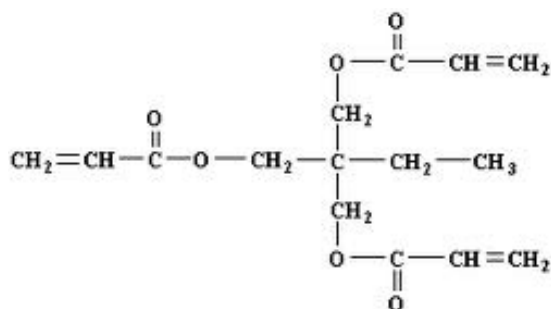
Соңғы он жылда мұндай полимерлердің түрлерін ғалымдар көптеп ұсынуда. Біз оларды «ақылды» немесе «смарт материалдар» деп атауға да әдеттеніп үлгердік. Мұндай «ақылды» материалдарды (полимерлерді) зерттеп, қолданысқа ендіру экономикалық тұрғыдан да тиімді болып отыр. Мысалы, энергетика саласында көмірсутек қорларының азаюы салдарынан альтернативті энергия көздерін табуға мажбүр болып отырмыз. Солардың бірі – Ресей ғалымдарының ұсынып отырған полимер пластинкалы күн батареялары. Қазіргі таңда қолданысқа ие болып жүрген кремний күн батареялары көпке мәлім болса да, біз қарапайым энергия көздеріне тәуелдіміз. Өйткені кремний күн батареялары арқылы энергия алу қарапайым энергия көздері арқылы энергия алуға қарағанда екі есе не одан да қымбат. Ал Ресей ғалымдарының ұсынып отырған полимер пластинкалы күн батареялары қол жетімді арзан және тиімді болып отыр.

XXI ғасыр ғалымдарының полимер технологиясында жеткен жетістіктерінің бірі – өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлердің ойлап табылуы.

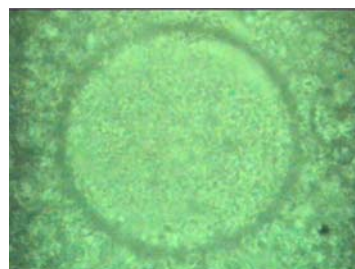
Микрозақымдарды қайта қалпына келтіруге қабілетті ТМПТА (триметилпропантриакрилат) толтырылған полимер композитті материалдар

Композитті материал дегеніміз «матрица» деп аталатын негізі бар көпкомпонентті материал. Өртүрлі органикалық және бейорганикалық заттардың үйлесімі жаңа және сапасы жоғары материалдардың туындауына себеп болады.

Біздің зерттеу тобымыз ТМПТА толтырылған капсулаларды алумен және олардан композитті материалдарды жасап шығарумен айналысады.



ТМПТА формуласы



ТМПТА мономері бар микрокапсула

Мұнай қорларының азаюы мен оның бағасының көтерілуі мұнайдан өндіріліп жасалатын материалдардың қолдану мерзімін ұзартуға қажеттілік туындатады. Материалдардың қызмет ету мерзімін ұзартудың бірден бір жолы оның кемшіліктерін азайтып, заттың құрылымдық механизмін неғұрлым жақсарту болып табылады.

«Ақылды» немесе смарт материалдардың жаңа тобы – зақымдалған кезде автоматты түрде өздігінен қайта қалпына келетін материалдар. Ғалымдар мұндай бірегей материалдардың түрлерін зерттеп, жаңа нұсқаларын ұсынып жатыр. Көптеген ғылыми жаңалықтардың идеялары табиғаттан алынатындығын білеміз. Тірі ағзаларда әртүрлі сыртқы факторлардан зақым алғанда өздігінен автоматты түрде қалпына келу процесі жүреді. Сөйтіп ол бастапқы қалпына келеді. Бұл процес тірі ағзаларда табиғи ортада мүлтіксіз орындалады. Ғалымдар осы процесті зерттей отырып, оның синтетикалық нұсқасын жасап шағаруға ниетті. Әсіресе мұндай зерттеулер критикалық жағдайда жұмыс істейтін ғарыш кемелері, ұшақтар сияқты құрылғылар үшін маңызды.

Өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлерді зерттеген алғашқылардың бірі ретінде американдық ғалым Р. С. Уайт және оның ғылыми зерттеу тобын айтуға болады. Ұзақ жылдар бойғы зерттеу жұмыстарының нәтижесінде олар бірегей полимер материалдарын бірнеше топқа бөліп қарастырды ұсынды.

Оның біріншісі **микрокапсула** жүйесі арқылы жасалатын, қайта қалпына келетін материалдар. Бұл жағдайда механикалық зақымдалу кезінде микрокапсулалар жарылып, ішіндегі химиялық агент жырықтың орнын толтырып, материалды бастапқы қалпына келтіреді.

Екінші түрі-химиялық агентпен толтырылған **микровеналы** материалдар. Онда да микрокапсулалы материалдар сияқты механикалық зақымдалу кезінде жырық химиялық агентпен толтырылып, қайта бастапқы қалпына келеді.

Үшінші түрі-тірі ағзаларда болатын қайта қалпына келу процесіне жауапты денелерге неғұрлым ұқсас болатындай етіп синтезделіп шығарылатын денелер.

Микрокапсулалау. Микрокапсула немесе микрокапсулалау медицинада, тамақ өнеркәсібінде, хош иістендіргіштер жасауда, көмірсутексіз көшірме қағаз өндіретін өнеркәсіп салаларында үлкен қолданысқа ие.

Американдық ғалым Р. С. Уайт және оның ғылыми зерттеу тобы мұндай микрокапсулаларды алғаш болып өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті материалдарда қолданды. Және ол тәжірибе сәтті өтті. Өйткені микро көлемдегі капсулалар негізгі матрицаға оңай араласып, оңай отырады. Материалдың зақымдалуы кезінде жарылған микрокапсулалар жырықтың пайда болу процесін жылдам тоқтатып, химиялық агент көмегімен оны қайта қалпына келтіруге қабілетті болып шықты.

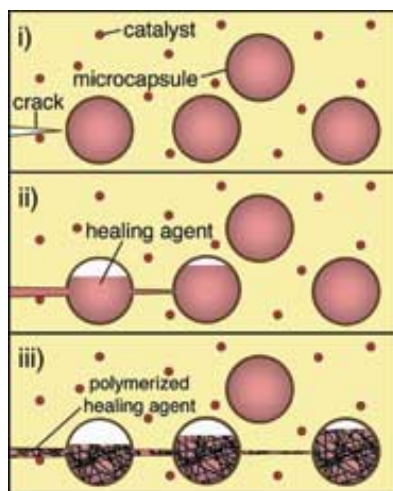
Өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті материалдар төмендегідей классификацияланады:

1) *Автоматты*: оларда қайта қалпына келу процесі ешқандай сыртқы факторлардың әсерінсіз жүзеге асады.

2) *Автоматты емес*: оларда қайта қалпына келу процесі сыртқы факторлардың әсерімен жүзеге асады. Мысалы, ультракүлгін сәулелері арқылы.

Мономерді және катализаторды капсулалауды алғаш Р. С. Уайт ұсынды. Олар дициклопентадиен және Грубс катализаторын жеке дара капсулалап эпокси матрица негізіне бірқалыпты отырғызып, ендірді.

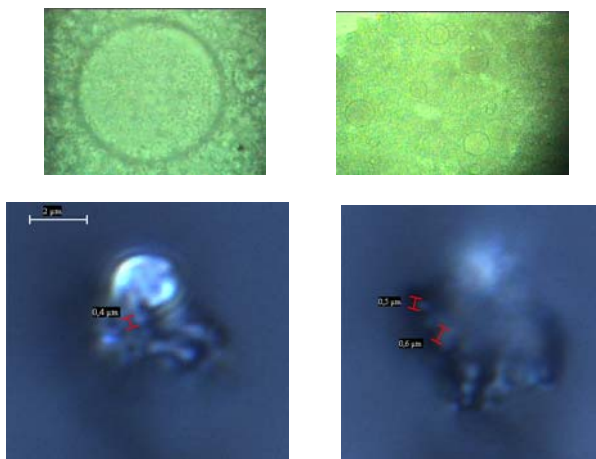
Материалдағы немесе материал жабындысындағы зақымдалу кезінде пайда болған жырық капсулаларды да жарады. Жарылған капсулалардағы мономер және катализатор өзара әрекеттесіп, полимеризация процесі жүреді. Нәтижесінде жырықтың орны жабылып, зақымдалған жер қайта қалпына келеді.



1-сурет – Р. С. Уайт және оның зерттеу тобымен жасалған

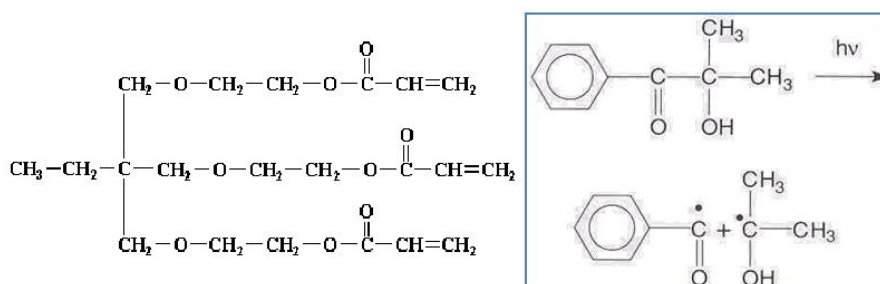
Қазақ–Британ техникалық университетінің ғылыми-зерттеу лабораториясында зерттеліп жатқан өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер де осы принциппен жасалады. Бұл қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер классификациясы бойынша автоматты емес түрге жатады, яғни ондағы процес сыртқы факторлар әсерімен (ультракүлгін сәулесі арқылы) жүзеге асады.

Мономер ретінде ТМПА қолданылып, катализатор орнына фотоинициатор Darocur®1173 (2-гидрокси-2 метил-1-фенил-пропан) қолданылды. Фотоинициатор (Darocur®1173) арқылы УК сәулесінің әсерімен қайта қалпына келу процесі жүреді.

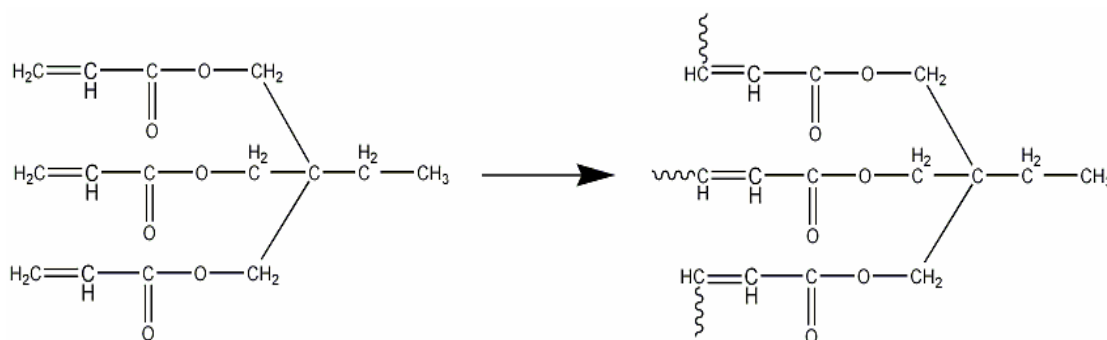


2-сурет – Электронды микроскоп арқылы түсірілген ТМПТА мономері бар микрокапсулалар

ТМПТА мономері және фотоинициаторы Darocur®1173 УК сәулелерінің әсерімен төмендегідей полимеризация процесі жүреді:



ТМПТА Darocur®1173



Акрилат негіздегі көп функционалды ТМПТА пен фотоинициатор (Darocur®1173) микрозақымдарды қайта қалпына келтіру әдістемелері оқылып, зерттелуде. ТМПТА көп функционалды және тізбекте молекулааралық байланыстары берік, механикалық ықпалдарға тұрақты.

Қазіргі заман ғалымдарын қызықтыратын осы көп функционалды, күрделі құрылымды полимерлер. Ендігі біздің мақсатымыз ТМПТА микрокапсула негізінде жасалатын қайта қалпына келуге қабілетті материалдарды интеллектуалды, яғни смарт полимерлердің қатарына қосып, өндіріске шығару.

ӘДЕБИЕТ

- [1] White S.R., Sottos N.R., Geubelle, Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites // Nature, 409, 794-797 (2001).
- [2] Purichaud A.A., Iskakov R.M., Kurbatov A., Akhmetov T.Z., Prikhodko O.Y., Razumovskaya I.V., Bazhenov S.L., Apel P.Y., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M. Auto-Repairment of Polyimide Film Coatings for Aerospace Applications Challenges & Perspectives // Intech (216-243) C:11 (2012).
- [3] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A., ea. // Eurasien Chem.-Techn. J. – 2004. – Vol. 6. – P. 45-50.

- [4] Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. // Eur. Chem.-Technol. J. – 2004. – Vol. 6, N 1. – P. 7-10.
- [5] Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. // Eur. Chem.-Technol. J. – 2004. – Vol. 6, N 1. – P. 11-16.

REFERENCES

- [1] White S.R., Sottos N.R., Geubelle, Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites. Nature. 409. 794-797 (2001).
- [2] Purichaud A.A., Iskakov R.M., Kurbatov A., Akhmetov T.Z., Prikhodko O.Y., Razumovskaya I.V., Bazhenov S.L., Apel P.Y., Voytekunas V.Yu., Abadie M.J.M. Auto-Repairment of Polyimide Film Coatings for Aerospace Applications Challenges & Perspectives, Intech (216-243) C:11 (2012).
- [3] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A. Eurasien Chem.-Techn. J. 2004. Vol. 6. P. 45-50.
- [4] Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. Eur. Chem.-Technol. J. 2004. Vol. 6, N 1. P. 7-10.
- [5] Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. Eur. Chem.-Technol. J. 2004. Vol. 6, N 1. P. 11-16.

ПЕРЕДОВЫЕ ВИДЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ: САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРЫ

Г. С. Тлеубаева, Р. М. Искаков, И. С. Тлеубаева, Б. М. Худайбергенов

Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: самозаживляющиеся полимеры, композитные материалы, микроинкапсуляция.

Аннотация. Стойкость, технологичность и другие характеристики металлических и полимерных материалов все чаще не удовлетворяют возрастающим нуждам разных отраслей производства при разработке новых моделей и технологий. Поэтому современная наука занимается разработкой новых интеллектуальных / смарт материалов на основе синтетических полимеров. Важная часть принадлежит созданию новых смарт материалов на синтетических и естественных связующих. В этой статье мы будем говорить о самых передовых материалах XXI века и о технологиях синтетических самозаживляющихся полимерных материалов.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 64 – 69

ELECTROCHEMICAL REFINING OF THALLIUM IN NEUTRAL MEDIUM

E. Z. Ussipbekova¹, G. A. Seilkhanova¹, F. Scholz²,
A. P. Kurbatov¹, A. Berezovskiy¹, B. S. Bakirov¹, M. K. Nauryzbaev¹

¹ Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;

² Institute of Biochemistry, University Greifswald, Germany

Keywords: thallium, thallium oxide, glassy carbon, graphite, electrode process, refining.

Abstract. On glassy carbon electrode held electrochemical refining thallium from model solutions containing metal ions of impurity: Pb, Cd, Fe, Cu. Based on the analysis of the results was offered a schematic diagram of the preparation of pure thallium. It is established that during the electrolysis, along with the metal deposition on the cathode on the anode formed of thallium oxide of thallium (III) with fewer impurities. We have investigated the electrochemical behavior of thallium oxide, obtained by chemical means, on a graphite electrode.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ТАЛЛИЯ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Е. Ж. Усипбекова¹, Г. А. Сейлханова¹, Ф. Шольц²,
А. П. Курбатов¹, А. В. Березовский¹, Б. С. Бакиров¹, М. К. Наурызбаев¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Институт Биохимии, университет Грейвсвальд, Германия

Ключевые слова: таллий, оксид таллия, стеклоуглерод, графит, электродный процесс, рафинирование.

Аннотация. На стеклоуглеродном электроде проведено электрохимическое рафинирование таллия из модельных растворов, содержащих ионы металлов-примесей: Pb, Cd, Fe, Cu. На основании анализа полученных результатов было предложена принципиальная схема получения чистого таллия. Установлено, что в ходе электролиза наряду с осаждением на катоде металлического таллия на аноде образуется оксид таллия(III) с меньшим количеством примесей. В работе исследовано электрохимическое поведение оксида таллия, полученного химическим путем, на графитовой электроде.

Введение. В связи с широким применением таллия в промышленности возникает экономическая необходимость разработки эффективного способа его получения с высокой степенью чистоты. Известно, что таллий используется в качестве катализатора, при получении специальных сплавов, оптических линз, ювелирных изделий, создании низких температур термометра. Соединения таллия используются также в качестве лекарственных средств против грызунов и инсектицидов [1-3].

Обобщенно-критический анализ литературы за последние 20 лет указывает на практическое отсутствие публикаций, посвященных электрохимическому поведению таллия, и это не случайно, учитывая токсичность данного металла и его соединений. Так, в работе [4] методом циклической вольтамперометрии были исследованы процессы осаждения таллия (I) на серебряном электроде. В качестве фонового электролита был выбран раствор 10 ммоль/л HClO₄ + 10 ммоль/л NaCl. Авторами работы [5, 6] проведены исследования электрохимического поведения таллия в растворе

0,25 М HCl на галлиевом и ртутном электродах. В работе [7] получены анодные поляризационные кривые на вращающемся гладком поликристаллическом таллиевом электроде в щелочных, сульфатных и ацетатных растворах с различными значениями ионной силы (0,01–1,2) и pH (0,5–13,8), содержащих добавки 0,1–10 мМ Tl_2SO_4 , в области перенапряжений до 0,15 В. Однако обзор литературы указывает на актуальность проведения исследований в области электрохимических методов получения таллия высокой чистоты.

Эксперимент

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,001М Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода была равна 1 см², в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Результаты и обсуждение

Для исследования катодных и анодных процессов был использован метод циклической вольтамперометрии. Циклические поляризационные кривые, полученные в сульфатном электролите с концентрацией 0,001 моль/л, при различных скоростях развертки свидетельствуют о протекании одного электродного процесса (рисунки, 1а и 1б). Как видно из рисунков, на поляризационной кривой в катодной области наблюдается волна при потенциале –0,86 В, соответствующая процессу восстановления таллия ($Tl^+ + 1e^- \rightarrow Tl^0$), далее происходит выделение водорода. При рассмотрении анодной части вольтамперной кривой наблюдается пик окисления при потенциале –0,67 В, относящийся к процессу $Tl^0 \rightarrow Tl^+$. Установлено, что повышение скорости развертки потенциала приводит к некоторому увеличению плотности тока как катодного, так и анодного процессов.

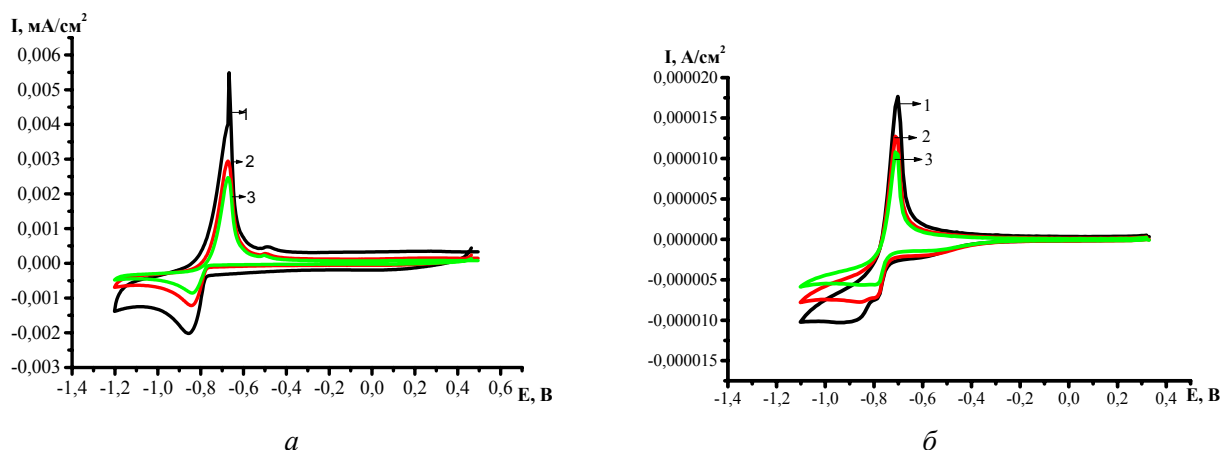
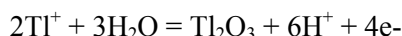


Рисунок 1 – Циклические поляризационные кривые Tl_2SO_4 ($C = 10^{-3}$ моль/л) на стеклоуглеродном электроде в отсутствии (а) и в присутствии (б) кислорода:
1 – 50 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 10 мВ/с, фон Na_2SO_4 , pH = 7

В катодной области, как видно из представленных кривых (рисунок 1б), наблюдается еще один пик, соответствующий потенциалу –0,4 В, который, соответствует восстановлению кислорода, содержащегося в таллиевом электролите. В отсутствие кислорода в катодной области, как видно из рисунка 1а, при потенциале –0,4 В катодный пик не обнаружен, что также доказывает соответствие данного пика процессу восстановления кислорода. Так как в промышленности трудно и, главным образом, экономически не выгодно создавать инертную среду, дальнейшие электрохимические исследования проводились в кислородсодержащих растворах.

Для проведения процесса электрохимического рафинирования таллия приготовлен модельный раствор следующего состава: 95% – Tl, 2,5% – Pb, 0,75% – Cu, 1,5% – Cd, 0,25% – Fe (данный состав соответствует черновому таллию). Проведен электролиз модельного раствора при разных

значениях рН (рН = 1, рН = 5 и рН = 11) в потенциостатическом режиме (-0,8В). В качестве фонового электролита использовали 0.5 М раствор сульфата натрия. При рН=5 и рН=11 наряду с выделением на катоде металлического таллия, на аноде образуется оксид таллия (III):



Концентрацию ионов металлов после электролиза анализировали методом атомно-эмиссионным спектроскопии. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание примесей в катодных и анодных осадках

Электродный процесс, рН	Содержание, %				
	Tl	Cd	Cu	Fe	Pb
До электролиза	97.5	1.5	0.75	0.25	2.5
Катод, рН = 1	98.4	1,04	0,55	0.01	0
Катод, рН = 5	98.7	0.90	0.30	0.10	0
Анод, рН = 5	99.6	0.03	0.07	0.30	0
Катод, рН = 11	98.5	0.03	0	1.47	0
Анод, рН = 11	99.5	0.26	0.04	0.25	0

Как видно из таблицы, при рН = 1 и рН = 5 на катоде вместе с таллием соосажаются металлы-примеси такие как, кадмий и медь. Содержание последних минимально в анодном осадке при рН = 5. Это, вероятно связано с более высоким значением рН гидратообразования этих примесей в отличие от таллия и железа. На катоде кадмий и медь выделяются в значительном количестве, ввиду близких электродных потенциалов с таллием. Как видно из таблицы, при более высоких значениях рН (рН = 11) содержание Cd и Cu меньше на аноде, чем в катодных осадках, содержание железа напротив более высокое на катоде, чем в анодном осадке – оксиде таллия.

На основании анализа полученных результатов предложена принципиальная схема получения чистого таллия, представленная на рисунке 2.

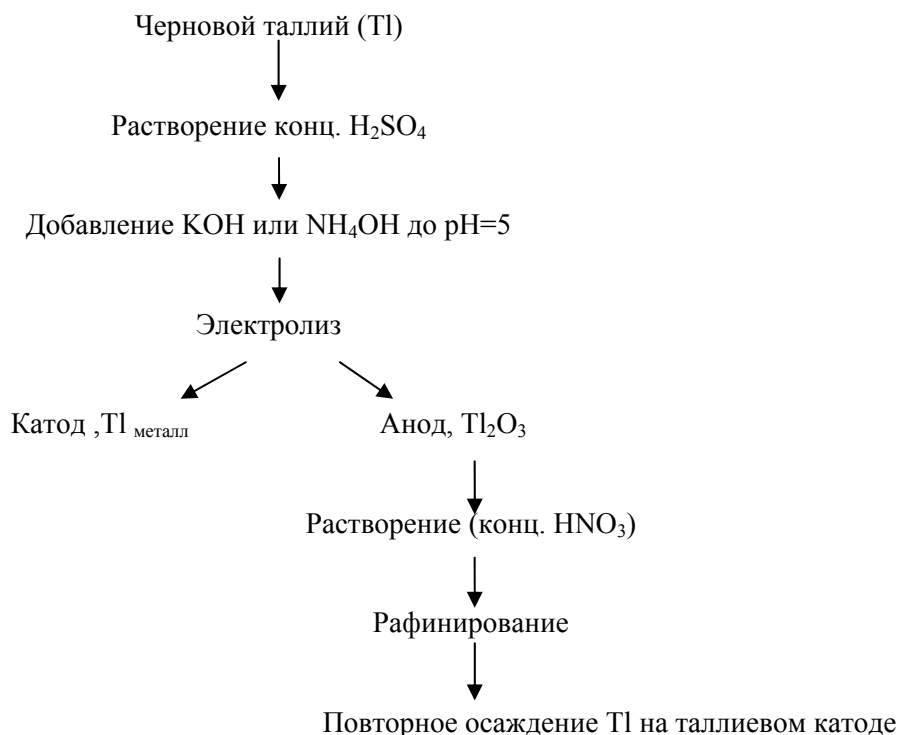


Рисунок 2 – Принципиальная схема получения чистого таллия

При растворении черного таллия в серной кислоте свинец осаждается в виде $PbSO_4$, остальные металлы-примеси остаются в растворе. После проведения электролиза на аноде образуется Tl_2O_3 . Образование оксида таллия можно использовать для селективного электроосаждения таллия, при этом можно избавиться от таких примесей, как Cd и Cu , которые остаются в растворе и частично осаждаются на катоде. Единственный металл, который предположительно может встроиться в структуру оксида таллия на аноде – железо, ввиду его близкого значения рН гидратообразования. На завершающем этапе, растворив оксид таллия в азотной кислоте, проводим повторный электролиз при рН = 2. При этом происходит осаждение металлического таллия на катоде с высокой степенью чистоты.

Для того чтобы получить из оксида таллия(III) чистый металлический таллий необходима информация об его электрохимическом поведении. С этой целью в работе был получен оксид таллия(III) химическим путем из нитрата таллия по схеме, представленной на рисунке 3. Согласно схеме нитрат таллия (I) был растворен в концентрированной азотной кислоте. В полученный раствор добавлен раствор концентрированной соляной кислоты и выдержан при температуре 80–90°C до обесцвечивания раствора в течение двух часов. Добавлением аммиака до рН 8 был осажден гидрат оксида таллия, полученный раствор с осадком выдержан при 90°C в течение трех часов. После промывки осадка горячей дистиллированной водой до полного отсутствия Cl^- иона, осадок отфильтрован. Фильтраты проанализированы на содержание таллия. Осадок дегидратирован в муфельной печи при 170°C до постоянного веса. Продолжительность процесса составила 40 часов.

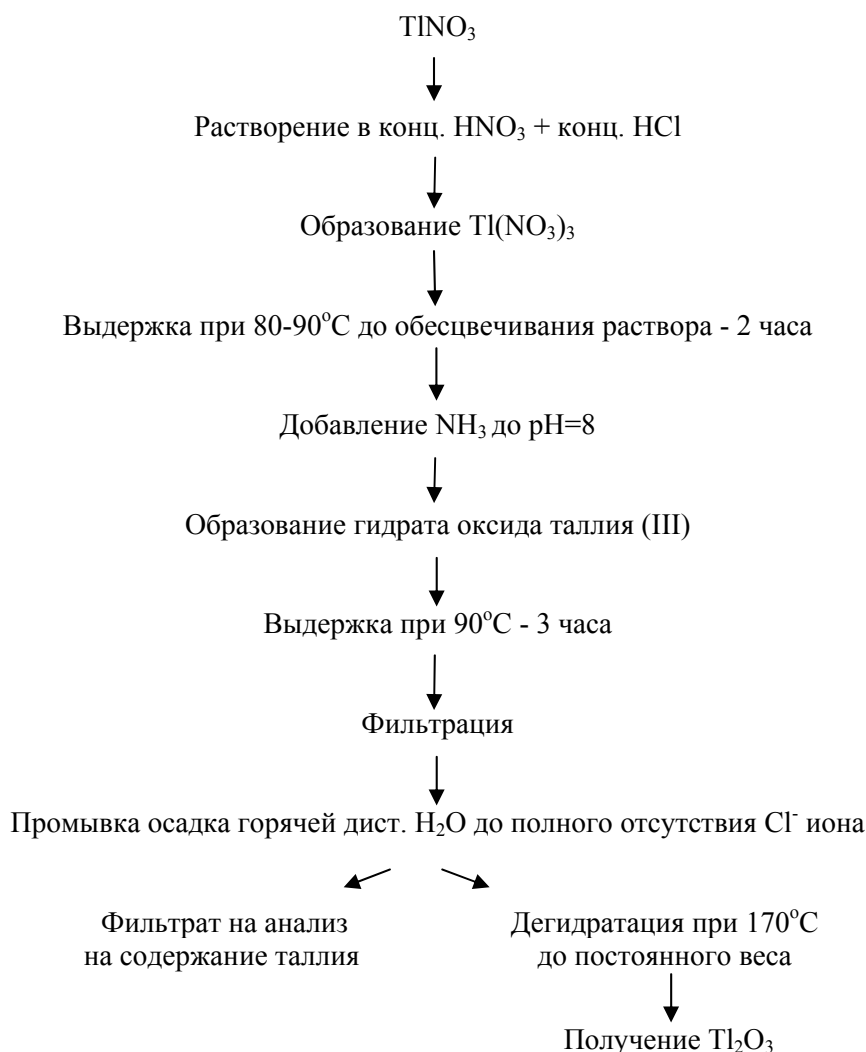


Рисунок 3 – Схема получения оксида таллия(III) химическим путем

Полученный осадок оксида таллия(III) был иммобилизован на графитовый электрод. В качестве вспомогательного электрода использован стеклоглеродный электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Электрохимические измерения также были проведены на потенциостате – гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления. Циклические поляризационные кривые получены при скорости развертки 50 мВ/с. В качестве фоновых электролитов использованы 1М гидроксид натрия и 1М серная кислота.

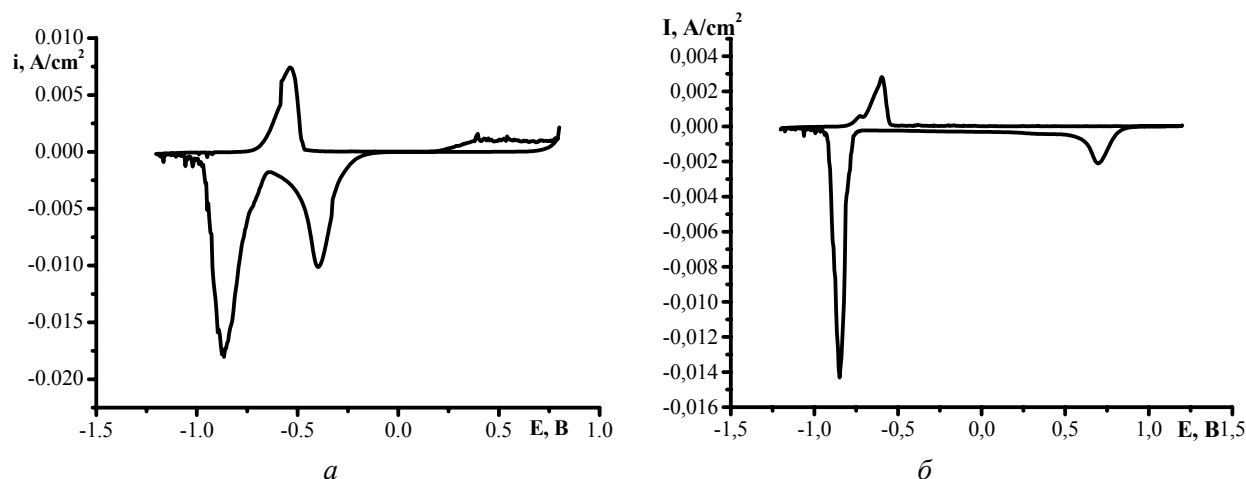
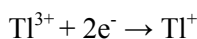
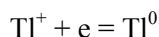


Рисунок 3 – Циклические поляризационные кривые оксида таллия на графитовом электроде, фон NaOH (а) и H₂SO₄ (б), pH = 7

Полученные циклические поляризационные кривые разряда-ионизации таллия в растворе 1М NaOH свидетельствуют о протекании нескольких электродных процессов (рисунок 4). На вольтамперограммах наблюдаются две волны. В области потенциалов $-(0,35-0,4)$ В (отн. нас. х.с.э.) наблюдается первая волна, которая может быть отнесена к процессу образования одновалентного таллия:



Вторая волна выражена в области потенциалов $-(0,85-0,9)$ В, которая соответствует протеканию одноэлектронного процесса с образованием одновалентного таллия:



При рассмотрении анодной части вольтамперной кривой отчетливо виден пик окисления при $-0,5$ В, относящийся к процессу $\text{Tl}^0 \rightarrow \text{Tl}^+$. Вторая стадия окисления таллия наблюдается в виде слабо выраженной волны в области $0,5$ В.

В кислой среде, как видно из рисунка 3б, на поляризационной кривой также в катодной области наблюдается две волны при потенциале $0,6$ В ($\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Tl}^+$) и при потенциале $-0,85$ В, соответствующая процессу восстановления таллия ($\text{Tl}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Tl}^0$), дальше происходит выделение водорода. В катодной области наличие первого пика при положительном значении потенциала, вероятно, объясняется тем, что процесс образования одновалентного таллия в кислой среде происходит быстрее, чем в щелочном растворе. На обратном ходе поляризационной кривой наблюдается анодный пик при потенциале $-0,6$ В ($-0,4$ В), который соответствует растворению осажденного таллия.

Таким образом, проведены электрохимические исследования процесса рафинирования таллия из модельных растворов при различных значениях pH. Установлено, что при электролизе наряду с образованием на стеклоглеродном катоде металлического таллия образуется и оксид таллия(III) на платиновом аноде. На основании анализа полученных результатов предложена принципиальная схема получения чистого таллия. Проведены исследования электрохимического поведения оксида таллия, полученного химическим путем, на графитовой электроде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия (III) в форме комплексоната // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, № 11. – С. 1187-1192.
- [2] Lina Zou, Yufeng Zhang, Haili Qin, Baoxian Yea. Simultaneous Determination of Thallium and Lead on a Chemically Modified Electrode with Langmuir – Blodgett Film of a p-tert-Butylcalix[4]arene Derivative // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21, N 23. – P. 2563-2568.
- [3] Somayye Cheraghi, Mohammad Ali Taher, Hamid Fazelirad. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether // An International Journal on Analytical Micro- and Nanochemistry. Microchim Acta. – 2013. – P. 1157-1163. – DOI: 10.1007/s00604-013-1038-z.
- [4] Wang Chun Ming and Zhu Li. Investigations of thallium (I) underpotential deposition on the silver rotating disk electrode and its analytical application // Chemical Research in Chinese Universities. – 2001. – Vol. 17, N 1. – P. 102-107. – ID 1005-9040 (2001)-01-102-06
- [5] Левицкая С.А., Алдамжарова С.Х., Зебрева А.И. // Электрохимическое поведение таллия на ртутном и галлиевом электродах. Известия АН КазССР. Серия химическая. – 1983. – № 36. – С. 26-287.
- [6] Kozina S.A. Stripping voltammetry of thallium at a film mercury electrode // Journal of Analytical Chemistry. – 2003. – Is 58, N 10. – P. 1067-1071. – DOI: 1061-9348/03/5810-0954.
- [7] Васильев С.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Влияние состава раствора на кинетику активного растворения таллия // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 2. – С.181-187.

REFERENCES

- [1] Haritonov S.V., Zarembo V.I. Ionselectivnyi elektrod dlya opredeleniya tallyia (III) v forme kompleksonata. Jurnal Analiticheskoi khimiyi. **2005**. Vol. 60, N 11. P. 1187-1192 (In Russian).
- [2] Lina Zou, Yufeng Zhang, Haili Qin, Baoxian Yea. Simultaneous Determination of Thallium and Lead on a Chemically Modified Electrode with Langmuir – Blodgett Film of a p-tert-Butylcalix[4]arene Derivative. Electroanalysis. **2009**. Vol. 21, N 23. P. 2563-2568.
- [3] Somayye Cheraghi, Mohammad Ali Taher, Hamid Fazelirad. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether. An International Journal on Analytical Micro- and Nanochemistry. Microchim Acta. **2013**. P. 1157-1163. DOI: 10.1007/s00604-013-1038-z.
- [4] Wang Chun Ming and Zhu Li. Investigations of thallium (I) underpotential deposition on the silver rotating disk electrode and its analytical application. Chemical Research in Chinese Universities. **2001**. Vol. 17, N 1. P 102-107. ID 1005-9040 (2001)-01-102-06
- [5] Levitskaya S.A., Aldamjarova S.H., Zebreva A.I. Electrochimicheskoe povedenie taliiana rtutnom i gallievom elektrodax. Izvestia AN KAZSSR. Seria khimicheskaya. **1983**. N 36. P. 26-287 (In Russian).
- [6] Kozina S.A. Stripping voltammetry of thallium at a film mercury electrode // Journal of Analytical Chemistry. **2003**. Is 58, N 10. P. 1067-1071. DOI: 1061-9348/03/5810-0954.
- [7] Vasilev S. Iu., Tsirlina G.A., Petryi O.A. Vlianiya sostava rastvora na kinetiku aktivnogo rastvoreniya talliya. Electrokhimiya. **1995**. Is 31, N 2. P. 181-187 (In Russian).

БЕЙТАРАП ОРТАДА ТАЛЛИЙДІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ РАФИНИРЛЕУ

Е. Ж. Үсіпбекова¹, Г. А. Сейлханова¹, Ф. Шольц²,
А. П. Курбатов¹, А. В. Березовский¹, Б. С. Бакиров¹, М. К. Наурызбаев¹

¹ Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан:

²Биохимия институты, Грейвсвальд университеті, Германия

Тірек сөздер: таллий, таллий оксиді, шыныкөміртек, графит, электродты үрдіс, рафинирлеу.

Аннотация. Шыныкөміртек электродында құрамында металл иондары-қоспалар: Pb, Cd, Fe, Cu бар моделді ерітіндіден таллийді электрохимиялық рафинирлеу жүргізілді. Алынған нәтижелерді талдау негізінде таза таллий алудың принципіалды сызбасы ұсынылды. Нәтижелер электролиз кезінде катодта металдық таллий түзілуімен қатар, анодта қоспалар мөлшері аз үшвалентті таллий оксиді түзілетінін көрсетті. Жұмыста химиялық жолмен алынған таллий оксидінің электрохимиялық күйі графит электродында зерттелінді.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 70 – 75

**INVESTIGATION OF SOLID PHASE SORBENTS
THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS METHOD**

**M. Zh. Mambetova, Sh. E. Gabdrasheva, A. Dzhubanshkalieva,
G. Esen, M. I. Tulepov, S. B. Lyubchik, Z. A. Mansurov**

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: tulepov@rambler.ru

Key words: solid phase sorbents, thermogravimetric analysis method nanostructured carbon adsorbents; intercalation of the carbon matrix; adsorption.

Abstract. By thermogravimetry found that as the flow of the co-thermolysis of implementing a number of parallel-sequential processes with the formation of unstable intermediate products: there is a direct their transition to the solid state; systematic decrease in weight of the solid residue; change in the yield of gas and vapor phase; appearance, rise and disappearance of the liquid phase. At all stages of the process, these phases interact with each other and each of them is involved in polycondensation processes leading to the formation of new liquid, solid and gaseous phases undergoing transformation at later stages of the co-thermolysis.

УДК 544.46:665.75:662.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ СОРБЕНТОВ
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА**

**М. Ж. Мамбетова, Ш. Е. Габдрашева, А. Джубаншкалиева,
Г. Есен, М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: твердофазные сорбенты, термогравиметрический метод анализа углеродные наноструктурированные сорбенты, интеркалирование углеродной матрицы, адсорбция.

Аннотация. Методом термогравиметрии установлено, что по мере протекания со-термолиза реализуется ряд параллельно-последовательных процессов с образованием промежуточных неустойчивых продуктов: происходит прямой их переход в твердое состояние; систематическое уменьшение массы твердого остатка; изменение выхода газовой и парогазовой фазы; возникновение, нарастание и исчезновение жидкой фазы. На всех стадиях процесса эти фазы взаимодействуют между собой и каждая из них вовлекается в поликонденсационные процессы, приводящие к образованию новых жидких, твердых и газовых фаз, претерпевающих превращения на последующих стадиях со-термолиза.

Крупномасштабное использование углеродных сорбентов в целях охраны окружающей среды (очистка стоков, газовых выбросов, загрязненных почв) требует расширения производства пористых углеродных материалов (ПУМ) из дешевых видов органического сырья: ископаемых твердых топлив, различных природных и техногенных органических отходов. На основе сложившихся теоретических представлений о механизме формирования структуры ПУМ при пиролизе твердого и газообразного органического сырья и активации углеродных материалов разрабатываются эффективные методы получения углеродных сорбентов с требуемым комплексом свойств. В частности, высокоскоростные методы пиролиза и активации в аппаратах кипящего слоя

позволяют получать из доступного сырья дешевые углеродные сорбенты, которые с успехом можно применять в процессах очистки стоков и газовых выбросов вместо дорогостоящих сорбентов, получаемых из более дефицитного сырья (антрациты, целлюлоза, пеки) [1-3].

Экспериментальная часть

Термогравиметрические исследования выполнены при следующих условиях эксперимента: навеска образца – $(0,3 \pm 0,03 \text{ г})$; измельчение аналитическое; керамический тигель с крышкой высотой 15 мм диаметром 5 мм. Обработка дериватограмм включала анализ термограмм. Потерю массы образца при заданной температуре определяли согласно кривой термогравиметрии. Скорость потери массы определяли согласно кривой дифференциальной термогравиметрии, температуры максимумов эндо- или экзо-эффектов – по кривой дифференциальной термогравиметрии адсорбции, в соответствии со стандартными процедурами. Регистрируемые прибором кривые потери массы (ТГ-кривые) и скорости потери массы (ДТГ-кривые) пересчитывали на 1 г исходного образца и выражали их как температурные зависимости, характер которых иллюстрируется приведенными термограммами. На основании ДТГ-кривых определяли температуры ($T_{\text{макс}}$), соответствующие максимальным скоростям потери массы. В данной работе потеря массы тождественна выходу летучих продуктов, а скорость потери массы эквивалентна скорости выделения летучих продуктов при нагревании. Термогравиметрический анализ был выполнен для образцов исходного сырья: подсолнечной шелухи (ПШ), рисовой шелухи (РШ), абрикосовых косточек (АК) и каменноугольного угля.

Результаты и их обсуждение

За динамикой влияния параметров процесса, таких как температура и состав образцов, на ход процесса термолитиза следили по динамике конверсии отдельных структурных фрагментов исходного сырья. Были проведены следующие этапы исследования: 1) Провели анализ термодеструкции индивидуальных компонентов смесей; 2) С использованием программы SCIENTIST[®]3.0 MicroMath[®] провели деконволюцию полученных дериватограмм; 3) На основании проведенной деконволюции в согласии с известными литературными представлениями о термолитизе подобных классов исходных углеродсодержащих компонентов определили состав отдельных структурных фрагментов для исходных видов сырья; 4) Провели соотнесение отдельных пиков и температурных областей их появления к термолитизу выделенных отдельных структурных фрагментов; 5) Провели количественный анализ термодеструкции этих фрагментов – рассчитали скорости потери массы и общую потерю массы для каждого фрагмента и определили температуру максимумов появления пика для каждого такого структурного фрагмента. В результате получили матрицу данных для каждого типа используемых в работе источников сырья, с четко определенной информацией: в каком температурном диапазоне, какой структурный фрагмент биомассы или угля разлагается, и, количественно, насколько глубоко протекает его деструкция при данной температуре и скорости нагрева.

Известно, что при анализе структуры сложных по своему составу материалов на основании данных, например спектроскопии, наличие большого числа широких сильно перекрывающихся полос в спектрах вызывает необходимость применения методов разделения спектрального профиля на индивидуальные полосы (далее, полученные спектральные характеристики используются для построения и воспроизведения структурных моделей исходных материалов). При этом отмечается, что при корректном применении деконволюция первичных спектров может быть намного информативнее для анализа структуры сложных по своему составу материалов, чем, например, спектроскопия отдельных структурных составляющих исходного материала [4].

В работе для анализа полученных данных первичных дериватограмм пользовались компьютерной программой SCIENTIST[®]3.0 MicroMath[®], которая позволяет разделить и подобрать необходимое количество пиков разложения в мультиплете и оптимизировать их параметры (интенсивность разложения, полуширину, положение $T_{\text{макс}}$) до тех пор, пока среднеквадратичное отклонение «подобранной» и реальной кривых не будет минимальным в каждой точке. В результате, полученная модель конверсии представляет собой набор N элементарных пиков, каждый из которых

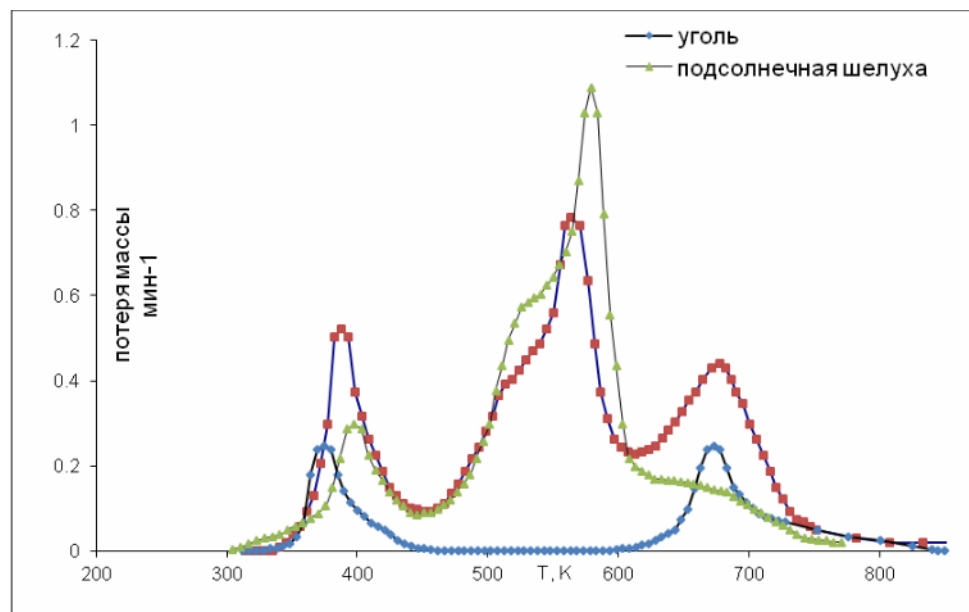


Рисунок 1 – Спектральная функция совместного разложения смеси угля и шелухи подсолнечника

характеризуется четырьмя параметрами: положением максимума, интенсивностью, шириной и долей Лоренцева контура (формой полосы). Суперпозицией N элементарных полос является спектральная функция, которая аппроксимирует экспериментальную кривую (рисунок 1).

В работе была использована единая система видоизменения модификации и комбинирования базовых функций пиков для получения наиболее универсальных феноменологических моделей аналитических сигналов. Общее число четырехпараметрических моделей может составлять около тысячи. В данной работе был применен апробированный способ дискриминации моделей, из системы моделей, и построение моделей наиболее пригодных для описания группы аналитических пиков термогравиметрических данных (для пиков термогравиметрии (ТГ) и дериватограмм (ДТГ)). Для решения этой задачи принимали в рассмотрение детальные характеристики свойств пика как для целей предварительного исследования диапазона вариации формы той или иной группы аналитических пиков, так и при априорной оценке значений параметров модели при аппроксимации конкретного экспериментального сигнала.

На предварительном этапе сравнивали способы характеристики групп экспериментальных сигналов – в данной работе использовали определенные параметры серий аналитических сигналов: скорость потери массы, потеря массы, $T_{\text{макс}}$ термодеструкции, скорость подъема температур, температурные области термолитиза. Для оценки параметров сигналов использовали первичную обработку сигнала (сглаживание, учет базовой линии) и, далее оценивали параметры сигнала с помощью программы «Scientist» в соответствии с процедурой, описанной выше.

Для каждой серии сигналов были найдены диапазоны варьирования, среднее значение параметров и соответствующие им стандартные отклонения. На основании диапазона варьирования параметров была выбрана группа феноменологических моделей, которые позволяют наиболее оптимально описывать диапазон варьирования экспериментальных пиков. Далее проводилась аппроксимация отдельных пиков в серии, по результатам которой делался окончательный вывод о наиболее адекватных моделях для данной группы пиков.

Таким образом, на данном этапе работы был применен разработанный и опробованный ранее Португальскими партнерами метод анализа данных термогравиметрии, основанный на динамике конверсии отдельных структурных фрагментов использованных индивидуальных компонентов, так называемый *online мониторинг* конверсии структурных составляющих (ряда псевдо-макро-фрагментов органической массы различных типов углеродсодержащего сырья).

Примеры деконволюции термограмм с использованием программы SCIENTIST[®] 3.0 MicroMath[®] для каменноугольного сырья и сырья растительного происхождения приведены на рисунке 2 для шелухи подсолнечника и на рисунке 3 для угля.

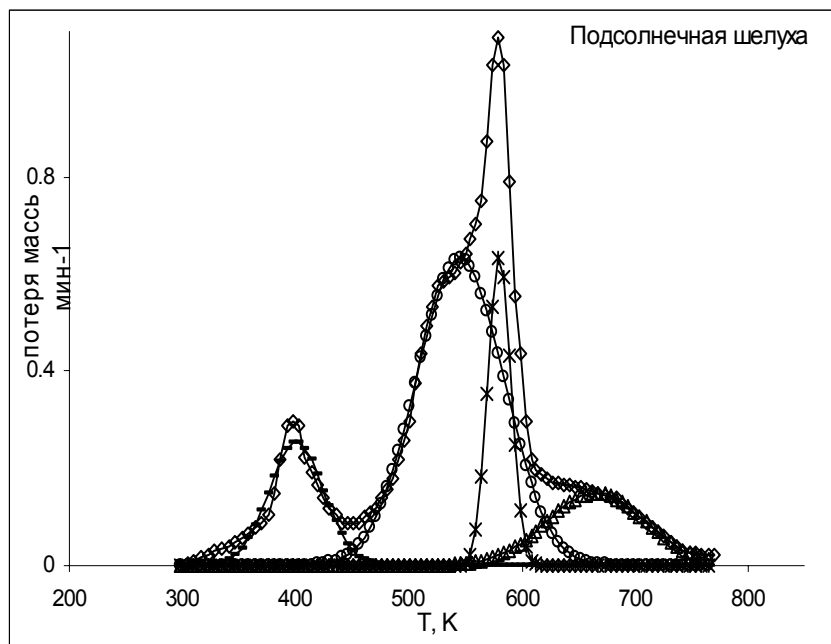


Рисунок 2 – Дифференциальная термогравиметрическая кривая изменения массы подсолнечной шелухи

По результатам ТГ–ДТГ анализа для термолиза ПШ проявляются два пика основного разложения биомассы. Несмотря на некоторое перекрытие пиков, с помощью предложенного подхода их можно разделить и охарактеризовать.

Органическая масса твердых органических материалов угля представляет собой термодинамически не стабильные образования, которые претерпевают глубокие превращения при нагревании. Перенос закономерностей превращения высокомолекулярных соединений на поведение органической составляющей РШ и ПШ при нагревании недостаточно правомерно из-за сложности строения этой органической массы и многообразия взаимодействий, протекающих при ее переработке.

При нагревании до 350 К выделяются физически связанная влага и адсорбированные газы (диоксид углерода, метан, компоненты воздуха), далее происходит выделение связанной воды в структуре угля (пик с $T_{\text{макс}}$ при 355 К).

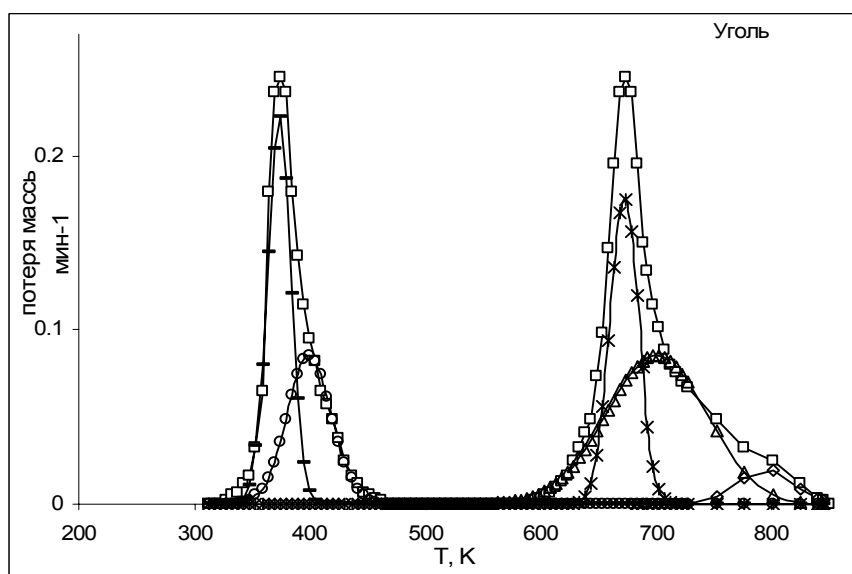


Рисунок 3 – Дифференциальная термогравиметрическая кривая изменения массы угля

Термодеструкцию органической массы угля можно условно разделить на деструкцию отдельных структурных фрагментов органической массы угля: ОМ1 – представлен пиком средней интенсивности с $T_{\text{макс}}$ при 400 К), ОМ2 – представлен достаточно интенсивным пиком с $T_{\text{макс}}$ при 425 К, ОМ3 – интенсивный пик с $T_{\text{макс}}$ при 670 К. В целом, термические превращения ОМУ начинаются при температурах около 625 К с выделения некоторого количества воды и диоксида углерода, образующихся при расщепление химических связей на концевых участках макромолекул угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы еще не происходит. При температурах выше 650 К начинается основное разложение органической массы угля. Макромолекулы расщепляются с образованием коротко живущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящие при этом в стабильные системы. Глубокое разложение органической массы, выделение жидких в обычных условиях продуктов (смола) завершается при температуре около 800 К.

С помощью программы «Scientist» полученные термогравиметрические кривые были разложены на отдельные пики и проанализированы. После деконволюции проявляются три пика основного разложения биомассы, которые однозначно относятся к разложению гемицеллюлозы, целлюлозы, и лигнина в составе подсолнечной шелухи, протекающие соответственно в температурных интервалах 290-420, 420-600 и 620-700 К. И таким образом, при анализе ДТГ подсолнечной шелухи выделяются четыре области:

- 1) при 330-470 К с максимумом ~ 400 К – область потери влаги %;
- 2) при 430-670 К с максимумом ~ 550 К – процесс распада гемицеллюлозы;
- 3) при 550-620 К с максимумом ~ 580 К – стадия деструкции целлюлозы;
- 4) при 555-770 К с максимумом ~ 670 К – термодеструкция лигнина.

Полученные данные для термоллиза шелухи подсолнечника находятся в полном соответствии с устоявшимися представлениям о термоллизе биомассы широко известны из литературы. Во время пиролиза биомассы взаимодействия компонентов не установлено, компоненты биомассы ведут себя независимо друг от друга.

На основании проведенного анализа были определены температурные области проведения процесса карбонизации для выбранных источников сырья. Получены карбонизаты и проведен анализ их выхода и структуры. Результаты исследования представлены в таблице, соответственно, для карбонизатов рисовой шелухи.

Выход продукта при карбонизации АК и РШ в зависимости от температуры карбонизации

Образец	Абрикосовой косточки					
Температура карбонизации, °С	300	350	400	450	500	550
Потеря массы Δm , % масс.	30,1	40,4	44,9	53,1	65,6	67,9
Образец	Абрикосовой косточки					
Температура карбонизации, °С	600	650	700	750	800	850
Потеря массы Δm , % масс.	70,3	72,9	75,0	75,3	75,5	75,6
Образец	Рисовая шелуха					
Температура карбонизации, °С	300	350	400	450	500	550
Потеря массы Δm , % масс.	20,1	22,3	26,4	30,7	35,4	40,7
Образец	Рисовая шелуха					
Температура карбонизации, °С	600	650	700	750	800	850
Потеря массы Δm , % масс.	45,8	51,6	55,2	56,4	56,8	57,1

Таким образом, по мере протекания со-термоллиза реализуется ряд параллельно-последовательный процессов с образованием промежуточных неустойчивых продуктов: происходит прямой их переход в твердое состояние; систематическое уменьшение массы твердого остатка; изменение выхода газовой и парогазовой фазы; возникновение, нарастание и исчезновение жидкой фазы.

На всех стадиях процесса эти фазы взаимодействуют между собой и каждая из них вовлекается в поликонденсационные процессы, приводящие к образованию новых жидких, твердых и газовых фаз, претерпевающих превращения на последующих стадиях со-термолиза.

Характер разрушения химических связей при термическом разложении в большей мере зависит от скорости нагревания. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания термодеструкция компонентов ускоряется, но отстает от темпа повышения температуры поэтому сдвигается в область более высоких температур. При перегреве сырья одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер. При этом, естественно, образуются более крупные осколки молекул, из которых формируются тяжелые фракции жидкой фазы смол, главным образом асфальтены, обогащенные кислород- и азотсодержащими компонентами. Наибольшее количество ненасыщенных и нестабильных продуктов разложения образуется в диапазоне 350–500°C. При этом для органических отходов, органическая масса которых содержит наибольшее число менее прочных химических связей, максимум интенсивности образования нестабильных продуктов смещен в зону низких температур. По мере увеличения степени ароматичности этот максимум смещается в область более высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бурханов Б.Ж., Жолбаева Г.А. Ликвидация нефтяных разливов с помощью растительных отходов // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: тез. докл. науч.-техн. конф. – М.: Наука, 2004. – С. 411-417.
- [2] Кинле Х., Базер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 215 с.
- [3] Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 513 с.
- [4] Беляева Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С. 755-761.

REFERENCES

- [1] Burkhanov B.Zh., Zholbaeva G.A. *Nauchno-tehnologicheskoe razvitie neftegazovogo kompleksa: nauch.-techn. konf.*, M.: Nauka, 2004, 411-417 (in Russ.).
- [2] Kinle X., Bazer E. *Chimiya*, 1984, 215 (in Russ.).
- [3] Fenelonov V.B. *Novosibirsk: IK SO RAN*, 1995, 513 (in Russ.).
- [4] Belyaeva E.Y., Belyaeva L.E. *Chimiya v interesah ustoychivogo razvitiya*, 2000, 8, 755-761 (in Russ.).

ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ СОРБЕНТТЕРДІ ТАЛДАУДЫҢ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

**М. Ж. Мамбетова, Ш. Е. Габдрашева, А. Джубаншкалиева,
Г. Есен, М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, З. А. Мансуров**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қатты фазалы сорбенттері, термогравиметрия көміртекті нанокұрылымды, көміртекті матрицаны интеркалирлеу, адсорбция.

Аннотация. Со-термолиздің ағын мөлшері бойынша аралық тұрақты емес өнімдердің түзілуімен параллельді-тізбекті процестер орындалатыны термогравиметрия әдісімен белгіленді: олардың тікелей қатты күйге ауысуы жүреді; қатты қалдық массаларының жүйелік кішірейтілуі; газды және парогазды фазалар шығуының өзгеруі; сұйық фазалардың пайда болуы, өсуі және жойылуы. Процестің барлық кезеңдерінде бұл фазалар өзара әрекеттеседі және олардың әрқайсысы жаңа сұйық, қатты және газды фазалардың пайда болуына алып келетін, со-термолиздің соңғы кезең айналымына ұшырайтын поликонденсациялық процестерге енеді.

Поступила 15.09.2014г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 76 – 81

RESEARCH OF FORMATION CARBON MICRO- AND NANOCLUSTERS OF SORBENTS

M. Z. Mambetova, Sh. E. Gabrasheva, A. Dzhubanshkaliev, G. Esen,
M. I. Tulepov, S. B. Lyubchik, K. K. Kudaybergenov, Z. A. Mansurov

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Key words: nanostructured carbon adsorbents; intercalation of the carbon matrix; water purification from heavy metals, carbon matrix, adsorption.

Abstract. From the given scanning electronic microscope and optical microscopic pictures the carbonization process course allowing to receive sharp change of structure of sorbents with high porosity in comparison with initial samples is established. Mass spectrometry data showed that carbonizate can evaporate from the surface under laser influences in the form of atoms of carbon and stick together in carbon clusters which have the big section of affinity to an electron.

УДК 544.46:665.75:662.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО- И НАНОКЛАСТЕРОВ СОРБЕНТОВ

М. З. Мамбетова, Ш. Е. Габдрашева, А. Джубаншкалиева, Г. Есен,
М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, К. К. Кудайбергенов, З. А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углеродные наноструктурированные сорбенты, интеркалирование углеродной матрицы, очистка воды от тяжелых металлов, углеродная матрица, адсорбция.

Аннотация. Из данных сканирующего электронного микроскопа и оптических микроскопических снимков установлено протекание процесса карбонизации, позволяющее получить резкое изменение структуры сорбентов с высокой пористостью по сравнению с первоначальными образцами. Данные масспектрометрии показали, что карбонизаты могут испаряться с поверхности под лазерным воздействием в виде атомов углерода и склеиваться в углеродные кластеры, которые имеют большое сечение сродства к электрону.

Углеродные сорбенты применяют в различных технологических процессах обезвреживания газовых и сточных выбросов, в медицине, хроматографии. Пути их использования в современной промышленности рассмотрены, например, в монографии [1].

Для различных областей применения требуются углеродные сорбенты со специфическим комплексом свойств: определенной пористой структурой, специфическим составом поверхностных функциональных групп требуемой формы, прочностью, степенью чистоты.

Пористые углеродные материалы вначале получали преимущественно термической обработкой древесины, затем – каменного угля. Сейчас их производят почти из всех видов углеродсодержащего сырья: древесины и целлюлозы, каменных и бурых углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пеков, синтетических полимерных материалов, жидких и газообразных углеводородов, различных органических отходов.

Мы задались целью создания принципиально нового высокоэффективного сорбента с изучением углеродной микроструктуры сорбентов, что позволило бы создать сорбенты с высокой удерживающей способностью нефтепродуктов с отсутствием ее десорбции и высокими эксплуатационными характеристиками.

Экспериментальная часть

Объектами исследования рисовая шелуха (РШ), полученная молотьюбой Казахстанского риса, выращенного в Кызыл-ординской области. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях. Модифицирование образцов проводили в реакторе в среде азота при температуре 300–800 °С. Газообразный азот подавался со скоростью 100 см³/мин. Температура печи была увеличена линейно от комнатной температуры до заданной температуры пиролиза более чем за 1 ч и далее держалась в заданной температуре 1–5 ч. Время выдержки определялось как время пиролиза.

Также нами был проведен со-термолиз растительных углеродных материалов и аренов каменноугольного происхождения, последние были получены в условиях выделения углерода в смеси углей в присутствии пропан бутанового газа при температурах 500-700 °С, далее сорбенты подвергались щелочной активации.

Структуру сорбентов исследовали методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной ионизацией на приборе Reflex IV. Исходный твердотельный образец помещался в один из растворителей (толуол, спирт или вода). После выдерживания некоторого времени в растворителе на анализ забирался отстоявшийся раствор. Раствор исследуемого вещества подсушивается до полного удаления растворителя. Затем этот образец вносится в высоковакуумную камеру и облучается коротким импульсом лазера. При облучении плотность мощности и длительность импульса лазера порядка 0.3–3 МВт/см² и 4 нсек, соответственно.

Величину удельной поверхности (S , м²/г) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Micromeritics ASAP 2010. Конструкция анализатора позволяет тщательно дегазировать образцы перед анализом (при температуре 240 °С и давлении 10⁻³ Ра, не менее 24 ч) и, кроме общей удельной площади поверхности (на основании изотермы БЭТ) и общей пористости, определять также распределение пор по размерам. Наличие макропор выявляли с помощью оптического цифрового микроскопа Leica DM 6000 M с двумя режимами освещения – «на просвет» и «на отражение».

Результаты и их обсуждение

Нами был проведен со-термолиз рисовой шелухи и аренов каменноугольного происхождения в присутствии пропан бутанового газа.

На рисунке 1 представлены снимки сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) рисовой шелухи до термообработки. Как видно из рисунков, образцы в исходной форме очень плотные и не содержат пор на своей поверхности.

Также можно увидеть белые частицы оксида кремния с разными формами на поверхности матрицы рисовой шелухи. В этом случае, матрицы состоят в основном из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. В ходе карбонизации происходит изменение структуры шелухи. На рисунке 2 (а, б) видны поры и выпуклости на поверхности частиц рисовой шелухи, образовавшиеся в результате термообработки, ранее замкнутые, не сообщавшиеся с поровым пространством. Это можно объяснить тем, что повышение температуры вызывает термическое разложение органических веществ в рисовой шелухе и, следовательно, количество пор и выпуклостей увеличивается.

Макропоры и переходные поры играют, как правило, роль транспортирующих каналов, адсорбционная способность активированных углей определяется микропористой структурой. Растворенные органические вещества, имеющие размер частиц менее 0,001 мкм, заполняют объем макропор сорбента, полная емкость которых соответствует поглощающей способности сорбента.

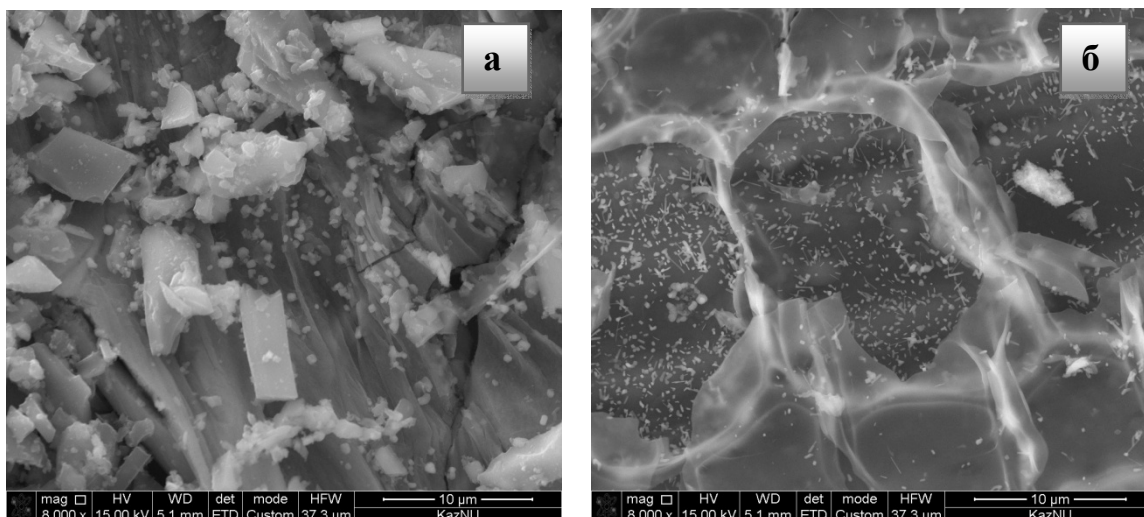


Рисунок 1 – СЭМ снимки рисовой шелухи до карбонизации

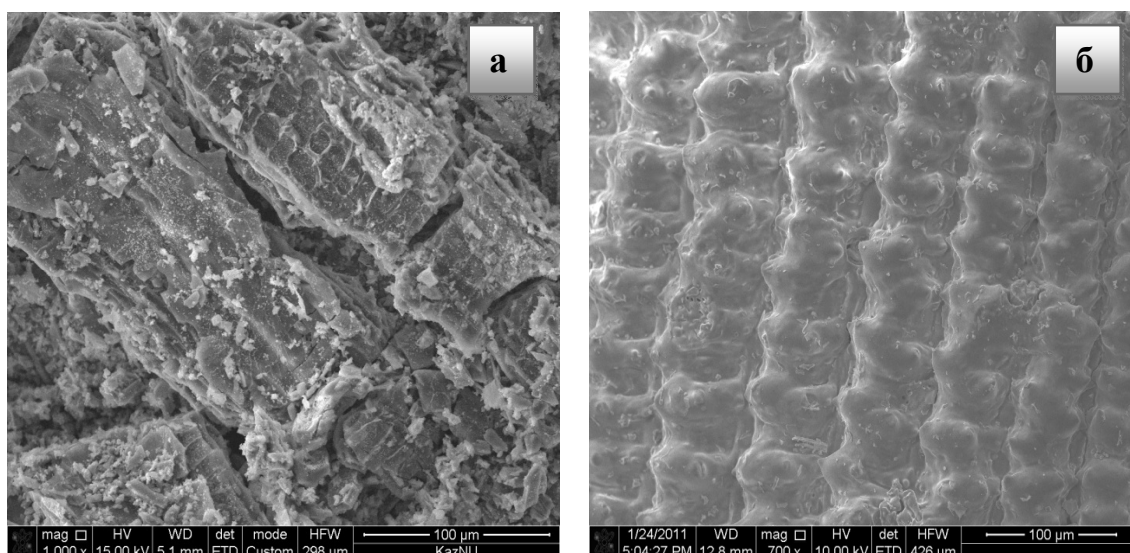


Рисунок 2 – СЭМ снимки рисовой шелухи после карбонизации

Адсорбционные свойства активированных углей в значительной мере зависят от структуры пор, их величины, распределения по размерам. Активные угли должны слабо взаимодействовать с молекулами воды и хорошо – с органическими веществами, быть относительно крупнопористыми (с эффективным радиусом адсорбционных пор в пределах 0,8–5,0 нм), чтобы их поверхность была доступна для больших и сложных органических молекул [2, 3].

Внешний вид рисовой шелухи с каменноугольными аренами углей после со-термолиза изучался также оптическим цифровым микроскопом Leica DM 6000 M с двумя режимом освещения – «на просвет» и «на отражение». В режиме «на отражение» использовались методики светлого и темного поля. На рисунке 3 показаны оптические микроскопические изображения рисовой шелухи с углем. Из рисунка видны некоторые частицы оксида кремния и углерода. Также можно видеть наличие пор диаметром 5–15 мкм на поверхности.

Таким образом, из СЭМ и оптических микроскопических снимков можно увидеть протекание процесса карбонизации, позволяющее получить резкое изменение структуры с высокой пористостью по сравнению с первоначальными образцами [4].

Удельная поверхность карбонизованной рисовой шелухи (КРШ) возрастает с увеличением температуры карбонизации, достигает максимума, а затем снижается (таблица). С возрастанием температуры протекает процесс горения, который удаляет основные компоненты из рисовой шелухи и превращает большинство из них в пепел. С ростом температуры карбонизации происходит

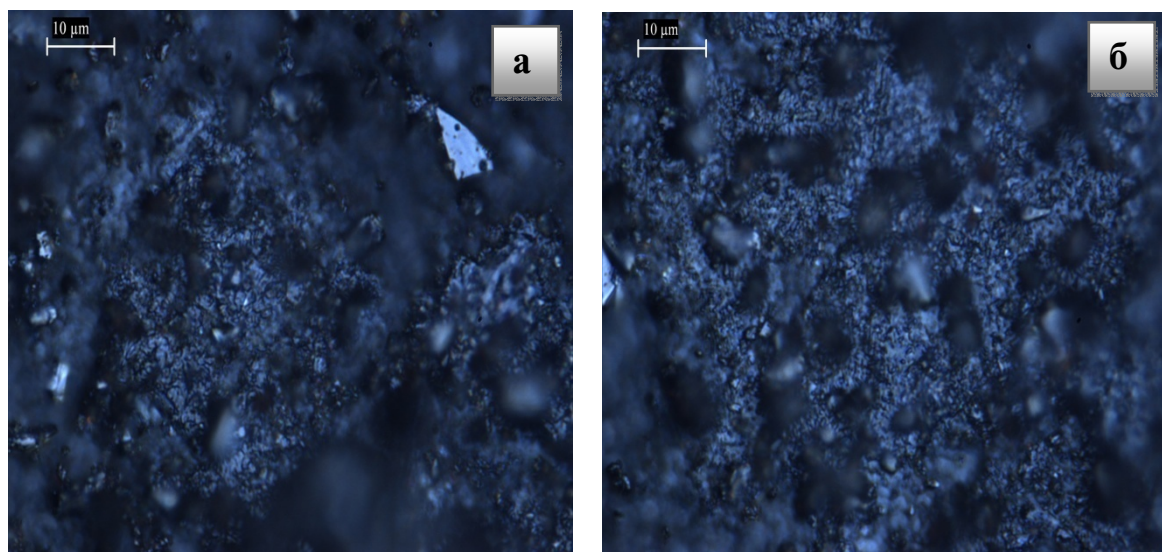


Рисунок 3 – Оптические микроскопические изображения рисовой шелухи с углем

Таблица 1 – Влияние температуры карбонизации на удельную поверхность рисовой шелухи

Образцы	Удельная поверхность, м ² /г	Внешняя поверхность мезопористых частиц	Удельный объем пор, см ³ /г по предельному заполнению	Объем микропор, нм
КРШ - 300	25	3,9	0,003	4,32
КРШ - 400	70	4,5	16,57	4,2
КРШ - 500	130	7,9	24,3	18,3
КРШ - 600	100	7,2	27,2	20,3

выделение органических компонентов, которые приводит к образованию пористой структуры твердого образца и увеличению удельной поверхности. Поскольку удельная поверхность увеличивается, что происходит в капиллярах, следовательно, увеличивается поглощение.

Нами были исследованы структуры сорбентов методом масс-спектрометрии. Исходный сорбент помещался в растворитель из спирта и после некоторого времени выдерживания в растворе, на анализ забирался отстоявшийся раствор. Раствор подсушивался в сушильном шкафу при температуре 70–80°C до полного удаления растворителя. Затем этот образец вносился в высоковакуумную камеру и облучался коротким импульсом лазера.

После длительного наблюдения ряда спектров, была замечена некая повторяемость появления пика в спектре положительных ионов соответствующего отношению заряда к массе $M = 465 \text{ m/z}$ (рисунок 3).

В спектре же отрицательных ионов (для этих же образцов) наблюдались характерные пики соответствующие малым углеродным кластерам (C_2-C_{12}) (рисунок 4). Интенсивное появление малых углеродных кластеров указывает на наличие в облучаемом образце графита образуемого в результате лазерного облучения или аморфного углерода. Из рисунка 4 следует отметить, что вид ионного пика (изотопная структура) ясно указывает на то, что в его состав входит большое количество атомов углерода (от 21 до 34).

Эти вещества могут испаряться с поверхности под лазерным воздействием в виде атомов углерода и склеиваться в углеродные кластеры, которые имеют большое сечение сродства к электрону.

Достоверность полученных результатов подтверждаются спектрами ионов калия, которые предварительно были обнаружены при проведении элементного анализа. После проведенного элементного анализа мы предположили, что в состав иона $M = 465 \text{ m/z}$ может входить и атом калия. Калий очень хорошо выходит в виде иона в газовую фазу при лазерной абляции. Так как спиртовые экстракты из сорбентов прямо содержали следы калия и натрия полученные в результате активации, то мы и наблюдали в спектре соответствующие ионы (465 с калием и 449 с натрием).

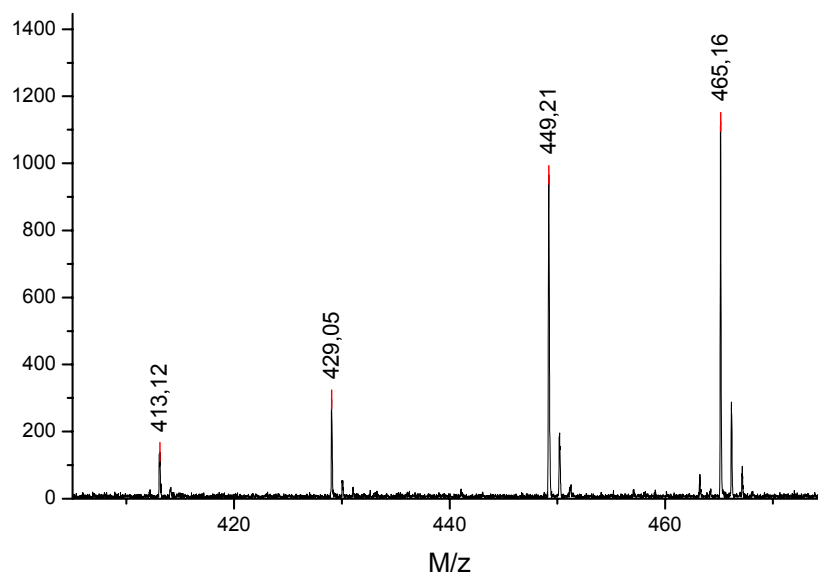


Рисунок 3 – Типичный масс спектр в области положительных ионов

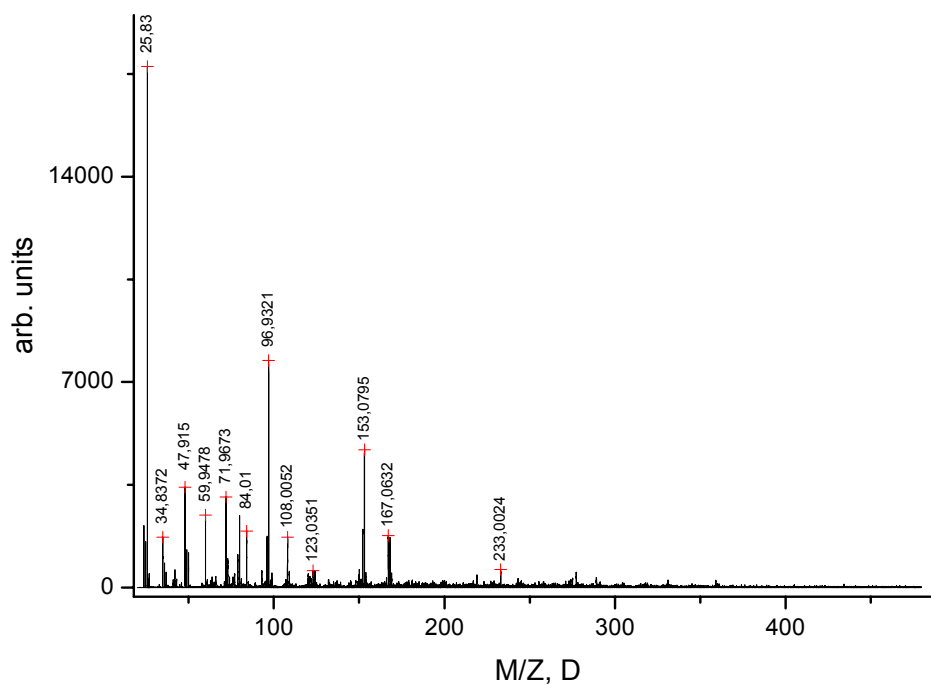


Рисунок 4 – Типичный масс спектр в области отрицательных ионов

Полученные данные масс спектрометрии можно суммировать следующим образом. При добавлении в углеродные структуры щелочных металлов последние связываются химически с углеродсодержащими структурами, наблюдение которых напрямую невозможно в силу их высокой реакционной способности. Вступая в реакцию с ионами щелочных металлов, их энергия связи с окружением уменьшается и мы можем их испарить с поверхности в виде положительного иона. Количество этих соединений зависит в случае исходных графитовых образцов от степени нарушенности графитовых слоев.

Углеродная структура содержит определенное количество атомов углерода, которое определяется исходной структурой графитоподобного соединения. В случае графита, где эффективность сигнала обсуждаемого соединения наиболее максимальна, количество атомов углерода составляет 23 или 24. В случае фуллереновой сажи, помимо этого соединения наблюдается высокое содержание еще одного с количеством атомов углерода большим на два, т.е. 25–26.

Возможные варианты вида этих структур могут быть сделаны исходя из литературных данных [5-7], касающихся расчетов наиболее устойчивых углеродных каркасов. Несмотря на разногласия в подходах, авторы расчетов сходятся в том, что если говорить о чисто углеродных образованиях – кластерах то, наиболее устойчивым соединением является графеновый слой, который состоит из 24 атомов углерода [8]. Следующее образование с 26 атомами углерода может существовать тоже в форме графенового слоя (листка), но избыточная энергия у такого листка уже заметно больше. В то же время, наиболее эргономичной структурой для 26 атомов углерода является фуллереновая.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Изд. ИК СО РАН, 1984. – 320 с.
- [2] Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., Стесик Л.Н. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 102-111.
- [3] З. Скрипченко Г.Б. Предпочтительная ориентация в углеродных волокнах // Химия твердого топлива. – 1994. – № 3. – С. 73-82.
- [4] Kудайбергенов К.К., Онгарбайев Е.К., Мансуров З.А. Туплепов М.И. The study of microstructures of the rice husk and apricot stone for wastewater treatment // International Journal of Biology and Chemistry. – 2013. – Vol. 4, N 2. – P. 3-7.
- [5] Acquaviva S., Caricato A. P., De Giorgi M. L., Luches A. and Perrone A.. Spectroscopic studies during pulsed laser ablation deposition of C–N films // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 10, N 11. – P. 408-412.
- [6] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, and Kwang-Woo Jung. Temporal Evolution and Ablation Mechanism of Laser-induced Graphite Plume at 355 nm // Bull. Korean Chem. Soc. – 1999. – Vol. 20, N 12. – P. 1501-1506.
- [7] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im and Kwang-Woo Jung. Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation // Int. J. Mass Spectrometry. – 1999. – Vol. 18, N 2-3. – P. 115-123.
- [8] Setton R. The graphite intercalation compounds: Their uses in industry and chemistry // Synthesis Metals. – 1989. – Vol. 23, N 1 – P. 467-473.

REFERENCES

- [1] Phenelonov V.B. *Novosibirsk: IK CO RAN*, 1984, 320 (in Russ.).
- [2] Krestinin A.B., Kislov M.B., Raevskiy A.B., Kolesova O.I., Stesyk L.N. *Kinetika i katalyz*, 2000, 41, 1, 102-111 (in Russ.).
- [3] Skrypchenko G.B. *Chimiya tverdogo topliva*, 1994, 3, 73-82 (in Russ.).
- [4] Kудайбергенов К.К., Онгарбайев Е.К., Мансуров З.А. Туплепов М.И. *International Journal of Biology and Chemistry*, 2013, 4, 2, 3-7 (in Eng.).
- [5] Acquaviva S., Caricato A. P., De Giorgi M. L., Luches A. and Perrone A. *Applied Surface Science*, 1997, 10, 11, 408-412 (in Eng.).
- [6] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im, Kwang-Woo Jung. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, 20, 12, 1501-1506 (in Eng.).
- [7] Young-Ku Choi, Hoong-Sun Im and Kwang-Woo Jung. *Int. J. Mass Spectrometry*, 1999, 18, 2-3, 115-123 (in Eng.).
- [8] Setton R. *Synthesis Metals*, 1989, 23, 1, 467-473 (in Eng.).

СОРБЕНТТЕРДІҢ КӨМІРТЕКТІ МИКРО- ЖӘНЕ НАНОКЛАСТЕР ҚҰРЫЛУЫН ЗЕРТТЕУ

**М. З. Мамбетова, Ш. Е. Габрашева, А. Джубаншкалиева, Г. Есен,
М. И. Тулепов, С. Б. Любчик, К. К. Құдайберген, З. А. Мансуров**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көміртекті нанокұрылымды, көміртекті матрицаны интеркалирлеу, ауыр металдадан суларды тазалау; көміртектік матрицалар, адсорбция.

Аннотация. Берілген сканирленген электронды микроскоп және оптикалық микроскопиялық суреттерден бастапқы үлгілермен салыстырғанда жоғары кеуекті сорбенттердің құрылымының айқын өзгерісіне алып келуіне мүмкіндік беретін карбонизация процесінің өтуі анықталды. Масспектрометрияның мәліметтері карбонизаттардың лазерлік әсерден көміртегі атомы түрінде беттік буланатынын және электронға ұқсас үлкен қимасы бар көміртекті кластерге жабыстырылатынын көрсетті.

Поступила 15.09.2014г.

МАЗМҰНЫ

Жармағамбетова Ә.Қ., Берсүгіров Қ., Тұмабаев Н.Ж., Джумекеева Ә.И., Әуезханова Ә.С. BASF концернін деэмульгаторлар компоненттерінің қатысымен Өзен кенорындағы сулы-мұнай эмульсиясының тұну процесін зерттеу.....	3
Баешов А.Б., Мусина З.М., Абдувалиева У.А., Қоңырбаев А.Е., Жұрынов М.Ж. Хлоридті ерітінділерде «темір – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау (хабарлама 1).....	8
Баешов А.Б., Мусина З.М., Абдувалиева У.А., Қоңырбаев А.Е., Жұрынов М.Ж. Сулы ерітінділерде «темір – темір (III) оксиді» гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау (хабарлама 2).....	16
Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Иванов Н.С., Сарбаева М.Т., Абдувалиева У.А., Мусина З.М., Жұрынов М.Ж. Қорғасын электродының сульфат иондары бар қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті.....	21
Егемова С.С., Кеңесов Б.Н., Наурызбаев М.К., Мусина З.М. Қатты фазалы микроэкстракция әдісімен топырақ құрамындағы органикалық лақтаушыларды анықтау әдістері: шолу.....	27
Қоңырбаев Ә.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н. Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының тұз қышқылы ерітіндісінде еруі.....	34
Қоңырбаев Ә.Е., Баешов А.Б., Мыршинова А. С. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының натрий гидроксиді ерітіндісінде еруі.....	38
Мамырбекова А.К., Баешов А.Б. Қышқылды ерітінділерде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі күкірттің электрохимиялық қасиеттері.....	42
Павленко В.В., Ануров С.А., Мансуров З.А., Бийсенбаев М.А., Азат С., Танирбергенова С.К. Өсімдік өзегінің термоқышқылдандыратын модификациясы.....	47
Сейлханова Г.А., Бәкірова Б.С., Үсіпбекова Е.Ж. Алтын (III) ионының полиакрил қышқылымен комплекстүзу процесінің ерекшеліктері.....	53
Тлеубаева Г.С., Ысқақов Р.М., Тлеубаева И.С., Худайбергенов Б.М. Синтетикалық полимерлердің озық үлгілері: өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер.....	59
Үсіпбекова Е.Ж., Сейлханова Г.А., Шольц Ф., Қурбатов А.П., Березовский А.В., Бакиров Б.С., Наурызбаев М.К. Бейтарап ортада таллийді электрохимиялық рафинирлеу.....	64
Мамбетова М.Ж., Габдрашева Ш.Е., Джубаникалиева А., Есен Г., Тулепов М.И., Любчик С.Б., Мансуров З.А. Қатты фазалы сорбенттерді талдаудың термогравиметриялық әдісімен зерттеу.....	70
Мамбетова М.З., Габдрашева Ш.Е., Джубаникалиева А., Есен Г., Тулепов М.И., Любчик С.Б., Құдайбергенов К.К., Мансуров З.А. Сорбенттердің көміртекті микро- және нанокластер құрылуын зерттеу.....	76

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жармагамбетова А.К., Берсугуров К.С., Тумабаев Н.Ж., Джумекеева А.И., Ауезханова А.С.</i> Исследование процесса отстаивания водонефтяной эмульсии месторождения Узень.....	3
<i>Баешов А.Б., Мусина З.М., Абдувалиева У.А., Қонурбаев А.Е., Журинов М.Ж.</i> Разработка химического источника тока с применением гальванической пары «железо – оксид железа (III)» в хлоридных растворах (сообщение 1).....	8
<i>Баешов А.Б., Мусина З.М., Абдувалиева У.А., Қонурбаев А.Е., Журинов М.Ж.</i> Разработка химического источника тока с применением гальванической пары «железо – оксид железа (III)» в водных растворах (сообщение 2).....	16
<i>Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Иванов Н.С., Сарбаева М.Т., Абдувалиева У.А., Мусина З.М., Журинов М.Ж.</i> Электрохимическое поведение свинцового электрода в кислых растворах, содержащих сульфат-ионы.....	21
<i>Егемова С.С., Кенесов Б.Н., Наурызбаев М.К., Мусина З.М.</i> Определение среднелетучих органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции: обзор.....	27
<i>Қонурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н.</i> Растворение алюминиевых электродов в соляной кислоте при поляризации переменным током.....	34
<i>Қонурбаев А.Е., Баешов А.Б., Мырышова А.С.</i> Растворение алюминиевых электродов в щелочных растворах при поляризации переменным током.....	38
<i>Мамырбекова А.К., Баешов А.Б.</i> Электрохимическое поведение элементарной серы при поляризации переменным током в сернокислых растворах.....	42
<i>Павленко В.В., Ануров С.А., Мансуров З.А., Бийсенбаев М.А., Азат С., Танирбергенова С.К.</i> Термоокислительная модификация растительной клетчатки.....	47
<i>Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Бакирова Б.С.</i> Особенности процессов комплексообразования иона золота (III) с полиакриловой кислотой.....	53
<i>Тлеубаева Г.С., Исаков Р.М., И.С. Тлеубаева, Худайбергенов Б.М.</i> Передовые виды синтетических полимеров: саможаквляющиеся полимеры.....	59
<i>Усипбекова Е.Ж., Сейлханова Г.А., Шольц Ф., Курбатов А.П., Березовский А.В., Бакиров Б.С., Наурызбаев М.К.</i> Электрохимическое рафинирование таллия в нейтральной среде.....	64
<i>Мамбетова М.Ж., Габдрашева Ш.Е., Джубаникалиева А., Есен Г., Тулепов М.И., Любчик С.Б., Мансуров З.А.</i> Исследование твердой фазы сорбентов термогравиметрическим методом анализа.....	70
<i>Мамбетова М.З., Габдрашева Ш.Е., Джубаникалиева А., Есен Г., Тулепов М.И., Любчик С.Б., Кудайбергенов К.К., Мансуров З.А.</i> Исследование формирования углеродных микро- и нанокластеров сорбентов.....	76

CONTENTS

<i>Zharmagambetova A.K., Bersugurov K.S., Tumabayev H.Zh., Jumekeyeva A.I., Auyezkhanova A.S.</i> Investigation of demulsification of oil-water emulsion of Uzen deposit.....	3
<i>Baeshov A.B., Mussina Z.M., Abduvaliyeva U.A., Konurbaev A.E., Zhurinov M.Zh.</i> Development of chemical power sources using galvanic couple «iron – iron oxide (III)» in chloride solutions (Report 1).....	8
<i>Baeshov A.B., Mussina Z.M., Abduvaliyeva U.A., Konurbaev A.E., Zhurinov M. Zh.</i> Development of chemical power sources using galvanic couple «iron – iron oxide (III)» in sulfate solutions (Report 2).....	16
<i>Baeshov A.B., Adaybekova A.A., Ivanov N.S., Sarbaeva M.T. Abduvalieva U.A., Mussina Z. M., Zhurinov M. Zh</i> Electrochemical behavior of plumbum electrode in an acidic solution containing sulfate ions.....	21
<i>Yegemova S.S., Kenessov B.N., Nauryzbaev M.K., Mussina Z.M.</i> Determination of semivolatile organic pollutants in soil by soil-phase microextraction: Review.....	27
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N.</i> Dissolving aluminum electrodes in hydrochloric acid at alternating current polarization.....	34
<i>Konurbaev A.E., Baeshov A.B., Mirishova A.S.</i> Dissolution of aluminium electrodes in alkaline solutions at polarization by alternating current.....	38
<i>Mamyrbekova A.K., Baeshov A.B.</i> Electrochemical behaviour of elementary sulphur by polarization of alternating current in acid solutions.....	42
<i>Pavlenko V.V., Anurov S.A., Mansurov Z.A., Biisenbayev M.A., Azat S., Tanirbergenova S.K.</i> Thermo-oxidative modification of plant fiber.....	47
<i>Seilkhanova G.A., Ussipbekova E.Zh., Bakirova B.S.</i> Features ion complexation process of gold (III) with polyacrylic acid.....	53
<i>Tleubayeva G.S., Iskakov R.M., Tleubayeva I.S., Khudaibergenov B.M.</i> Advanced synthetic polymers: self-healing polymers.....	59
<i>Ussipbekova E.Z., Seilkhanova G.A., Scholz F., Kurbatov A.P., Berezovskiy A., Bakirov B.S., Nauryzbaev M.K.</i> Electrochemical refining of thallium in neutral medium.....	64
<i>Mambetova M.Zh., Gabdrasheva Sh.E., Dzhubanshkaliev A., Esen G., Tulepov M.I., Lyubchik S.B., Mansurov Z.A.</i> Investigation of solid phase sorbents thermogravimetric analysis method.....	70
<i>Mambetova M.Z., Gabrasheva Sh.E., Dzhubanshkaliev A., Esen G., Tulepov M.I., Lyubchik S.B., Kudaybergenov K.K., Mansurov Z.A.</i> Research of formation carbon micro- and nanoclusters of sorbents.....	76

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 03.09.2014.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
5,4 п.л. Тираж 300. Заказ 5.