

ISSN 1563-0331  
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

# ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

---

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

# ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

---

# CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

---

№ 1(81)

Алматы  
"Қазақ университеті"  
2016

Основан 22.04.1992 г.  
Регистрационное свидетельство № 766  
Выходит 4 раза в год

**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»**

Академик Мутанов Галымжаир Мутанович  
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»**

**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

Наурызбаев Михаил Касымович  
доктор технических наук, профессор  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан  
nauryzbaev@bulletin.chemistry.kz

**ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА**

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ**

Галеева Алина Кулбаевна  
кандидат химических наук  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан  
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна  
кандидат химических наук, доцент  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ**

Уракаев Фарит Хисамутдинович  
доктор химических наук, профессор  
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич  
кандидат химических наук  
Университет Коннектикута, США

Козиел Яцек  
PhD, профессор  
Университет штата Айова, США

Карлсен Ларс  
доктор наук, профессор  
Awareness Center, Роскильде, Дания

Мун Григорий Алексеевич  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Мусабеков Куанышбек Битуович  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Корулькин Дмитрий Юрьевич  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Кенесов Булат Нурланович  
кандидат химических наук, ассоциированный профессор  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Уралбеков Болат Муратович  
кандидат химических наук, ассоциированный профессор  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 1(81)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.  
Компьютерная верстка: Аблаева К.Э.

ИБ №9828

Подписано в печать 15.12.2016. Формат 60x84 1/8.  
Объем 8.08 п.л. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Заказ №2631. Тираж 500 экз. Цена договорная.  
Издательский дом «Қазақ университеті»  
Казахского национального университета имени аль-Фараби.  
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.  
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2016

ИБ №9828

Басуға 15.12.2016 жылы қол қойылды.  
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.  
Тапсырыс №2631. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.  
Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің  
«Қазақ университеті» баспа үйі.  
050040, Алматы қ., эл-Фараби даңғылы, 71.  
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Эл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2016



## Разработка буровых растворов на основе полисахаридов и природных минералов

<sup>1,2</sup>Нуррахметова Ж.А. \*, <sup>1,2</sup>Гусенов И.Ш.,  
<sup>1</sup>Сигитов В.Б., <sup>1,2</sup>Кудайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан  
\*E-mail: nurakhmetova86@mail.ru

В работе обоснована технология бурения нефтяных скважин в сложных горно-геологических условиях с использованием буровых растворов на основе полисахаридов – геллана, ксантана и их смеси, потенциально обладающих хорошими флокулирующими свойствами и способностью к обратимому золь-гель переходу в зависимости от температуры и концентрации низкомолекулярных катионов в воде. Для приготовления буровых растворов полисахаридов использованы геллан и ксантан, полученные из биомассы аэробной ферментацией с помощью микроорганизмов *Sphingomonas elodea* и *Xanthomonas campestris*. В качестве дисперсной фазы применен бентонит. Определены физико-химические характеристики водных и водно-солевых растворов природных полисахаридов геллана и ксантана, такие как: плотность, приведенная и эффективная вязкость, статическое напряжение сдвига (СНС), динамическое напряжение сдвига (ДНС), седиментационная устойчивость и другие параметры, при варьировании состава и концентрации полимеров, ионной силы раствора, природы низкомолекулярных солей, содержания дисперсной фазы, pH среды и температуры.

**Ключевые слова:** буровые растворы; геллан; ксантан; золь-гель переход; бентонит.

## Полисахаридтер және табиғи минералдардың негізінде бұрғылау ерітінділерін жасау

<sup>1,2</sup>Нуррахметова Ж.А. \*, <sup>1,2</sup>Гусенов И.Ш.,  
<sup>1</sup>Сигитов В.Б., <sup>1,2</sup>Кудайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Полимерлі материалдар және технологиялар институты, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>Инженерлік профильді зертхана, Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы қ., Қазақстан  
\*E-mail: nurakhmetova86@mail.ru

Жұмыста күрделі таулы-геологиялық жағдайда әлеуетті жақсы флокирлеуші қасиеттерге және температура мен төменгі молекулалық катиондардың концентрациясын өзгерткенде қайтымды золь-гель ауысу мүмкіндігіне ие геллан, ксантан полисахаридтері мен олардың қоспалары негізіндегі мұнай ұңғымаларының бұрғылау технологиясын негіздеуі көрсетілген. Полисахаридтердің бұрғылау ерітінділерін дайындау үшін *Sphingomonas elodea* және *Xanthomonas campestris* микроағзалар көмегімен аэробты ферментация биомассасынан алынған геллан және ксантан қолданылды. Дисперстік фаза ретінде бентонит қолданылды. Табиғи полисахарид геллан және ксантанның сулы және сулы-тұзды ерітінділерінің тығыздық, келтірілген және тиімді тұтқырлық, ығысудың статистикалық кернеуі (ЫСК), ығысудың динамикалық кернеуі (ЫДК), седиментациялық тұрақтылық және басқа параметрлері сияқты физика-химиялық қасиеттері полимерлердің концентрациясын және құрамын, ерітінділердің иондық күшін, төменгі молекулалық тұздардың табиғатын, дисперстік фаза мөлшерін, ортаның pH-ын және температураны түрлендіре отырып анықталды.

**Түйін сөздер:** бұрғылау ерітінділері; геллан; ксантан; золь-гель ауысу; бентонит.

## Development of drilling fluids based on polysaccharides and natural minerals

<sup>1,2</sup>Nurakhmetova Zh.A. \*, <sup>1,2</sup>Gussenov I.Sh.,  
<sup>1</sup>Sigitov V.B., <sup>1,2</sup>Kudaibergenov S.E.

<sup>1</sup>Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Laboratory of engineering profile, K.I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: nurakhmetova86@mail.ru

The technology of oil well drilling in complex geological conditions by applying the drilling muds based on the polysaccharides – gellan, xanthan and their mixture which potentially possess a good flocculation properties and the ability to reversible sol-gel transition in dependence of temperature and concentration of low molecular weight cations in water has been justified in this work.

For the preparation of drilling muds, gellan and xanthan were used, these polymers were obtained from biomass by an aerobic fermentation using microorganisms *Sphingomonas elodea* and *Xanthomonas campestris*. Bentonite was used as a natural mineral.

Physical and chemical characteristics of aqueous and aqueous-salt solutions of natural polysaccharide gellan including: density, intrinsic and effective viscosity, static shear stress, dynamic shear stress, sedimentation stability and other parameters were determined while varying polymer compositions and concentrations, ionic strength of the solution, nature of low molecular weight salts, concentration of dispersion phase, pH of the medium and temperature.

**Keywords:** drilling fluids; gellan; xanthan; sol-gel transition; bentonite.



## Разработка буровых растворов на основе полисахаридов и природных минералов

<sup>1,2</sup>Нурахметова Ж.А.\* , <sup>1,2</sup>Гусенов И.Ш., <sup>1</sup>Сигитов В.Б., <sup>1,2</sup>Кудайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Лаборатория инженерного профиля, Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: nurakhmetova86@mail.ru

### 1. Введение

Практика нефтедобычи показывает, что увеличение дебитов нефтяных скважин напрямую связано с качеством проводимых буровых работ. Процесс бурения является одной из самых капиталоемких статей затрат при разработке месторождений. Важным этапом в технологии строительства скважин является подготовка промывочной жидкости, определяющей во многом эффективность первичного вскрытия продуктивного пласта, а также коммерческую скорость бурения.

Считается, что природные полисахариды (крахмал, ксантан и др.) являются хорошей полимерной основой для буровых растворов благодаря высоким эксплуатационным свойствам и способности не загрязнять окружающую среду [1-4]. Геллан в настоящее время не используется в буровых растворах [1].

Буровой раствор является многокомпонентной и многофункциональной системой. Как известно, важнейшими характеристиками бурового раствора являются реологические и фильтрационные свойства. Применение полимеров в составе буровых растворов позволяет эффективно понижать фильтрацию.

Используемые полимеры придают растворам низкую пластическую вязкость, высокое динамическое напряжение сдвига, а также структурные характеристики, обеспечивающие высокие скорости бурения и эффективную очистку забоя и ствола скважины от выбуренной породы ввиду особенностей строения макромолекул.

Кроме того, полисахариды способны к быстрой биологической деструкции, за счет этого обеспечивается возможность разрушения и удаления кольматационного слоя, образующегося в процессе бурения, и практически полное восстановление коллекторских свойств пласта [5].

### 2. Эксперимент

Приведенную вязкость определяли на капиллярном вискозиметре Уббелодде. Реологические свойства растворов исследовали методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре Anton Paar (Австрия). Стабильность коллоидных систем определяли по стандартной методике [6].

Методом ротационной вискозиметрии получены кривые течения (в зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига) растворов геллана и геллана с ксантаном при варьировании состава полимеров ([геллан]:[ксантан] = 1:1, 2:1, 4:1, 1:2 и 1:4), суммарной концентрации полимеров (0,1; 0,25; 0,5 и 1%), содержания дисперсной фазы - бентонита (0÷8%), ионной силы, температуры (25÷70°C) и pH среды (6.5÷9.5). Ионную силу раствора создавали хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, (10<sup>-3</sup> – 10<sup>-2</sup> ммоль·кг<sup>-1</sup> по Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>).

Экспериментальные кривые течения водных растворов обработаны с использованием моделей Бингама-Шведова, Оствальде-ДеВаала и Хершеля-Балкли [7] с целью нахождения реологических и конформационных характеристик (CHC<sub>1</sub>, CHC<sub>10</sub>, динамическое напряжение сдвига – τ<sub>0</sub>, пластическая вязкость – η, показатель консистенции – K и показатель нелинейности – n), необходимых для выбора оптимальных рецептур буровых растворов и технологических условий их применения при бурении.

### 3. Результаты и обсуждение

Растворы геллана чувствительны к воздействию катионов металлов, что напрямую связано с химическим строением молекул, а, именно, наличием и типом функциональных групп, входящих в макромолекулу

полимера и их пространственного расположения [1]. В присутствии низкомолекулярных солей наблюдаются существенные изменения кривых течения растворов геллана: повышается эффективная вязкость, появляются ненулевые значения СНС (рисунок 1). С повышением концентрации соли вязкость растворов увеличивается, а затем происходит золь-гель переход. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов по эффективности к гелеобразованию растворов геллана располагаются в следующей последовательности:  $\text{BaCl}_2 > \text{CaCl}_2 \approx \text{MgCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl}$ . Растворы ксантана малочувствительны к изменению ионной силы раствора, температуры и pH среды [7]. Следовательно, дополнительное введение ксантана может обеспечить стабильность свойств буровых растворов в широком интервале концентраций солей.

Анализ кривых течения растворов полисахаридов при скоростях сдвига  $0 \div 10 \text{ с}^{-1}$  позволил рассчитать значения  $\text{CHC}_1$ ,  $\text{CHC}_{10}$  (после 1 и 10 мин. нахождения раствора в неподвижности), которые указывают на сравнительно низкое значение эффективной вязкости раствора геллана по сравнению с ксантаном. Для большей части полученных данных отношения  $2,5 > \text{CHC}_{10}/\text{CHC}_1 > 1$ , что указывает на тиксотропное поведение растворов полисахаридов [6]. При этом тиксотропность растворов геллан/ксантан выражена слабее по сравнению с растворами геллана, что, по-видимому, связано с возможностью самоорганизации макромолекул геллана.

Низкие значения  $\text{CHC}_1$ ,  $\text{CHC}_{10}$  для 0,2 и 0,5% растворов геллана исключают возможность эффективного удержания дисперсной фазы (бентонита) при низкой концентрации солей в буровом растворе [6]. В этом случае более эффективными могут быть растворы смеси геллана и ксантана, поскольку ксантан обладает хорошими стабилизирующими свойствами полимер-глинистых дисперсных систем [7].

Из кривых течения растворов геллана и геллана/ксантана (при соотношениях [геллан]:[ксантан] = 1:1, 2:1, 4:1, 1:2 и 1:4) при суммарной концентрации полисахаридов от 0,1 до 1,0% и концентрации бентонита от 2 до 8% были рассчитаны значения  $\tau_0$  после 1 и 10 мин нахождения раствора в покое при скоростях сдвига  $10 \div 100 \text{ с}^{-1}$ . Анализ кривых течения растворов геллана и геллана/ксантана проведен с использованием моделей Бингама-Шведова (1), Оствальде-ДеВаале (2) и Хершеля-Балкли (3):

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $\tau_0$  – предельное динамическое напряжение сдвига,  $K$  – показатель консистенции,  $n$  – показатель нелинейности.

Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2. Данные по анализу кривых течения с использованием модели Бингама-Шведова не приведены вследствие их некорректности, так как значения коэффициента корреляции  $R^2 \ll 1$ .

Найденные значения коэффициента корреляции ( $R^2$ ) показывают, что модель Оствальде-ДеВаале и Хершеля-Балкли лучше всего описывают реологическое поведение водных растворов геллана и геллана/ксантана в отсутствии и в присутствии бентонита (до 8%).

Величина  $n$  для исследованных растворов в большинстве случаев меньше 0,3, что свидетельствует о хороших псевдопластичных свойствах и способности удерживать твердую фазу [6]. Следует отметить, что величина  $R^2$  в случае высокой концентрации бентонита 6-8% заметно отличается от единицы. Это характерно для растворов, обогащенных гелланом. Причиной этого может быть снижение седиментационной устойчивости растворов с высоким содержанием дисперсной фазы.

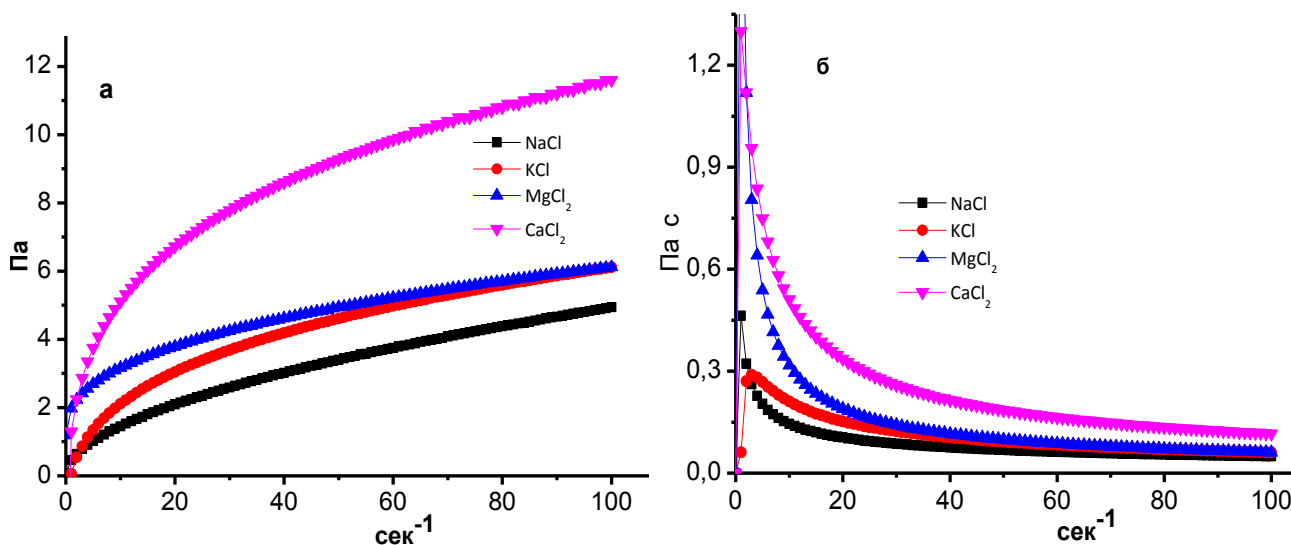


Рисунок 1 – Зависимости напряжения сдвига (а) и эффективной вязкости (б) от скорости сдвига для 0,5% раствора геллана для солей различной природы ( $C_{\text{соли}} = 0,01 \text{ н}$ )

Таблица 1 – Реологические параметры растворов полисахаридов в присутствии бентонита при 25°C

Бентонит, %	С, % (геллан/ ксантан)	Реологические параметры							
		Модель Хершеля-Балкли, 1 мин				Модель Хершеля-Балкли, 10 мин			
		$\tau_0$ , Па	К, Па·с	n	R <sup>2</sup>	К, Па·с	n	R <sup>2</sup>	$\tau_0$ , Па
2	1% (1/0)	-	208,69	0,047	0,999	45,39	0,161	0,997	-
4	1% (1/0)	-	20,29	0,207	0,999	-	-	-	-
6	1% (1/0)	-	67,12	0,123	0,973	-	-	-	-
8	1% (1/0)	6,841	8,87	0,364	0,956	-	-	-	-
2	1% (1/1)	-	486,81	0,01	0,999	18,38	0,159	0,998	-
4	1% (1/1)	1,286	15,52	0,207	0,998	8,90	0,278	0,995	13,815
6	1% (1/1)	-	171,96	0,030	0,999	8,01	0,301	0,998	12,078
8	1% (1/1)	7,333	10,05	0,260	0,994	6,92	0,426	0,989	7,796
2	1% (2/1)	-	520,71	0,01	0,999	17,07	0,173	0,995	-
4	1% (2/1)	-	17,08	0,188	0,999	11,17	0,258	0,998	2,765
6	1% (2/1)	14,632	3,14	0,384	0,991	28,18	0,137	0,992	-
8	1% (2/1)	4,892	13,61	0,180	0,988	-	-	-	-
2	1% (4/1)	-	97,021	0,056	0,999	16	0,211	0,997	-
4	1% (4/1)	-	14,99	0,221	0,999	13,36	0,257	0,998	-
6	1% (4/1)	6,085	7,97	0,292	0,998	22,57	0,192	0,989	-
8	1% (4/1)	-	68,94	0,086	0,990	2,30	0,645	0,935	12,337
2	1% (1/2)	12,568	2,164	0,405	0,999	5,28	0,271	0,998	9,312
4	1% (1/2)	11,278	4,604	0,319	0,998	7,12	0,266	0,997	8,766
6	1% (1/2)	11,404	3,904	0,355	0,996	1,71	0,497	0,989	22,291
8	1% (1/2)	13,878	1,944	0,461	0,996	3,93	0,308	0,985	21,677
2	1% (1/4)	11,434	0,794	0,524	0,998	2,37	0,319	0,999	9,155
4	1% (1/4)	11,634	1,02	0,491	0,997	2,06	0,394	0,998	10,78
6	1% (1/4)	12,974	0,96	0,544	0,999	2,59	0,378	0,999	10,475
8	1% (1/4)	-	0,94	0,563	0,999	4,01	0,335	0,998	9,923

В ходе исследования седиментационной устойчивости растворов геллана и геллана/ксантана. установлено, что в интервале концентраций полисахарида от 0,1 до 1% и концентраций бентонита от 0,1 до 6,0% полученные растворы обладают требуемой седиментационной устойчивостью. При концентрации бентонита 8% седиментационная устойчивость характерна для 1% растворов геллан/ксантан, в которых доля ксантана преобладает (1/4 и 1/2), что указывает на преобладающую роль ксантана, по сравнению с гелланом, в стабилизации дисперсной системы.

Коррозионная активность и реологические свойства буровых растворов на водной основе определяются значениями pH среды. В зависимости от химического состава буровые растворы могут быть слабощелочные  $7,0 < \text{pH} < 8,5$ , среднещелочные ( $\text{pH}=8,5-10,5$ ), сильнощелочные ( $\text{pH} > 11,5$ ). На рисунке 2 представлены кривые течения 1% растворов геллана и геллана/ксантана при различных pH среды, при этом значение pH изменяли введением раствора КОН. Как видно из рисунка 2, величина динамического

напряжения сдвига заметно увеличивается в интервале pH от 6,5 до 7,5, а в интервале pH от 7,5 до 8,5 резко снижается. Дальнейшее повышение pH незначительно понижает значения динамического напряжения сдвига. Наблюдаемый эффект от введения КОН сильнее проявляется в случае раствора геллана. Полученные результаты по влиянию pH среды согласуются с литературными данными [6], согласно которым оптимальное значение pH стандартного бурового раствора лежит в диапазоне 8-9. Этот диапазон обеспечивает низкую коррозионную активность буровых растворов.

Повышение температуры в интервале 25-70°C по разному влияет на реологическое поведение водных растворов геллана и ксантана, что наглядно иллюстрируется кривыми течения (рисунок 3). Для получения детальной информации о влиянии температуры на реологическое поведение растворов геллана и геллана/ксантана были проанализированы их кривые течения с использованием моделей Хершеля-Балкли и Оствальде-ДеВаале (таблица 3).

Таблица 2 – Реологические параметры растворов полисахаридов в присутствии бентонита при 25°C

Бентонит, %	С, % (геллан/ ксантан)	Реологические параметры					
		Модель Оствальде-ДеВаале, 1 мин			Модель Оствальде-ДеВаале, 10 мин		
		К, Па·с	n	R <sup>2</sup>	К, Па·с	n	R <sup>2</sup>
2	1% (1/0)	20,038	0,243	0,996	20,667	0,263	0,988
4	1% (1/0)	18,54	0,218	0,999	23,346	0,166	0,958
6	1% (1/0)	13,781	0,307	0,967	-	-	-
8	1% (1/0)	15,445	0,267	0,932	30,504	0,062	0,093
2	1% (1/1)	14,809	0,179	0,997	16,129	0,173	0,998
4	1% (1/1)	16,598	0,200	0,998	21,188	0,165	0,990
6	1% (1/1)	14,732	0,195	0,996	18,527	0,185	0,995
8	1% (1/1)	15,951	0,202	0,993	-	-	-
2	1% (2/1)	11,032	0,220	0,991	11,156	0,225	0,992
4	1% (2/1)	10,852	0,242	0,998	13,586	0,230	0,998
6	1% (2/1)	14,399	0,178	0,986	21,494	0,165	0,992
8	1% (2/1)	17,925	0,152	0,988	21,341	0,153	0,795
2	1% (4/1)	10,734	0,252	0,996	10,023	0,277	0,993
4	1% (4/1)	11,429	0,255	0,999	13,166	0,259	0,998
6	1% (4/1)	12,638	0,231	0,997	16,102	0,236	0,985
8	1% (4/1)	12,763	0,255	0,988	10,432	0,356	0,939
2	1% (1/2)	11,803	0,174	0,994	13,651	0,151	0,992
4	1% (1/2)	13,571	0,180	0,996	14,934	0,169	0,993
6	1% (1/2)	12,608	0,197	0,992	20,893	0,129	0,953
8	1% (1/2)	11,988	0,197	0,989	23,992	0,096	0,967
2	1% (1/4)	9,248	0,166	0,987	10,599	0,128	0,987
4	1% (1/4)	9,696	0,169	0,987	11,381	0,151	0,979
6	1% (1/4)	10,116	0,191	0,988	11,605	0,164	0,985
8	1% (1/4)	10,304	0,197	0,988	12,613	0,174	0,990

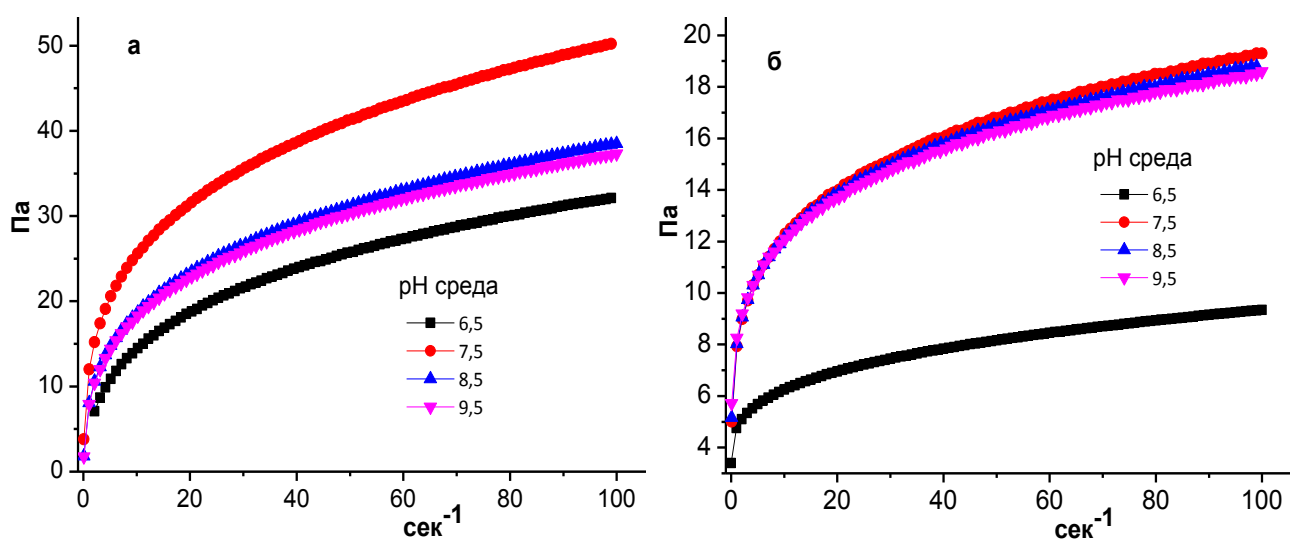


Рисунок 2 – Влияние pH среды на 1%-растворы геллана (а) и геллана/ксантана (1/1) (б)



**Таблица 3** – Влияние температуры на реологические параметры растворов полисахаридов различного состава при среднем значении pH 6,5

T, °C	C, % (геллан/ксантан)	Реологические параметры						
		Модель Хершеля-Балкли				Модель Оствальде-ДеВаале		
		$\tau_0$ , Па	K, Па·с	n	R <sup>2</sup>	K, Па·с	n	R <sup>2</sup>
25	0,2% (1/0)	-	0,004	0,981	0,997	0,002	1,096	0,997
30	0,2% (1/0)	-	0,002	1,083	0,994	0,002	1,091	0,994
40	0,2% (1/0)	-	0,001	1,234	0,990	0,001	1,171	0,990
50	0,2% (1/0)	-	0,000	2,020	0,966	0,001	1,144	0,965
60	0,2% (1/0)	-	0,000	1,668	0,959	0,002	1,026	0,958
70	0,2% (1/0)	-	0,000	3,913	0,865	0,003	0,882	0,827
25	0,5% (1/0)	-	0,049	0,737	0,999	0,031	0,829	0,999
30	0,5% (1/0)	-	0,036	0,787	0,999	0,022	0,888	0,998
40	0,5% (1/0)	-	0,021	0,841	0,998	0,014	0,918	0,998
50	0,5% (1/0)	-	0,015	0,844	0,998	0,009	0,941	0,998
60	0,5% (1/0)	0,003	0,005	0,991	0,995	0,006	0,967	0,995
70	0,5% (1/0)	0,048	0,003	1,006	0,011	0,011	0,730	0,989
25	0,2% (0/1)	0,587	0,147	0,513	0,999	0,491	0,317	0,997
30	0,2% (0/1)	0,574	0,168	0,486	0,998	0,521	0,305	0,996
40	0,2% (0/1)	0,319	0,256	0,412	0,998	0,459	0,321	0,997
50	0,2% (0/1)	-	0,544	0,293	0,997	0,412	0,333	0,997
60	0,2% (0/1)	-	0,697	0,261	0,997	0,332	0,369	0,996
70	0,2% (0/1)	-	1,424	0,165	0,996	0,288	0,377	0,993
25	0,5% (0/1)	4,265	0,014	1,054	0,997	2,924	0,150	0,936
30	0,5% (0/1)	4,354	0,010	1,119	0,996	2,937	0,151	0,933
40	0,5% (0/1)	4,292	0,008	1,139	0,995	3,029	0,134	0,921
50	0,5% (0/1)	4,208	0,029	0,887	0,997	3,041	0,138	0,957
60	0,5% (0/1)	3,633	0,161	0,576	0,998	2,841	0,156	0,985
70	0,5% (0/1)	0,207	2,279	0,192	0,999	2,457	0,184	0,999
25	0,5% (1/1)	1,352	0,257	0,536	0,999	1,059	0,304	0,995
30	0,5% (1/1)	1,305	0,249	0,540	0,999	1,016	0,309	0,995
40	0,5% (1/1)	1,103	0,298	0,494	0,999	0,971	0,304	0,997
50	0,5% (1/1)	0,683	0,489	0,403	0,999	0,936	0,303	0,999
60	0,5% (1/1)	0,471	0,647	0,350	0,999	0,974	0,289	0,999
70	0,5% (1/1)	-	1,050	0,259	0,999	0,778	0,299	0,999
25	0,5% (2/1)	0,474	0,077	0,674	0,999	0,283	0,439	0,995
30	0,5% (2/1)	0,493	0,065	0,699	0,999	0,276	0,437	0,994
40	0,5% (2/1)	0,384	0,075	0,652	0,999	0,248	0,436	0,996
50	0,5% (2/1)	0,273	0,105	0,571	0,999	0,236	0,429	0,997
60	0,5% (2/1)	0,174	0,130	0,518	0,999	0,219	0,428	0,998
70	0,5% (2/1)	-	0,258	0,389	0,999	0,212	0,422	0,999
25	0,5% (3/1)	0,744	0,155	0,627	0,999	0,505	0,417	0,995
30	0,5% (3/1)	0,342	0,293	0,508	0,999	0,470	0,427	0,999
40	0,5% (3/1)	0,259	0,266	0,495	0,999	0,402	0,425	0,999
50	0,5% (3/1)	0,117	0,271	0,468	0,999	0,333	0,432	0,999
60	0,5% (3/1)	-	0,287	0,419	0,999	0,287	0,419	0,999
70	0,5% (3/1)	-	0,216	0,424	0,998	0,206	0,432	0,998

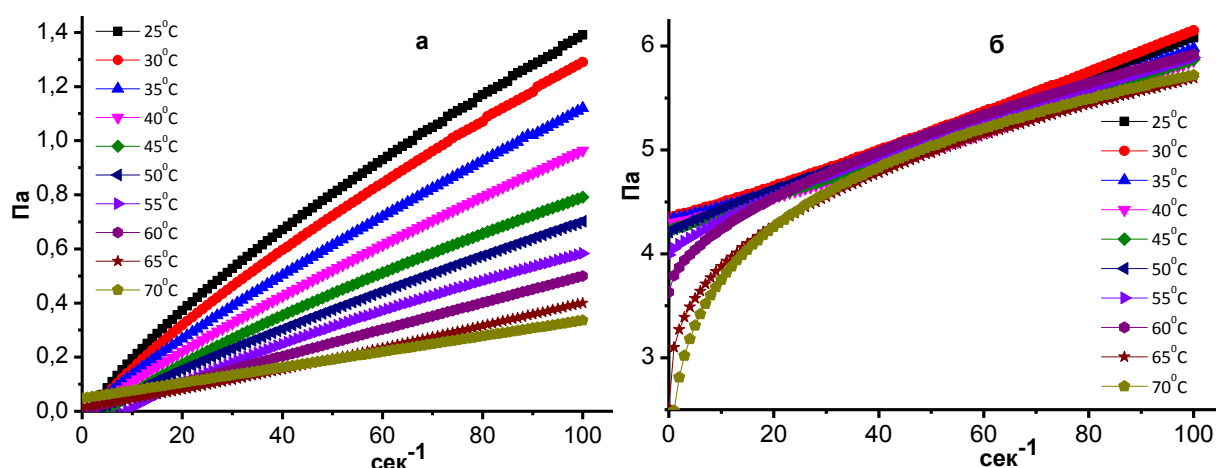


Рисунок 3 – Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для 0,5% водных растворов геллана (а) и ксантана (б) при различных температурах

Из представленных данных видно, что реологическое поведение растворов геллана при концентрациях 0,2 и 0,5% в исследованном интервале температур хорошо подчиняется степенному закону Оствальде-ДеВаале. Величина  $K$ , характеризующая вязкость раствора, имеет низкие значения, которые снижаются с ростом температуры. Показатель нелинейности, характеризующий отклонение поведения раствора от закона Ньютона ( $n=1$ ), показывает, что при концентрации 0,2% в области температур 25÷60°C раствор геллана является ньютоновской жидкостью. При повышении концентрации геллана (0,5% и более), особенно в области температур выше 60°C раствор геллана становится псевдопластичной жидкостью. Такое поведение растворов связано с процессами самоорганизации.

Реологическое поведение растворов ксантана при концентрациях 0,2 и 0,5% в исследованном температурном диапазоне хорошо описывается законом Хершеля-Балкли. С ростом температуры и уменьшением концентрации снижаются предельное динамическое напряжение сдвига и показатель  $n$ , а показатель консистенции  $K$  растет.

Реологическое поведение растворов геллана/ксантана при концентрациях 0,2 и 0,5% в диапазоне температур 25÷70°C хорошо описывается уравнением Хершеля-Балкли и подобно поведению растворов ксантана. В отличие от последних, они имеют более низкие значения  $\tau_0$  и  $n$ , но более высокие значения  $K$ .

Таким образом, исследованы физико-химические, реологические и конформационные свойства растворов геллана и геллана/ксантана в воде и водно-солевых средах при варьировании состава и суммарной концентрации полисахаридов, ионной силы раствора, содержания дисперсной фазы, pH среды и температуры; показано, что их реологическое поведение в широком диапазоне варьируемых параметров подчиняется законам Хершеля-Балкли и Оствальде-ДеВаале; при варьировании

температуры, состава и концентрации полимеров, а также низкомолекулярных солей растворы проявляют выраженное тиксотропное поведение, связанное с процессами самоорганизации макромолекул геллана; установлено протекание обратимых золь-гель переходов макромолекул геллана, индуцируемых присутствием катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также изменением температуры.

#### 4. Заключение

Полученные данные по поведению растворов полисахаридов (геллана и ксантана) позволят разработать новые промывочные жидкости для бурения с высокой скоростью проходки в сложных горно-геологических условиях за счет автоматического укрепления стенок скважины.

Социально-экономический эффект полученных результатов состоит в том, что применение разрабатываемых буровых растворов существенно повысит скорость бурения, снизит вероятность аварий нефтепромыслового оборудования, сократит продолжительность тяжелого ручного труда и количество нефтешламов. Использование в качестве основы буровых растворов биodeградируемых геллана и ксантана снизит требуемый расход раствора и, соответственно, экологическое воздействие на окружающую среду.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (Грант № 4410/ГФ 4 2015-2017).

**Список литературы**

- 1 Nitta Y, Takahashi R., Nishinari K. Viscoelasticity and phase separation of aqueous Na-type gellan solution // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol. 11. – P. 187–191.
- 2 Moraes I.C.F., Fasolin L.H., Cunha R.L., Menegalli F.C. Dynamic and Steady-shear rheological properties of xanthan and guar gums dispersed in yellow passion fruit pulp // *Brazilian Journal of Engineering*. – 2011. – Vol. 28. — P. 483-494.
- 3 Валиева О.И., Шарова О.Ю., Клеттер В.Ю., Мулюков Р.А., Борисов И.М. Исследование эффектов синергетического взаимодействия ксантановой и гуаровой смол в водных растворах // *Вестник Башкирского университета*. — 2013. — Т. 18, № 1. — С. 52-55.
- 4 Максина Е.В., Гурьянова А.О., Ермаков В.В., Быков Д.Е., Лямин А.В. Исследование возможности биологической утилизации буровых шламов, содержащих полисахариды // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. — 2013. — Т. 15. № 3-6 — С. 1850-1852.
- 5 Минибаев В.В., Ильин И.А., Пестерев С.В. Эффективность полисахаридных реагентов в буровых растворах различной степени минерализации среды // *Бурение и нефть*. – 2009. – № 10. – С. 44-46.
- 6 Дудля Н.А., Хаиров Г.Б., Третьяк А.Я., Пинка Я.Н. Промысловые жидкости в бурении. – Алматы: Изд-во КБТУ, 2007. – Ч. 1. – 200 с.
- 7 Шарафутдинов З.З., Шарафутдинова Р.З. Буровые растворы на водной основе и управление их реологическими параметрами // *Нефтегазовое дело*. — 2004. — № 1. — С. 1-21.

**References**

- 1 Nitta Y, Takahashi R, Nishinari K (2010) *Biomacromolecules* 11:187-191.
- 2 Moraes ICF, Fasolin LH, Cunha RL, Menegalli FC (2011) *Brazilian Journal of Engineering* 28:483-494.
- 3 Valiev OI, Sharov O, Kletter VY, Mulyukov RA, Borisov IM (2013) *Bulletin of Bashkir University [Vestnik Bashkirskogo universiteta]* 18:52-55. (In Russian)
- 4 Maksina E, Guryanov AO, Ermakov VV, Bykov DE, Ljamin AV (2013) *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences [Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk]* 15:1850-1852. (In Russian)
- 5 Minibaev VV, Ilyin IA, Pesterev SV (2009) *Drilling and Oil [Bureniye i neft']* 10: 44-46.
- 6 Dudlya N, Hairrov GB, Tretyak AY, Pink YN (2007) *Flushing fluid drilling [Promyvochnyye zhidkosti v bureanii]*. Part 1. Publishing House of KBTU, Almaty, Kazakhstan. 200 p. (In Russian)
- 7 Sharafutdinov ZZ, Sharafutdinova RZ (2004) *Petroleum engineering [Neftegazovoye delo]* 1:1-21. (In Russian)

## Development of alkaline/surfactant/polymer (ASP) flooding technology for recovery of Karazhanbas oil

<sup>1,2</sup>Zhappasbayev B.Zh.\*, <sup>1,2</sup>Gussenov I.Sh.,  
<sup>1,2</sup>Shakhvorostov A.V., <sup>3</sup>Nuradze N.,  
<sup>1,2</sup>Kudaibergenov S.E.

<sup>1</sup>Laboratory of Engineering Profile,  
K.I. Satpayev Kazakh National Research  
Technical University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Polymer Materials and  
Technology, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering Texas  
Tech University, Texas, USA

\*E-mail: birjan1987@mail.ru

The tertiary oil recovery methods like alkaline, surfactant and polymer (ASP) flooding are very perspective in order to achieve the synergetic effect out of the different impacts which are caused by these chemicals, which affect oil and water filtration in the reservoir and increase oil recovery. In this communication, we consider the applicability of hydrophobically modified polyampholyte – poly(hexadecylaminocrotonate)betaine (PHDACB) as ASP flooding agent for recovery of oil from Karazhanbas oilfield. As “polysoap”, the aqueous solution of PHDACB dissolved in aqueous KOH was used. This system combines the advantages of alkaline, surfactant and polymer and exhibits the synergistic effect. The laboratory results showed that the ASP flooding considerably increases the oil recovery in addition to water flooding. In perspective, the ASP flooding may substitute the steam injection and other thermal enhanced oil recovery (EOR) technologies.

**Keywords:** ASP flooding; water flooding; enhanced oil recovery; oil reservoir.

## Сілтілік/БЭЗ/ полимер (СБП) суландыру технологиясын Қаражанбас мұнайын өндіру үшін дамыту

<sup>1,2</sup>Жаппасбаев Б.Ж.\*, <sup>1,2</sup>Гусенов И.Ш.,  
<sup>1,2</sup>Шахворостов А.В., <sup>3</sup>Нураджи Н.,  
<sup>1,2</sup>Кудайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Инженерлік бейінді зертханасы,  
Қ.И.Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық  
техникалық зерттеу университеті,  
Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Полимерлік материалдар және  
технологиялары институты,  
Алматы қ., Қазақстан

<sup>3</sup>Химиялық инженерия департаменті Техас  
техникалық университеті, Техас, АҚШ

\*E-mail: birjan1987@mail.ru

Мұнай бергіштікті артырудың үшіншілік әдісі ретінде өнімді қабатқа сумен бірге сілті, БЭЗ және полимер ерітінділерін қоса айдай қосымша мұнай өндіруге және синергетикалық әсерге жетуге мүмкіндік береді. Бұл мақалада Қаражанбас кен орнына АСП ерітіндісін қосып су айдау әдісі ретінде гидрофобты-модификацияланған полиамфолит – поли(гексадециламинокротонат)бетаин (ПГДАКБ) реагентін қолдану мүмкіншіліктері зерттеледі. Полимерлік сабын ретінде КОН ерітіндісінде ерітілген ПГДАКБ қолданылады. Бұл ерітінділер жүйесі өзінде сілті, БЭЗ және полимер агенттерінің артықшылықтарын біріктіріп, синергетикалық әсер көрсетеді. Зертханалық зерттеулер дәстүрлі су айдауға қарағанда, АСП ерітіндісін қосып су айдау айтарлықтай мұнайбергіштікті арттыратынын көрсетті. АСП ерітіндісін қосып су айдау, жылулық әдістерді баламалы түрде алмастыруға мүмкіншіліктері бар.

**Түйін сөздер:** АСП суландыру; суландыру; мұнай өндіруді жағарылу; мұнай қабат.

## Разработка полимерного/щелочного/ПАВ (АСП) заводнения для увеличения нефтеотдачи месторождения Каражанбас

<sup>1,2</sup>Жаппасбаев Б.Ж.\*, <sup>1,2</sup>Гусенов И.Ш.,  
<sup>1,2</sup>Шахворостов А.В., <sup>3</sup>Нураджи Н.,  
<sup>1,2</sup>Кудайбергенов С.Е.

<sup>1</sup>Лаборатория инженерного  
профиля, Казахский национальный  
исследовательский технический  
университет им. К.И. Сатпаева,  
г. Алматы, Казахстан

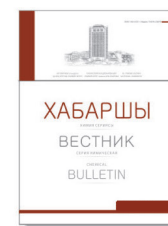
<sup>2</sup>Институт полимерных материалов и  
технологий, г. Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Департамент инженерной химии  
Техасский технологический университет,  
Техас, США

\*E-mail: birjan1987@mail.ru

Третичные методы увеличения нефтеотдачи такие как щелочное, ПАВ и полимерное (АСП) заводнение являются очень перспективными так как позволяют достичь синергетического эффекта от применения данных реагентов, что приводит к увеличению нефтеотдачи. В этой статье изучена возможность применения гидрофобно-модифицированного полиамфолита – поли(гексадециламинокротонат)бетаина (ПГДАКБ) для АСП заводнения на месторождении Каражанбас. В качестве «полимерного мыла» используется водный раствор ПГДАКБ растворённого в растворе КОН. Данная система объединяет в себе преимущества щелочного, ПАВ и полимерного агентов и демонстрирует синергетический эффект. Лабораторные результаты показали, что АСП заводнение значительно увеличивает нефтеотдачу по сравнению с обычным заводнением. АСП заводнение может стать альтернативной заменой тепловых методов увеличения нефтеотдачи.

**Ключевые слова:** АСП заводнение; заводнение; увеличение нефтеотдачи; нефтяной пласт.



## Development of alkaline/surfactant/polymer (ASP) flooding technology for recovery of Karazhanbas oil

<sup>1,2</sup>Zhappasbayev B.Zh. \*, <sup>1,2</sup>Gussenov I.Sh., <sup>1,2</sup>Shakhvorostov A.V., <sup>3</sup>Nuraje N., <sup>1,2</sup>Kudaibergenov S.E.

<sup>1</sup>Laboratory of Engineering Profile, K.I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering Texas Tech University, Texas, USA

\*E-mail: birjan1987@mail.ru

### 1. Introduction

Nowadays, tertiary oil recovery methods are making their contribution in extracting more oil from mature oilfields. Alkali-Surfactant-Polymer (ASP) flooding as one of the perspective methods has been used for over 20 years throughout the world [1]. In ASP flooding, alkali, surfactant and polymer are injected into the reservoir simultaneously or as separated slugs. Because of the synergetic effect of alkali, surfactant and polymer, the microscopic and macroscopic volumetric sweep efficiency improvement is achieved [2]. Improvement of microscopic displacement is attributed to the reduction of oil-water interfacial tension (IFT) by surfactants that were added and by those which were generated in-situ as a result of alkali reaction with naturally occurring organic acids in the oil. In order to function properly, surfactants should be distributed between oil and water phases, this is regulated by pH value and ionic strength. Alkali can reduce surfactant adsorption and change ionic strength of the solution. Addition of polymer leads to the thickening of the aqueous phase, which leads to a more even distribution of the displacement front and thus improvement of macroscopic sweep efficiency [3,4].

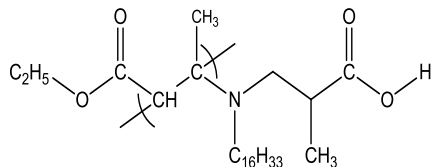
ASP method already proved its effectiveness for displacement of discontinuous oil trapped after primary water flooding. China was one of the first oil producing countries which early recognized high potential of ASP method for oil recovery. In 1994, application of ASP chemical flooding on Daqing oilfield allowed increasing the average pilot area oil production rate by more than 2 times and decreasing water cut by 20% [3, 5]. Russian company Salym Petroleum Development proposes its own innovative ASP method, which is claimed to recover 90% of original oil in place (OOIP) [6], but other ASP field projects

were mostly in Canada. Some of these projects allowed recovering 25% of the original oil in place incrementally. Despite of so high incremental recovery efficiency, large-scale projects started only after 2005 in China and Canada. The lack of ASP large-scale applications is related with the difficulties, which arise during the preparation of the injected solution and during the treatment of produced fluids. In addition, the understanding of the chemicals behavior inside a reservoir is not always clear [7]. Boost of oil production rate and decrease of water cut as a result of ASP flooding may come along with severe emulsification of produced fluids which will pose problems related with oil separation later on [3]. Nevertheless, ASP technology gains more attention from oil companies throughout the world. High potential of ASP method to increase oil recovery, possibility of solving the problems associated with oil-water separation after ASP flooding by simply choosing appropriate demulsifiers [8] and economic viability of the technology even at oil price of \$30-\$50 per barrel [9], all these reasons will lead to the shift in tertiary EOR methods towards application of ASP method for oil recovery improving from mature oilfields.

Application of ASP for improving heavy oil recovery may be more beneficial in comparison with thermal methods, which are dominant in recovering this oil, but may be not feasible due to the thin pay thickness of the reservoir [10] or in cases where application of these methods may pose geotechnical instability [11], economic restrictions or ecological problems [12]. World heavy oil reservoirs may exceed 4 trillion barrels. Thus, it is of great importance to rationalize reservoir management of these resources [13], and substitution of thermal EOR methods by ASP flooding for some oilfields may make production from these reservoirs more economically feasible.

## 2. Experiment

Hydrophobically modified polyampholyte – poly(hexadecylaminocrotonate)betaine (PHDACB) was synthesized by the procedure described in [14-16].



The structural unit of PHDACB was identified by Fourier NMR spectrometer Bruker 400 MHz (Bruker, Germany) in dimethylsulfoxide (DMSO). The average-number  $M_n$  and the average-weight  $M_w$  molecular mass of PHDACB measured in dimethylformamide (DMF) with the help of gel-permeable chromatograph "Malvern Viscotek 270 Dual Detector" (UK) were equal to  $1.56 \cdot 10^6$  and  $8.75 \cdot 10^6$  Dalton, respectively.

Samples of unconsolidated sand from Karazhanbas oilfield were densely packed into the cylindrical core holder (the length is 8.6 and the diameter is 4.3 cm) made from steel. Porosity of the models was measured by volume saturation method. Absolute air permeability of each sand pack was identified as well, all tested sand packs were characterized with the same air permeability of 6 Darcy. Brine and crude from Karazhanbas oilfield were used. Density and dynamic viscosity of oil at 30°C measured by Stabinger viscometer SVM 3000 were equal to  $0.9257 \text{ g cm}^{-3}$  and 300 mPa s, respectively. Salinity of brine was equal to  $90 \text{ g L}^{-1}$ . For evaluation of oil displacement

parameters several pore volumes (1 pore volume was equal to  $50 \text{ cm}^3$  of liquid) of chemical solutions were pumped through the sand packed tube with constant rate of injection  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . The PHDACB dissolved in aqueous solution of KOH was tested in the context of the efficiency of oil displacement against sodium dodecyl sulfate (SDS) and KOH solutions. All filtration processes were conducted by means of apparatus for core investigations UIC-C(2) (Russian Federation) (Figure 1).

All experiments were conducted in the following sequence:

1. Determination of sand pack air permeability;
2. Saturation of sand pack with brine;
3. Brine displacement with oil, measurement of initial oil and connate brine saturation;
4. Simulation of water flooding process – oil displacement by brine, measurement of oil displacement coefficient;
5. Injection of ASP solution into the water flooded sand pack model with the constant registration of changing of oil displacement coefficient.

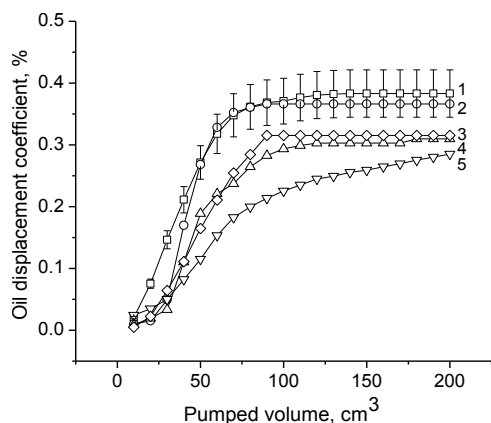
All experiments were conducted at 30°C, e.g. reservoir temperature of Karazhanbas oilfield.

## 3. Results and Discussion

Several experiments with varying concentrations of chemicals were conducted to investigate the oil displacement efficiency of the PHDACB dissolved in KOH aqueous solution. The results were compared with surfactant-only (SDS) and alkaline-only (KOH) flooding tests (Figure 2).



Figure 1 – UIC-C(2) apparatus for core investigations



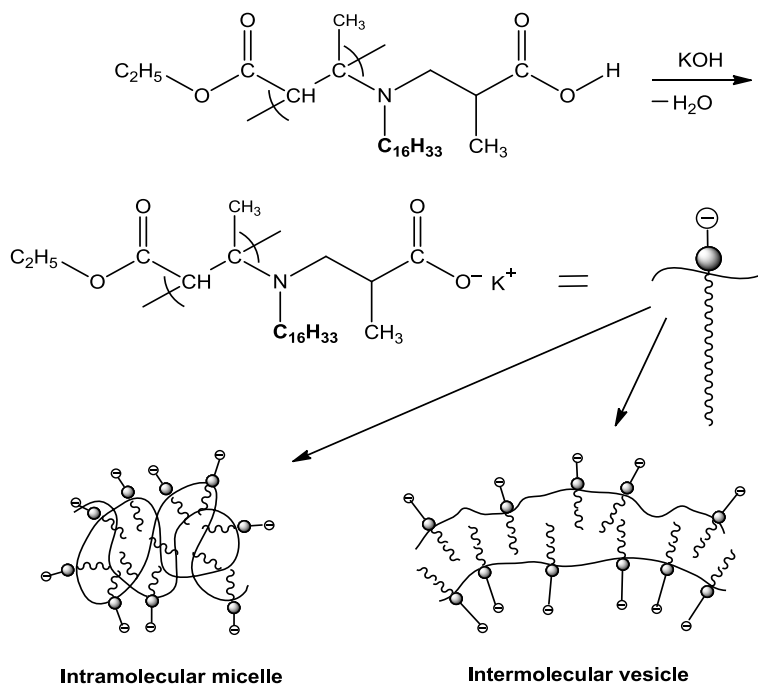
Curves 1,3 – SDS with concentration of 0.5 (1) and 0.125% (3). Curves 2,4 – poly(alkylaminocrotonate)betaine with concentration of 0.5 (2) and 0.125% (4). Curve 5 – 0.5% of KOH; error bars given for the curve (1) are correct for all curves

**Figure 2** – Effect of injection of various concentrations of alkali, SDS and PHDACB on oil displacement coefficient

Results of sand pack flooding experiments showed that the oil displacement coefficient reached 38 % in case of injection of 0.5% SDS solution, while injection of 0.5% solution of PHDACB dissolved in 0.5% aqueous KOH solution yielded up to 37% of oil displacement coefficient. Using 0.5% alkaline KOH solution resulted in 31% oil displacement coefficient after pumping of four pore volumes of alkaline solution through the model. Experiments showed that the displacement ability of SDS

solution is higher than that of KOH solution though alkaline curve is characterized by upward trend at the end of the experiment, so application of SDS accelerates the displacement of oil in comparison with KOH. The aqueous solution of PHDACB dissolved in KOH was used as “polysoap” acting as polymer, surfactant and alkaline simultaneously. The effect of “polysoap” is in the same level of SDS.

The acid number of a crude oil is one of the most important parameters in alkali flooding and illustrates the amount of natural soap that can be produced by the addition of alkali. The acid number of Karazhanbas oil was equal to  $0.54 \text{ mg g}^{-1}$ . The EOR mechanism by alkaline flooding seems the penetration of the alkaline solution into the crude oil and the subsequent formation of water-in-oil (W/O) droplet flow that tend to reduce the mobility of the water phase and damp viscous fingering, leading to the improvement of sweep efficiency. The role of SDS in EOR is prescribed to significant lowering of the interfacial tension between the rock and oil forming oil-in-water (O/W) microemulsions. It is very interesting to clarify the EOR mechanism by hydrophobic polybetaines. In aqueous KOH, the macromolecules are negatively charged because of ionization of carboxylic groups. Therefore, they have a relatively low adsorption to sandstone and clays that are also negatively charged. It is expected that in aqueous KOH, the PHDACB is able to form the micellar or vesicular structures stabilized by intramolecular or intermolecular hydrophobic interactions of long alkyl chains (Figure 3). The micelles and vesicles in aqueous solution are preserved from precipitation by the presence of negatively charged carboxylate ions.



**Figure 3** – Schematic representation of formation of intramolecular micelle and intermolecular vesicle structures of PHDACB in aqueous KOH solution.

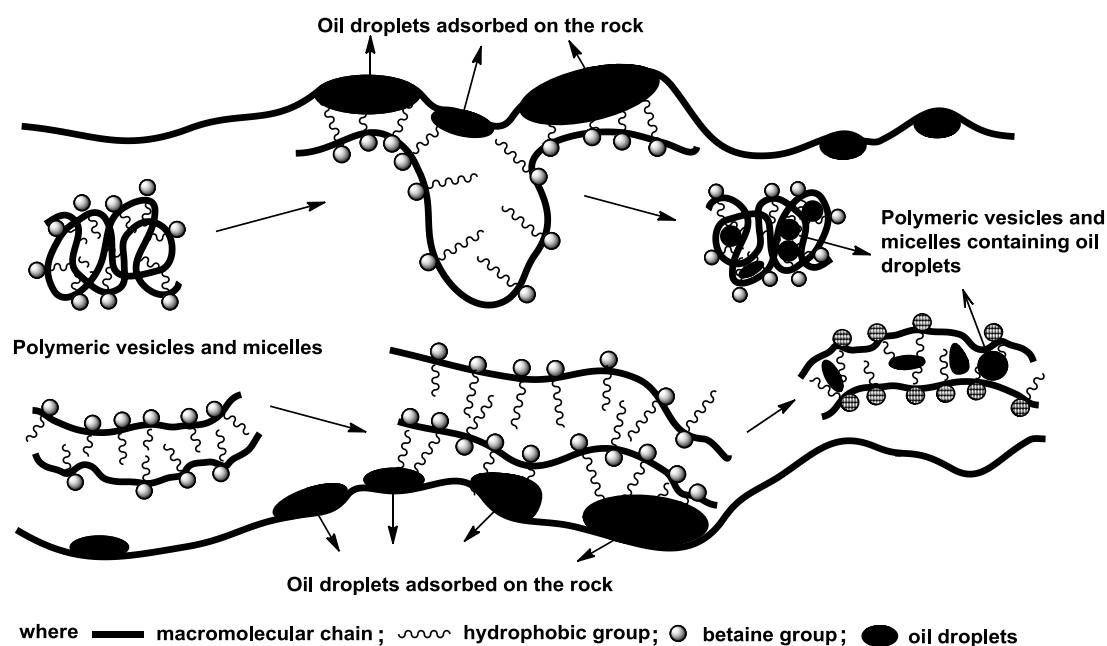


Figure 4 – The image of polymeric micellar flooding

Since in aqueous KOH the polymeric betaines can exist in the forms of micron- and nanosized micelles and vesicles consisting of hydrophobic core and hydrophilic edge [17], oil droplets adsorbed on the rock can imbibe into hydrophobic pockets forming O/W microemulsions. In the vicinity of rock/oil boundary, the long alkyl chains are probably inverted and dipped into oil environment, decrease the interfacial tension, entrap and sweep oil droplets then entrain along with the flowing aqueous phase (Figure 4). Partially unfolding of “polysoap” macromolecules near rock oil boundary may occur due to preferentially oil-wetness of hydrophobic groups and solvation of betaine parts by water.

Thus, hydrophobically modified polymeric betaines consisting of hydrophobic “tail” and hydrophilic “head” are perspective materials for heavy oil displacement due to combination the advantages of alkaline, surfactant and polymer and exhibiting the synergistic effect.

#### 4. Conclusion

It was shown that application of chemical flooding methods for EOR from Karazhanbas viscous oilfield has

#### References (GOST)

- 1 Charest M. Alkaline-surfactant-polymer (ASP) flooding in Alberta small amounts of the right chemicals can make a big difference // Canadian Discovery Digest. – 2013. – Vol.1. – P.20-50.
- 2 Nuraje N., Gussenov I., Tatykhanova G., Akhmedzhanov T., Kudaibergenov S. Alkaline/surfactant/polymer (ASP) flooding // International Journal of Biology and Chemistry. – 2015. – Vol.8, Is.1. – P.30-42.
- 3 Olajire A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects

potential to increase oil recovery on 38% in addition to conventional water flooding. Hydrophobically modified polyampholyte poly(alkylaminocrotonate) betaine was tested as polymeric soap in the context of the efficiency of oil displacement. It was shown that the “polysoap” has a high potential for EOR from viscous oil fields. It is expected that the ASP flooding for Karazhanbas oilfield can substitute the thermal oil recovery methods, which are not economically feasible.

#### Acknowledgements

This work was performed in the frame of the grant of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan 3397/GF4 “Development of the technology of obtaining hydrophobically-modified polymeric additives for inhibition of paraffin deposition and decreasing of pour point temperature of oil”.



and challenges // *Energy*. – 2014. – Vol.77. – P.963-982.

4 Sheng J.J. A comprehensive review of alkaline-surfactant-polymer (ASP) flooding // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Vol.9, Is.4. – P.471-489.

5 Youyi Zh., Qingfeng H., Weidong L., Desheng M., Guang-Zhi L. Recent progress and effects analysis of ASP flooding field tests // *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. – April, Tulsa, Oklahoma, USA, 2012. – P.8.

6 Nikitina A Salym Petroleum: ASP technology as a solution of the problem of traditional resources depletion // *Oil and Gas Vertical*. – 2014. – Is.10. – P.24-36.

7 Sheng J.J. Enhanced Oil Recovery Field Case Studies. – Houston, Texas: Gulf Professional Publishing, 2013 – P.203-220.

8 Shubo D., Gang Y., Zhanpeng J., Ruiquan Zh., Yen P.T. Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding // *Colloids and Surfaces* – 2005. – Vol.252. – P.113-119.

9 RPSEA Project #08123-02. Field demonstration of alkaline surfactant polymer floods in mature oil reservoirs brookshire dome, Texas, USA. URL: <http://research.engr.utexas.edu/sharma/sp-rpsea08123-02>

10 Yongge W., Mingzhe D., Ezeddin Sh. Study of Alkaline/Polymer Flooding for Heavy-Oil Recovery Using Channeled Sandpacks // *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. – 2011. – Vol.14, Is.3. – P.310-319.

11 Rahul K., Kishore K. M. ASP flooding of viscous oils. Proceeding of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – Florence, Italy, 2010. – P.11.

12 Report “Solar enhanced oil recovery. An in-country value assessment for Oman” of GlassPoint Solar Inc. – January, 2014.

13 Ganesh C.T. Heavy oil reservoir management. Proceedings of the Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. – Rio de Janeiro, Brazil, 1997. – P.13.

14 Didukh A.G., Koizhaiganova R.B., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Synthesis and characterization of novel hydrophobically modified polybetaines as pour point depressants // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 92. – P.1042-1048.

15 Aldyiarov T.K., Nasibullin M., Shakhvorostov A.V., Didukh A.G., Gabsattarova G.A., Kudaibergenov S.E. Novel effective pour point depressants for paraffinic oils // *Oil and Gas*. – 2015. – Is.5. – P.141-151.

16 Shakhvorostov A.V., Nurakhmetova Zh.A., Tatykhanova G.S., Nuraje N., Kudaibergenov S.E. Synthesis and characterization of hydrophobically modified polymeric betaines // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2015. – Is.3. – P.79-88.

17 Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Shakhvorostov A.V., Nuraje N., Kudaibergenov S.E. Physicochemical properties of hydrophobically modified polymeric betaine on the water-air interface // *Macromolecular Symposia*. – 2016. - In Press.

## References

1 Charest M (2013) *Can Disc Dig* 1:19-52.

2 Nuraje N, Gussenov I, Tatykhanova G, Akhmedzhanov T, Kudaibergenov S (2015) *Int J Biol Chem* 1(30):173-188.

3 Olajire AA (2014) *Energy* 77:963-982. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005>

4 Sheng JJ (2014) *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 9:471-489. <http://dx.doi.org/10.1002/apj.1824>

5 Youyi Z, Qingfeng H, Weidong L, Desheng M, Guang-Zhi L (2012) Recent Progress and Effects Analysis of ASP Flooding Field Tests. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 14-18 April, Tulsa, Oklahoma, USA. <http://dx.doi.org/10.2118/151285-MS>

6 Nikitina A (2014) *Oil and Gas Vertical [Neftegazovaya vertical]* 10:24-36. (In Russian)

7 Sheng J (2013) *Enhanced oil recovery field case studies*. Gulf Professional Publishing, Houston, Texas, USA. P.203-220. ISBN: 978-0-12-386545-8

8 Deng S, Yu G, Jiang Z, Zhang R, Peng Y (2014) *Colloid Surface* 252:113-119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.033>

9 RPSEA Project #08123-02 (2014) Field demonstration of alkaline surfactant polymer floods in mature oil reservoirs brookshire dome, Texas, USA. <http://research.engr.utexas.edu/sharma/sp-rpsea08123-02>

10 Yongge W, Mingzhe D, Ezeddin S (2011) *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 14:1-10. <http://dx.doi.org/10.2118/137460-PA>

11 Rahul K, Kishore M (2010) ASP flooding of viscous oils. Proceeding of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 19-22 September, Florence, Italy. <http://dx.doi.org/10.2118/135265-MS>

12 (2014) Report “Solar enhanced oil recovery. An in-country value assessment for Oman” of GlassPoint Solar Inc. – January, 2014.

13 Ganesh CT (1997) Heavy oil reservoir management. Proceedings of the Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Rio de Janeiro, Brazil. <http://dx.doi.org/10.2118/39233-MS>

14 Didukh AG, Koizhaiganova RB, Bimendina LA, Kudaibergenov SE (2004) *J Appl Polym Sci* 92:1042-1048. <http://dx.doi.org/10.1002/app.20075>

15 Aldyiarov TK, Nasibullin M, Shakhvorostov AV, Didukh AG, Gabsattarova GA, Kudaibergenov SE (2015) *Oil & Gas [Neft i Gaz]* 5(89): 141-151. (In Russian)

16 Shakhvorostov AV, Nurakhmetova ZhA, Tatykhanova GS, Nuraje N, Kudaibergenov SE (2015) *Chemical Bulletin of Kazakh National University* 3(79):79-88. <http://dx.doi.org/10.15328/cb645>

17 Seliverstova EV, Ibrayev NK, Shakhvorostov AV, Nuraje N, Kudaibergenov SE (2016) *Macromolecular Symposia* (In Press)

## N-изопропилакриламид негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

<sup>1</sup>Аликулов А.Ж. \*, <sup>1</sup>Мун Г.А.,  
<sup>1</sup>Тоқтабаева А.К., <sup>1</sup>Рахметуллаева Р.К.,  
<sup>2</sup>Ю В.К., <sup>2</sup>Мухаметканова А.М.,  
<sup>3</sup>Сейлханов Т.М.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>3</sup>Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ., Қазақстан  
\*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

Жұмыста алғаш рет N-изопропилакриламид (НИПААм) және N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин (ВОЭЦЭА) негізіндегі жаңа суда еритін катион типті сополимерлер заттық иницирлеу жолымен радикалды сополимерлеу арқылы синтезделіп алынды. Инициатор ретінде 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) қолданылды. Алынған сополимерлер қайнаған суда екі рет тұндырылды және 24 сағат бойы вакуумды кептіргіште кептірілді. Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің инфрақызыл спектрлері түсірілді. Сополимерлердің термиялық деструкциясын зерттеу мақсатында термогравиметриялық талдаулар жүргізілді. БМҚ НИПААм буындары аз сополимерлер үшін ыдырау төменірек температураларда басталатыны анықталды. Бұл массаның жоғалуы сополимер құрамындағы азот топтарының деструкциясы және ВОЭЦЭА буынындағы топтардың ыдырауымен түсіндіріледі. Яғни ВОЭЦЭА буындарының тізбегінде оттектің болуы сызықты сополимерлердің төмен температураларда ыдырауына жағдай жасайды. Сонымен қатар, жұмыста НИПААм-ВОЭЦЭА негізіндегі сызықты сополимер үшін дифференциалды сканирлеуші калориметрлік талдаулар жасалды. НИПААм-ВОЭЦЭА суда еритін сополимер үлгілерінің шынылану температуралары ( $T_g$ ) дифференциалды сканирлеуші калориметр құралының көмегімен өлшенді. Сополимер құрамында НИПААм буындарының артуымен  $T_g$  жоғарылайтыны анықталды. Бұл сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААМ буынының қатаңдығымен түсіндіріледі.

**Түйін сөздер:** N-изопропилакриламид; N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин; катионды сополимерлер; термосезімталдық.

## Изучение физико-химических свойств новых водорастворимых сополимеров катионного типа на основе N-изопропилакриламида

<sup>1</sup>Аликулов А.Ж. \*, <sup>1</sup>Мун Г.А.,  
<sup>1</sup>Тоқтабаева А.К., <sup>1</sup>Рахметуллаева Р.К.,  
<sup>2</sup>Ю В.К., <sup>2</sup>Мухаметканова А.М.,  
<sup>3</sup>Сейлханов Т.М.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Казахстан  
<sup>3</sup>Кокшетауский государственный университет имени Ш. Уалиханова, г. Кокшетау, Казахстан  
\*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

В работе впервые были синтезированы новые водорастворимые сополимеры катионного типа на основе N-изопропилакриламида (НИПААм) и N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амина (ВОЭЦЭА) путем радикальной сополимеризации. В качестве инициатора использовался 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН). Полученные сополимеры 2 раза осаждались в кипяченной воде и в течении 24 ч высушивались в вакуумном шкафу. Для определения функциональных групп в составе сополимеров были изучены инфракрасные спектры полученных сополимеров. Для исследования термической деструкции сополимеров был проведен термогравиметрический анализ. Было определено, что для сополимеров, в которых звенья НИПААм меньше в НМС, деструкция начинается при низких температурах за счет деструкции азотных групп в составе сополимера и группами звеньев ВОЭЦЭА. То есть наличие кислорода в цепи звеньев ВОЭЦЭА способствует деструкции линейных сополимеров при низких температурах. Также в работе для водорастворимых сополимеров на основе НИПААм-ВОЭЦЭА был проведен дифференциальный калориметрический анализ и определены температуры стеклования ( $T_g$ ) полученных сополимеров. Показано, что с ростом звеньев НИПААм в составе сополимера повышается  $T_g$ . Это объясняется свертыванием цепи линейного полимера и жесткостью звеньев НИПААм.

**Ключевые слова:** N-изопропилакриламид; N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин; катионные сополимерлеры; термочувствительность.

## Study of the physico-chemical properties of novel water-soluble copolymers of cationic type based on N-isopropylacrylamide

<sup>1</sup>Alikulov A.Zh. \*, <sup>1</sup>Mun G.A.,  
<sup>1</sup>Toktabayeva A.K., <sup>1</sup>Rakhmetullayeva R.K.,  
<sup>2</sup>Yu V.K., <sup>2</sup>Mukhametkanova A.M.,  
<sup>3</sup>Seilhanov T.M.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>3</sup>Sh. Ualikhanov Kokshetau state university, Kokshetau, Kazakhstan  
\*E-mail: alikulov.adilet@gmail.com

Novel water-soluble copolymers of cationic type have been synthesized by free-radical copolymerization of N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and N-(2-vinylxyethyl)-N-(2-cyanoethyl) amine (VOECEA) in ethanol solutions, employing 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as radical initiator. After the reaction, the resultant copolymers were precipitated twice in boiling water and was then vacuum-dried for 24 h. The obtained NIPAAm-VOECEA copolymers were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). It was observed that for copolymers with low moieties of NIPAAm in composition the degradation starts at low temperatures due to thermal decomposition of nitrogen groups of the copolymer. The presence of an oxygen in VOECEA backbone contributes the decomposition of linear copolymers at low temperatures. It was measured the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the synthesized copolymers. It was observed that with increasing the units of NIPAAm in copolymer composition the  $T_g$  increases due to the folding of linear polymer chain and the rigidity of NIPAAm moieties.

**Keywords:** N-isopropylacrylamide; N-(2-vinylxyethyl)-N-(2-cyanoethyl)amine; cationic copolymers; thermosensitivity.



## **N-изопропилакриламид негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу**

<sup>1</sup>Аликулов А.Ж.\*, <sup>1</sup>Мун Г.А., <sup>1</sup>Тоқтабаева А.Қ., <sup>1</sup>Рахметуллаева Р.К., <sup>2</sup>Ю В.К.,  
<sup>2</sup>Мухаметканова А.М., <sup>3</sup>Сейлханов Т.М.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

<sup>3</sup>Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ., Қазақстан

\*E-mail: [alikulov.adilet@gmail.com](mailto:alikulov.adilet@gmail.com)

### **1. Кіріспе**

Қазіргі кезде суда еритін және ісінетін полимерлерді қолдану аймақтарының кеңеюі жылдам дамып келе жатқан ғылыми бағыт – стимулсезімтал полимерлерді алумен байланысты. Полимерлердің стимулсезімталдығы олардың қоршаған орта параметрлерін (температура, электр өрісі, рН, иондық күш және т.б.) сәл өзгерткенде конформациялық ауысуларға қабілеттілігімен түсіндіріледі. Бұл ауысулар суда еритін макромолекулалар үшін тұнбаға түсумен, ал тігілгендер үшін коллапс-деколлапспен жүреді. Стимулсезімтал полимерлерді құрылымдау және олардың физика-химиялық қасиеттерін реттеудегі кең мүмкіндіктер олардың құрамындағы функционалдылығы әр түрлі құраушы буындарды үйлестіру арқылы жүзеге асырылады. Сонымен қатар, макротізбектердің гидрофильді-гидрофобты балансын түрлендіру арқылы полимерлерде ортаның рН-ның, иондық күшінің, электр өрісінің және температурасының өзгерістеріне кешенді түрде жауап беретін қабілетін тудыруға болады. Мұндай стимулсезімтал полимерлер макромолекулаларының дифильділігі, термосезімталдық сияқты бірегей қасиеттеріне байланысты заманауи химия және полимерлер технологиясының қарқынды дамып келе жатқан салаларының бірі болып табылады [1].

Суда еритін полимерлер негізіндегі стимулсезімтал материалдар ерекше қызығушылық тудыруда. Сыртқы ортаның аздаған өзгерістеріне жауап бере отырып, суда еритін полимерлер конформациялық ауысуларға ұшырап, еритін-діде жаңа фаза түзуі мүмкін [2].

Соңғы жылдары катионды полиэлектролиттердің

синтезі мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге көп көңіл бөлінуде. Суда еритін полиэлектролиттер полимерлерге де, электролиттерге де тән қасиеттерге ие болғандықтан, олар органикалық жоғарымолекулалық қосылыстардың ерекше тобына жатады. Олардың бұл ерекшелігі әр түрлі дисперсті жүйелермен әрекеттескендегі көрсететін бірқатар ерекше қасиеттерін түсіндіреді және полиэлектролиттерді халық шаруашылығының көптеген салаларында қолдануға мүмкіндік береді [3].

Жұмыста катион типті жаңа суда еритін сополимерлерді синтездеу үшін бастапқы мономерлер ретінде N-изопропилакриламид пен N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин қолданылды.

Жұмыстың мақсаты: НИПААм мен ВОЭЦЭА негізінде катион типті жаңа суда еритін сополимерлерді синтездеп алу, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

### **2. Тәжірибелік бөлім**

N-изопропилакриламид (97%; Sigma-Aldrich, АҚШ) қосымша тазалаусыз қолданылды.  $T_{\text{балқ.}} = 335-338 \text{ K}$ ,  $T_{\text{қай.}} = 362 \text{ K}$ .

N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин [4] жұмыста көрсетілген әдіспен моноэтаноламиннің винил эфирі мен акрилонитрилді бөлме температурасында 6 сағат бойы араластыру арқылы синтезделген. Мақсатты мономер қосалқы өнім – N-(2-винилоксиэтил)-N,N-ди-(2-цианоэтил) аминнен вакуумды айдау арқылы бөлініп алынған.  $T_{\text{қай.}} = 397 \text{ K}$ .

Азобисизобутиронитрил (98%; Sigma-Aldrich, АҚШ) қосымша тазалаусыз қолданылды.

Этил спирті, натрий хлориді, натрий гидроксиді, хлор-сутек қосымша тазалаусыз қолданылды.

НИПААМ-ВОЭЦЭА негізіндегі әр түрлі қатынастағы сополимерлер (бастапқы мономерлік құрам (БМҚ) [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50; 70:30; 90:10 мол.%) заттық иницирлеу жолымен радикалды сополимерлену арқылы алынды. Синтез спирттік ерітіндіде герметикалық жабық молибден шынысынан жасалған ампулада 60°C температурада жүргізілді. Ампуладағы реакциялық қоспаны оттегіден босату мақсатында аргонмен 10-15 мин уақыт бойы үрленді. Инициатор ретінде азобисизобутиронитрил қолданылды. Алынған сополимерлер қайнаған суда екі рет тұндырылды және вакуумды кептіргіште кептірілді.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің инфрақызыл спектрлері Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде («Spectrum Two IR Spectrometers», АҚШ) түсірілді. Барлық спектрлер бөлме температурасында 4000-400 см<sup>-1</sup> диапазонында алынған.

Сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу үшін термогравиметриялық және дифференциалды калориметрлік талдаулар жүргізілді. Термо-гравиметриялық талдаулар «Perkin Elmer, Pyris1TGA» (АҚШ) термогравиметриялық анализаторында жүргізілді.

НИПААМ-ВОЭЦЭА сызықты сополимерлерінің шынылану температуралары (T<sub>ш</sub>) PYRIS Diamond DSC» (АҚШ) дифференциалды сканирлеуші калориметрінде анықталды.

### 3. Нәтижелер және оларды талдау

Термосезімталдығымен сипатталатын жасанды полимердің ішінде кеңірек зерттелгені суда төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) бар гомо-N-изопропилакриламид (ПНИПААМ) негізіндегі жүйелер болып табылады. ПНИПААМ 32°C-ден төмен температурада еріп, ТКЕТ-тен жоғары темпе-

ратурада тұнбаға түседі. Бірақ НИПААМ сополимерлерінің құрамына байланысты ТКЕТ-ті жоғары не төмен аймаққа ығыстыруға болатыны [5] жұмыстарында көрсетілген.

Алайда бірнеше факторларға сезімтал болатын полимерлердің саны шектеулі, соның ішінде катионды полимерлердің қасиеттері аз зерттелген. Сондықтан қазіргі кезде катион типті полимерлерді өндірісте қол жетімді мономерлерден синтездеп алу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

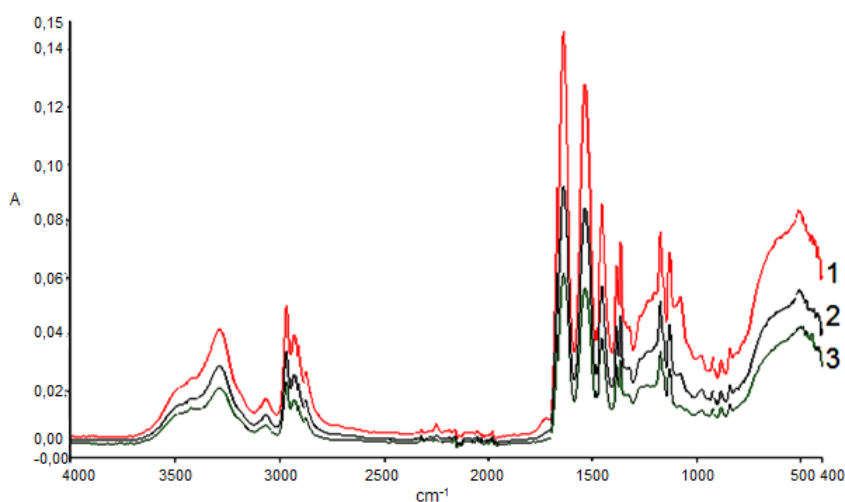
Жұмыста алғаш рет N-изопропилакриламид (НИПААМ) және N-(2-винилоксиэтил)-N-(2-цианоэтил) амин (ВОЭЦЭА) негізінде катион типті сызықты сополимерлері заттық иницирлеу жолымен радикалды сополимерлену арқылы синтезделіп алынды.

Сополимерлердің құрамындағы функционалды топтарды анықтау мақсатында НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің үш түрлі қатынасы үшін инфрақызыл спектрлері Фурье-түрлендіргіші бар ATR/FTIR спектрометрінде түсірілді (1-сурет). Барлық спектрлер бөлме температурасында 4000-400 см<sup>-1</sup> диапазонында алынған. 1-суретте көрсетілгендей, 2970 см<sup>-1</sup> және 2930 см<sup>-1</sup> шыңдары изопропилдің метил тобының және полимер тізбегіндегі метилен тобының ассиметриялық валентті тербелістеріне сәйкес келеді. 1535 см<sup>-1</sup> және шамамен 1640 см<sup>-1</sup> толқын сандары сәйкесінше амид және сутектік байланысты NH-топтарын сипаттайды. C-O-C жай эфир тобының тербелісі 1080 см<sup>-1</sup> шыңында байқалады.

Сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу үшін термогравиметриялық және дифференциалды калориметрлік талдаулар жүргізілді.

Термогравиметриялық талдау – үлгі массасының температура бойынша өзгерісі тіркеліп отыратын термиялық талдау әдістерінің бірі.

Талдаудың бұл түрі зерттелетін зат массасының температура бойынша өзгерісін бақылауға негізделген. Талдау



БМҚ [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50 (1); 70:30 (2); 90:10 (3) мол.%.

1-сурет – Суда еритін НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің ИҚ-спектрі

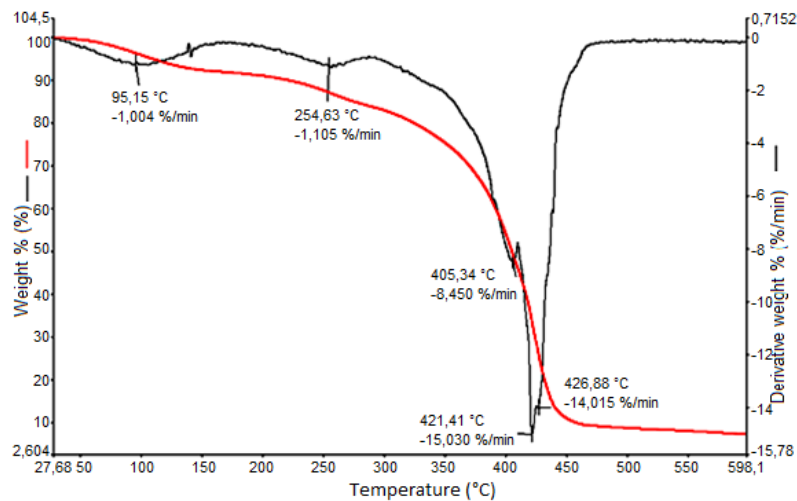
нәтижелері бойынша зат массасы өзгерісінің температураға немес уақытқа тәуелділігі түріндегі қисық тұрғызылады.

Термогравиметриялық талдау полимерлердің ыдырау температураларын, материалдардың ылғалдылығын, зерттелетін зат құрамындағы органикалық және бейорганикалық құрамдастардың үлесін, жарылғыш заттардың ыдырау нүктесін және еріген заттардың құрғақы қалдықтарын анықтауға мүмкіндік береді.

Термогравиметриялық талдауда НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерінің шамамен 10 мг үлгісі ыдысқа салынып, N<sub>2</sub> ортасында 10°C/мин жылдамдығымен 600°C-ге дейін қыздырылды. Ыдыстағы үлгінің массасы температураның функциясы ретінде үздіксіз тіркеліп отырды.

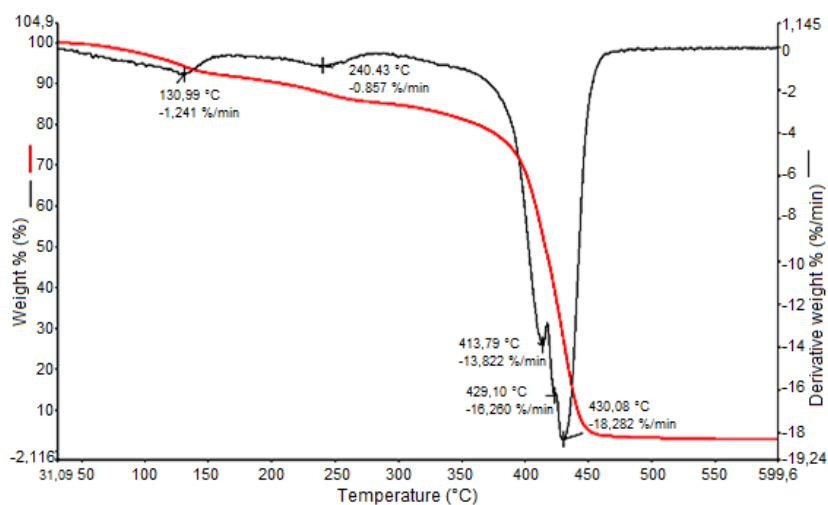
2-4-суреттерде әр түрлі қатынастағы суда еритін НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлері үшін

термогравиметриялық талдау қисықтары және олардың туындылары көрсетілген. 90-120°C температура аралығында сополимер массасының шамамен 5%-ның жоғалуы су және еріткіштердің булануымен байланысты. Оның себебі, бастапқы сатыда үлгі құрамында дымқылдық, су, еріткіш қоспалары болады, сондықтан температураны жоғарылатқанда олар ыдырауға бейім болып келеді. Келесі термодеструкция сатысында, 240-260°C температурада барлық сополимерлер жалпы массасының 12-13%-ын жоғалтады. Алайда, 5-суреттен көрініп тұрғандай, БМҚ НИПААм буындары аз сополимерлер үшін ыдырау төменірек температураларда басталады. Бұл массаның жоғалуы сополимер құрамындағы азот топтарының деструкциясы және ВОЭЦЭА буынындағы топтардың ыдырауымен түсіндіріледі. Яғни ВОЭЦЭА буындарының тізбегінде оттектің болуы сызықты



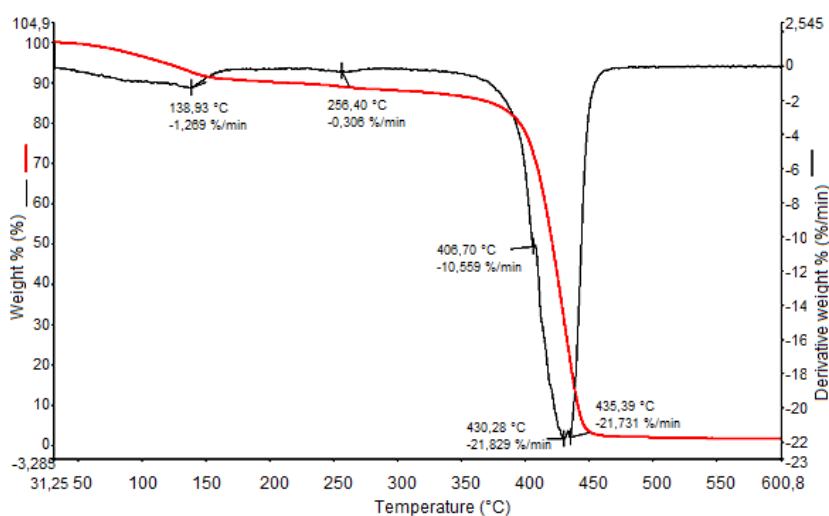
БМҚ [НИПААм]:[ВОЭЦЭА] = 50:50 мол.%.

2-сурет – НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



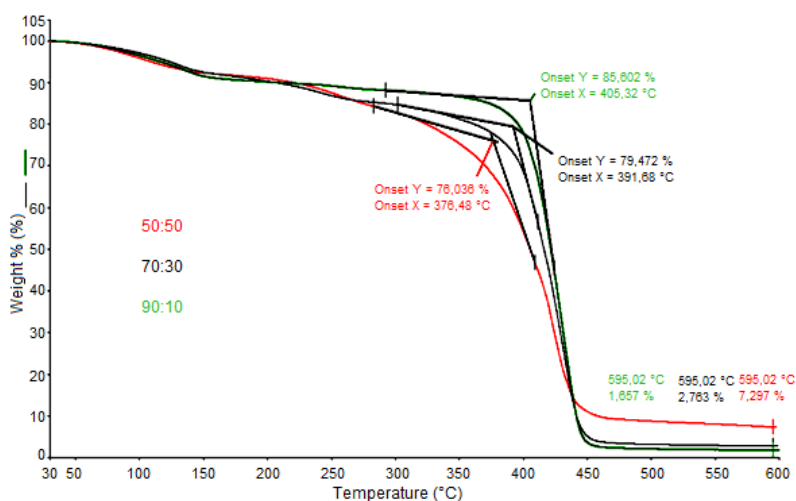
БМҚ [НИПААм]:[ВОЭЦЭА] = 70:30 мол.%.

3-сурет – НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



БМҚ [НИПААм]:[ВОЭЦЭА] = 90:10 мол.%.

4-сурет – НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерінің термогравиметриялық талдауы



БМҚ [НИПААм]:[ВОЭЦЭА] = 50:50; 70:30; 90:10 мол.%.

5-сурет – НИПААм-ВОЭЦЭА сополимерлерінің термогравиметриялық талдауы

сополимерлердің төмен температураларда ыдырауына жағдай жасайды.

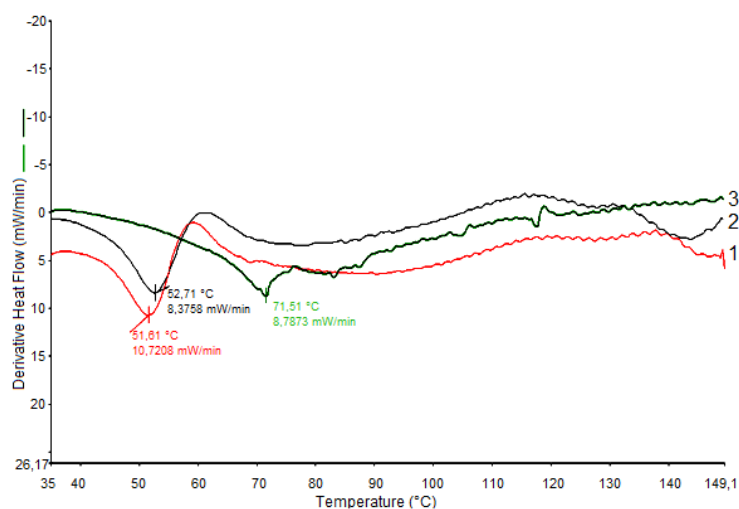
Жұмыста НИПААм-ВОЭЦЭА негізіндегі сызықты сополимер үшін дифференциалды сканирлеуші калориметрлік талдау жасалды.

Дифференциалды сканирлеуші калориметрия – эндо және экзотермиялық ауысуларды температураның функциясы ретінде өлшейтін кең тараған термиялық талдау әдістерінің бірі.

Дифференциалды сканирлеуші калориметрия қыздыру немесе суыту нәтижесінде затта жүретін өзгерістерді сипаттайтын жылу ағынын тіркеуге мүмкіндік береді. Бұл әдісте эталон мен үлгі бірдей жылдамдықпен қыздырылады немесе суытылады және олардың температуралары бірдей

болып тұрады. Өлшеу нәтижелері бойынша жылу ағынының температураға тәуелділігі түріндегі қисық тұрғызылады. Бұл әдіспен шынылану температурасын, балқу температурасын, кристалдану температурасын, қату температурасы мен кинетикасын, тотығу басталатын температураны және жылу-сыымдылықты анықтауға болады.

НИПААм-ВОЭЦЭА суда еритін сополимер үлгілерінің шынылану температуралары ( $T_{ш}$ ) дифференциалды сканирлеуші калориметр құралының көмегімен өлшенді. Дифференциалды калориметрлік талдау нәтижелері 6-суретте көрсетілген. [6] сәйкес НИПААм гомополимерінің  $T_{ш}$  шамамен 85-130°C. Сополимер құрамында НИПААм буындарының артуымен  $T_{ш}$  жоғарылайтыны анықталды. 6-суреттен көрініп тұрғандай, БМҚ 90% НИПААм буын-



БМҚ [НИПААМ]:[ВОЭЦЭА] = 50:50 (1); 70:30 (2); 90:10 (3) мол.%.

**6-сурет** – НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерлерінің дифференциалды сканирлеуші калориметрлік талдауы

дары бар сополимердің шынылану температурасы 72°C тең. Бірақ 50:50 және 70:30 мол.% сополимерлері үшін  $T_{ш}$  мәні 51-53°C-ге дейін төмендейді. Бұл сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААМ буынының қатаңдығымен түсіндіріледі. Сонымен, БМҚ-дағы НИПААМ буынының шамасы артқан сайын  $T_{ш}$  артатыны анықталды.

#### 4. Қорытынды

Қорыта келе, алғаш рет НИПААМ-ВОЭЦЭА негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлер синтезделіп алынды. ИҚ-спектроскопия әдісі көмегімен НИПААМ-ВОЭЦЭА сополимерінің құрамы анықталды. Сонымен қатар, термиялық ыдырауы мен шынылану температуралары термогравиметриялық, дифференциалды сканирлеуші

калориметрлік талдаулар көмегімен зерттелді. Алынған мәліметтерге сәйкес бастапқы мономерлік қоспада НИПААМ буындары 90%-дан 50%-ға төмендегенде сополимер ВОЭЦЭА буындарымен байытылады. БМҚ-да НИПААМ буындары азайған сайын сополимерлердің ыдырауы төменірек температураларда басталатыны анықталды. Бұл массаның жоғалуы сополимер құрамындағы азот топтарының деструкциясы және ВОЭЦЭА буынындағы топтардың ыдырауымен түсіндіріледі. Яғни ВОЭЦЭА буындарының тізбегінде оттектің болуы сызықты сополимерлердің төмен температураларда ыдырауына жағдай жасайды. БМҚ-дағы НИПААМ буынының шамасы артқан сайын шынылану температурасы артатыны анықталды. Бұл сызықты полимер тізбегінің шумақталуымен және НИПААМ буынының қатаңдығымен түсіндіріледі.

#### Әдебиеттер тізімі

- 1 Iijima M., Nagasaki Y. Synthesis of poly[N-isopropylacrylamide-g-poly(ethylene glycol)] with a reactive group at the poly(ethylene glycol) and its thermosensitive self-assembling character // J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.- 2006.-Vol. 44. – P. 1457-1469.
- 2 Serra L., Domenech J., Peppas N.A. Design of poly(ethylene glycol)-tethered copolymers as novel mucoadhesive drug delivery systems // Eur. J. Pharm. and Biopharm.- 2006.-Vol. 63. – P. 11-18.
- 3 Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A., Dworak A., Tsvetanov C. B. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // Prog. Polym. Sci.- 2007.-Vol. 32.-№11. – P. 1275-1343.
- 4 Пралиев К.Д., Ю. В.К., Исакова С.А., Тараков С.А. Синтез и превращения 2-цианоэтильных производных винилового эфира моноэтаноламина // Изв. МН-АН РК, Сер. хим.- 1998.- № 6. – С.28-31.
- 5 Kujawa P. and Winnik F.M Volumetric studies of aqueous polymer solutions using pressure perturbation calorimetry: a new look at the temperature-induced phase transition of poly (N-isopropylacrylamide) in water and D<sub>2</sub>O // Macromolecules.- 2001.-Vol. 43. – P. 4130-4135.
- 6 Rakhmetullaeva R.K., Nurkeeva Z.S., Sergaziyev A.D., Dubolozov A.V. Novel copolymers of N-isopropylacrylamide and vinyl ether of ethyleneglycol // Eurasian Chem. Tech. Journal.- 2004.-Vol. 6. – P.279-284.

#### References

- 1 Iijima M, Nagasaki Y (2006) J Polym Sci Pol Chem 44:1457-1469. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.21264>

- 2 Serra L, Domenech J, Peppas NA (2006) *Eur J Pharm Biopharm* 63:11-18.
- 3 Dimitrov I, Trzebicka B, Muller A, Dworak A, Tsvetanov CB (2007) Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities // *Prog Polym Sci* 32:1275-1343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.07.001>
- 4 Praliyev KD, Yu VK, Iskakova SA, Tarakov SA (1998) Proceedings of DS-AS of RK [Izvestiya MN – AN RK. Seriya khimicheskaya] 6:28-31. (In Russian)
- 5 Kujawa P, Winnik FM (2001) *Macromolecules* 43:4130-4135. <http://dx.doi.org/10.1021/ma002082h>
- 6 Rakhmetullaeva RK, Nurkeeva ZS, Sergaziyev AD, Dubolazov AV (2004) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 6:279-284.





## Влияние способов пробоподготовки на фотометрическое определение содержания теллура и кобальта в образцах медных концентратов

<sup>1</sup>Бутенко В.В., <sup>2</sup>Яковлева Т.Н.,  
<sup>1</sup>Троеглазова А.В.\*, <sup>3</sup>Злобина Е.В.,  
<sup>3</sup>Коротков И.С., <sup>1</sup>Аубакирова Р.А.

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова,  
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет,  
г. Барнаул, Россия

<sup>3</sup>Центр физико-химических методов исследования и анализа,  
г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: troeglasovaa@mail.ru

Применяемые в заводских лабораториях методики определения кобальта и теллура в медных концентратах отличаются длительностью и трудоёмкостью. Лимитирующей стадией анализа является предварительная химическая подготовка проб. Проведение разложения промышленных образцов концентрированными минеральными кислотами в открытых системах не позволяет улучшить метрологические характеристики методик, поэтому усовершенствование способов пробоподготовки является актуальным и представляет практический интерес. Работа посвящена определению оптимальных условий предварительной химической подготовки образцов медных концентратов для последующего определения в полученных растворах кобальта и теллура спектрофотометрическим методом. Разложение образцов проводили кислотным растворением в индивидуальных минеральных кислотах и их смесях при нагревании в открытой системе, а также в закрытой системе при воздействии ультразвука и микроволнового излучения. Для выбора оптимальных условий разложения исследуемых образцов в закрытой системе варьировали время контакта фаз, мощность ультразвукового генератора. Интенсификация процессов разложения медных концентратов азотной кислотой (1:1) ультразвуком и микроволновым излучением позволила количественно перевести кобальт и теллур в раствор за 20 и 30 мин соответственно. При этом снизилось количество применяемых реагентов, и повысилась точность определения за счет проведения процесса в строго идентичных условиях.

**Ключевые слова:** медные концентраты; пробоподготовка; разложение; кобальт; теллур; кислотное растворение; ультразвуковое воздействие; микроволновое разложение.

## Мыс концентратының сынамаларындағы теллур және кобальт мөлшерін фотометриялық талдау әдісіне үлгі дайындаудың әсері

<sup>1</sup>Бутенко В.В., <sup>2</sup>Яковлева Т.Н.,  
<sup>1</sup>Троеглазова А.В.\*, <sup>3</sup>Злобина Е.В.,  
<sup>3</sup>Коротков И.С., <sup>1</sup>Әубәкірова Р.Ә.

<sup>1</sup>С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті,  
Өскемен қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Алтай мемлекеттік университеті,  
Барнаул қ., Ресей

<sup>3</sup>Физико-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

\*E-mail: troeglasovaa@mail.ru

Зауыттық зертхана әдістері мыс концентратындағы кобальт және никельді анықтау ұзақ уақыт тұндыруымен ерекшеленеді. Талдаудың шекті кезеңі химиялық үлгі дайындау болып табылады. Өнеркәсіптік үлгілерді кеңейтуді ашық жүйеде минералдық қышқылдарда іске асыру метрологиялық әдістемелердің сипаттамаларын жақсартуға мүмкіндік бермейді, сондықтан сынама дайындау әдістерін жетілдіру өзекті болып табылады және практикалық қызығушылық тудырады. Бұл жұмыс спекрофотометриялық талдау әдісінен кейін алынған ерітіндідегі мыс концентратының сынамаларындағы теллур және кобальттың химиялық үлгілерін оңтайлы жағдайда дайындауға арналған. Үлгілердің ыдырауы ашық жүйеде қыздыру арқылы жеке минералды қышқылдары мен оның қоспаларында еріту және жабық жүйеде УДЗ және микротолқынды сәулелену әсеріне ұшыраған кезде жүреді. Жабық жүйеде үлгілердің ыдырауының қолайлы жағдайы ретінде әртүрлі фазалардың байланыс уақыты, қуаты ультрадыбыстық генераторынан алынды. Мыс концентратын азот қышқылында (1:1) ыдырау процестерін қарқындату ультрадыбыстық және толқынды сәуле береді, тиісінше, ерітіндідегі кобальт және теллурдың сандық мәні 20 және 30 мин болады. Бұл қолданылатын реагенттер мөлшерін төмендетіп, бірдей қатаң жағдайда процестің анықтау дәлдігін жақсартады.

**Түйін сөздер:** мыс концентраттары; үлгі дайындау; ыдырау; кобальт; теллур; қышқылды еріту; ультрадыбыстық тазарту; микротолқынды ыдырау.

## Effect of sample preparation methods on photometric determination of the tellurium and cobalt content in the samples of copper concentrates

<sup>1</sup>Butenko V.V., <sup>2</sup>Yakovleva T.N.,  
<sup>1</sup>Troeglazova A.V.\*, <sup>3</sup>Zlobina E.V.,  
<sup>3</sup>Korotkov I.S., <sup>1</sup>Aubakirova R.A.

<sup>1</sup>S. Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

<sup>2</sup>Altai state University, Barnaul, Russia

<sup>3</sup>Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: troeglasovaa@mail.ru

Methods of determination of cobalt and nickel in copper concentrates currently used in factory laboratories are very labor intensive and time consuming. The limiting stage of the analysis is preliminary chemical sample preparation. Carrying out the decomposition process of industrial samples with concentrated mineral acids in open systems does not allow to improve the metrological characteristics of the methods, for this reason improvement the methods of sample preparation is quite relevant and has a practical interest. The work was dedicated to the determination of the optimal conditions of preliminary chemical preparation of copper concentrate samples for the subsequent determination of cobalt and tellurium in the obtained solution using tellurium-spectrophotometric method. Decomposition of the samples was carried out by acid dissolving in individual mineral acids and their mixtures by heating in an open system as well as by using ultrasonification and microwave radiation in a closed system. In order to select the optimal conditions for the decomposition of the samples in a closed system the phase contact time and ultrasonic generator's power were varied. Intensification of the processes of decomposition of copper concentrates with nitric acid (1:1), ultrasound and microwave radiation allowed to transfer quantitatively cobalt and tellurium into solution spending 20 and 30 min respectively. This reduced the amount of reactants used and improved the accuracy of determination by running the process in strictly identical conditions.

**Keywords:** copper concentrates; sample preparation; decomposition; cobalt; tellurium; acid dissolving; ultrasonification; microwave decomposition.



## Влияние способов пробоподготовки на фотометрическое определение содержания теллура и кобальта в образцах медных концентратов

<sup>1</sup>Бутенко В.В., <sup>2</sup>Яковлева Т.Н., <sup>1</sup>Троеглазова А.В.\* , <sup>3</sup>Злобина Е.В.,  
<sup>3</sup>Коротков И.С., <sup>1</sup>Аубакирова Р.А.

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup>Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия

<sup>3</sup>Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: troeglasovaa@mail.ru

### 1. Введение

Высокое содержание кобальта в земной коре (0,002%) наряду с высокой степенью его рассеяния, а также истощение большинства месторождений, делают рентабельным получение кобальта в качестве побочного продукта переработки медных концентратов [1,2]. Теллур относят к группе редких и рассеянных элементов, мировые запасы его в рентабельном сырье составляют 40-50 тыс. т. в медных и полиметаллических месторождениях. Теллур получают в результате комплексной переработки свинцово-цинковых концентратов [2].

Разнообразие, сложность состава и низкие содержания кобальта и теллура в промышленных образцах, а также длительность методик их определения наряду с необходимостью обеспечения в условиях заводских лабораторий экспрессности, ставят перед химиками-аналитиками задачу усовершенствования стадии пробоподготовки, лимитирующей весь процесс анализа. Аналитический контроль металлургических образцов включает количественное переведение аналита в раствор и, по возможности, максимальное отделение его от сопутствующих элементов, влияющих на аналитический сигнал [3-6].

Известные способы разложения образцов медных концентратов различаются в зависимости от цели анализа. Чаще всего для разложения применяют растворение индивидуальными кислотами и их смесями. Способ кислотного растворения удовлетворяет требованиям заводских лабораторий, поскольку он обеспечивает оптимальную кислотность фоновых растворов, не требует

применения дорогостоящих платиновых тиглей, как в случае щелочного сплавления, и является относительно простым и экспрессным способом [5]. Способы разложения проб медных концентратов, применяемые реактивы, а также методы дальнейшего определения кобальта и теллура в полученных растворах обобщены в таблице 1 [7].

Следует отметить, что регламентируемые в ГОСТ 3222127 [7] способы разложения образцов медных концентратов с целью перевода в раствор кобальта и теллура довольно продолжительны и занимают от 40 мин до 18 ч [1]. Для интенсификации процесса разложения образцов осуществляют в закрытой системе при ультразвуковом и микроволновом воздействии при варьировании природы реагента и времени контакта фаз. В работе [7] определение кобальта в различных типах почв осуществляли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией в растворах, полученных после микроволнового разложения азотной кислотой. Предел обнаружения метода составляет 0,04 мкг/г. Ультразвуковое разложение применяется для определения концентрации кобальта, мышьяка, бария, меди, свинца, никеля, стронция, ванадия и цинка в почвах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [8]. Результаты анализа растворов после ультразвукового разложения сопоставимы с результатами, полученными при определении содержания аналитов в растворах после микроволнового облучения. Данные, описывающие определение кобальта и теллура в металлургических образцах, в том числе в медных концентратах, в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы состоит в исследовании различных способов интенсификации пробоподготовки образцов медных концентратов УК МК ТОО «Казцинк», позволяющих сократить время переведения в раствор кобальта и теллура для их дальнейшего фотометрического определения.

## 2. Эксперимент

Стандартные растворы кобальта с концентрацией основного компонента 2,7 г/л готовили растворением точной навески перекристаллизованного сульфата кобальта в дистиллированной воде по методике [9]. В работе применяли стандартный образец состава ионов теллура с концентрацией 1 г/л. Рабочие растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением исходных растворов. Для исследований применяли только свежеприготовленные растворы.

Для проведения исследований использован образец медного концентрата УК МК ТОО «Казцинк». Пробу медного концентрата предварительно измельчали, высушивали при температуре 105°C до постоянной массы. Полуколичественный анализ исследуемого образца проводили с использованием

рентгенофлуоресцентного спектрометра СРВ-1М (Техноаналит, Казахстан). Основные условия измерений, проводимых на рентгенофлуоресцентном спектрометре, представлены в таблице 2. Состав медного концентрата по результатам проведенного анализа приведен в таблице 3.

В большинстве случаев для переведения кобальта и теллура в раствор достаточной является обработка пробы кислотой-окислителем: соляная, серная, азотная кислоты. Для растворения оксида кремния и повышения степени переведения в раствор аналитов в систему вводили фтористоводородную кислоту, влияние которой устраняли путем добавления борной кислоты.

Поэтому в качестве реагентов для кислотного растворения применяли следующие реактивы:  $\text{HNO}_3$  (хч, ГОСТ 4461-77),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (хч, ГОСТ 4204-77),  $\text{HCl}$  (хч, ГОСТ 3118-77),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (ГОСТ 18704-78),  $\text{HF}$  (хч, ГОСТ 10484-78),  $\text{NaF}$  (чда, ГОСТ 4463-76).

Для разложения проб медных концентратов в закрытой системе использовали ультразвуковой технологический аппарат «АЛЕНА» УЗТА-0,15/22-0 (Россия) и микроволновую систему для Speed Wave Four Technology (Bergh of Products, Германия), оснащенную тефлоновыми автоклавами.

Таблица 1 – Способы разложения образцов медных концентратов [7]

Способ разложения	Реагенты для разложения	Аналит	Метод анализа	Диапазон определяемых содержаний, %
Кислотное растворение	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	Co	Фотометрический	-
		Te	Экстракционно-атомно-абсорбционный	0,0010 - 0,10
	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Te	Фотометрический	0,0005 - 0,1
	$\text{NaF} + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3$	Co	Фотометрический	0,001 - 0,2
	$\text{NaF} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$	Co	Атомно-абсорбционный	0,005 - 0,2
	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF} + \text{HClO}_4$	Co	Атомно-абсорбционный	0,005 - 0,2
Сплавление	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Co	Атомно-абсорбционный	0,005 - 0,2

Таблица 2 – Условия измерения на рентгенофлуоресцентном спектрометре СРВ-1М

Кристалл-анализатор	LiF200
Время экспозиции (в зависимости от концентрационного диапазона аналита)	30-50 с
Аналитическая линия	Co $\alpha$ 1, порядок 1 Te $\alpha$ 1, порядок 2
Длина волны	1788 нм (Co), 902 нм (Te)
Учет дрейфа	FeK $\beta$ 1, порядок 1
Учет фона	по двум точкам
Напряжение	40 кВ
Ток трубки	500 мкА

Содержание кобальта и теллура в растворах определяли спектрофотометрически по светопоглощению комплексного соединения кобальта (III) с нитрозо-Р-солью ( $\lambda=540$  нм) и комплекса теллура с хлоридом олова соответственно ( $\lambda=400-420$  нм) [7] на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр», Россия). Влияние железа и меди на фотометрическое определение кобальта, устраняли кипячением раствора после добавления индикатора нитрозо-Р-соли. Матричные элементы не оказывают значительного влияния на аналитический сигнал определения теллура.

Разложение пробы медного концентрата проводили при нагревании образца с индивидуальными минеральными кислотами в открытой системе при температуре, не превышающей  $165^{\circ}\text{C}$  [7]. С целью интенсификации процесса разложение проводили в закрытых системах при воздействии на реакционную смесь

ультразвуковым (УЗ) и микроволновым облучениями (МВ). Для выбора оптимальных условий разложения исследуемых образцов в закрытой системе варьировали время контакта фаз, мощность ультразвукового генератора. При варьировании каждого фактора отбирали по три навески исследуемой пробы медного концентрата. Условия разложения представлены в таблице 4.

Для каждого раствора, полученного после разложения проб медных концентратов, выполняли по три единичных определения, а затем вычисляли среднее арифметическое значение оптической плотности, по которому находили массовую концентрацию аналита в растворе пробы, используя градуировочный график. За результат анализа ( $\hat{C}$ ) принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

**Таблица 3** – Состав исследуемой пробы медного концентрата

Наименование образца	Состав пробы, %					
Медный концентрат ЗГОК № 2139	Cu	9,5	As	0,029	S	0,21
	Pb	3,5	Sb	0,012	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,95
	Zn	2,79	CaO	0,2	MgO	0,95
	Fe	24,9	SiO <sub>2</sub>	13,09	Cd	0,012

**Таблица 4** – Условия кислотного растворения проб медных концентратов

№ способа разложения	Реагент	Время контакта фаз, мин	Условия	Физическое воздействие		
1	HNO <sub>3</sub> (1:1)	40	165°C	Термический нагрев		
2	3HCl+HNO <sub>3</sub>	90	165°C			
3	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	90	165°C			
4	NaF+HCl+HNO <sub>3</sub>	1440	165°C			
5-1	HNO <sub>3</sub> (1:1)	10	20 Гц	Ультразвуковое воздействие		
5-2		20				
5-3		30				
5-4		10	30 Гц			
5-5		20				
5-6		30				
5-7		10	50 Гц			
5-8		20				
5-9		30				
6-1		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)	5		200°C; P=25 В	Микроволновое облучение
6-2			15			
6-3			30			
7			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)			
8-1	HNO <sub>3</sub> +HCl+HF		5			
8-2			15			
8-3			30			
9	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +HCl+HF		30			

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты анализа растворов, полученных после разложения проб медных концентратов в открытой системе при термическом нагреве (способы №1-4), представлены в таблице 5. Как следует из приведённых данных, максимальное вскрытие проб медных концентратов обеспечивает растворение образца в растворе азотной кислоты (1:1) в течение 40 мин при термическом нагреве системы (способ 1). Процесс, вероятно, сопровождается образованием нитратов матричных и примесных элементов, в том числе кобальта, а также теллуристой кислоты.

Результаты разложения образцов в закрытых системах под действием ультразвука и микроволнового облучения представлены в таблице 6. Как следует из приведённых данных, увеличение времени воздействия на реакционную систему ультразвука (способы 5-1 – 5-9) приводит к лучшему разложению образца – максимальные содержания и кобальта и теллура в растворе обнаруживаются при времени

процесса 20 мин и более. Микроволновое излучение позволяет полностью перевести в раствор только кобальт азотной кислотой (способ 6-3), извлечение теллура не превышает 50% при использовании различных смесей кислот, а также при увеличении времени экспозиции МВ до 30 мин. Применение в качестве реагентов при микроволновом облучении раствора  $H_2SO_4$  (1:1) и смеси кислот  $H_3BO_3 + HCl + HF$  (способы 7 и 9 соответственно) оказалось неэффективным, пробы медных концентратов не вскрываются.

Таким образом, наибольшая полнота переведения кобальта и теллура в раствор может быть обеспечена способами № 5-3 для теллура и способами № 5-3, 6-3 для кобальта. Перечисленные способы соответствуют следующим условиям:

5-3	$HNO_3$ (1:1)	Время контакта фаз 20 мин	Мощность ультразвукового генератора 20 Гц
6-3	$HNO_3$ (1:1)	Время контакта фаз 30 мин	Температура 200°C, микроволновое облучение

Таблица 5 – Результаты анализа пробы медного концентрата в открытой системе

Номер способа разложения	Определение содержания кобальта			Определение содержания теллура		
	$\hat{C}_{Co} \cdot 10^{-4}$ , % масс.	$S \cdot 10^{-4}$	$S_p$ , % отн.	$\hat{C}_{Te} \cdot 10^{-3}$ , % масс.,	$S \cdot 10^{-3}$	$S_p$ , % отн.
1	40,70	1,15	2,84	35,00	2,31	6,66
2	6,23	0,81	13,00	2,00	0,17	10,20
3	22,00	3,46	15,80	10,00	0,67	6,42
4	9,17	1,04	11,40	1,00	0,21	18,40

Таблица 6 – Результаты анализа пробы медного концентрата в закрытой системе

Номер способа разложения	Определение содержания кобальта			Определение содержания теллура		
	$\hat{C}_{Co} \cdot 10^{-4}$ , % масс.	$S \cdot 10^{-4}$	$S_p$ , % отн.	$\hat{C}_{Te} \cdot 10^{-2}$ , % масс.	$S \cdot 10^{-2}$	$S_p$ , % отн.
5-1	24,10	0,12	0,48	4,10	0,23	5,68
5-2	40,70	0,12	2,84	8,60	0,35	4,03
5-3	40,70	0,12	0,48	9,90	0,50	5,10
5-4	24,10	0,12	0,48	5,90	0,42	7,10
5-5	40,70	1,15	2,84	9,30	0,12	1,25
5-6	40,70	1,15	2,84	9,90	0,42	4,19
5-7	24,10	0,12	0,48	5,90	0,42	7,02
5-8	40,70	1,15	2,84	10,10	0,31	3,01
5-9	40,70	1,15	2,84	10,20	0,40	3,92
6-1	26,10	1,08	4,14	4,10	0,42	10,4
6-2	11,00	1,00	9,09	4,50	0,69	15,30
6-3	41,60	1,00	2,40	4,20	0,24	5,55
7	Проба не вскрыта			Проба не вскрыта		
8-1	7,91	0,82	10,4	3,20	0,15	4,49
8-2	7,53	0,50	6,68	3,40	0,37	10,80
8-3	7,00	0,17	2,47	2,60	0,34	13,00
9	Проба не вскрыта			Проба не вскрыта		

#### 4. Заключение

На основании проведенных исследований определены оптимальные условия разложения проб медных концентратов для фотометрического определения кобальта и теллура. В качестве факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс растворения, исследованы: природа химического реагента, время экспозиции, вид и условия физического воздействия.

Максимальному переведению кобальта и теллура в раствор с последующим определением аналита из одной навески способствует растворение в азотной кислоте (1:1) при

ультразвуковом воздействии в течение 20 мин и мощности ультразвукового генератора 20 Гц. Проведение процесса разложения в закрытой системе позволяет обеспечить достижение высокой степени воспроизводимости результатов анализа за счет соблюдения строго идентичных условий.

#### Благодарности

Работа выполнена в соответствии с календарным планом госбюджетной темы № 290/2015 «Разработка аналитических средств контроля технологического процесса переработки медных концентратов».

#### Список литературы

- 1 Киселев А.Л. Перспективы создания сырьевой базы никеля и кобальта в Казахстане // Известия НАН РК. Серия геологическая. – 2003. – №6. – 2003. – С.28-35.
- 2 Пашков Г.Л., Кокорина А.Н. Рассеянные элементы – спутники свинца, цинка: распределение в технологических циклах переработки полиметаллических свинцово-цинковых руд // Материалы II Международного конгресса "Цветные металлы". – Красноярск, 2010. – Раздел III. – С.193-201.
- 3 Сафарова В.И., Шайдулин Г.Ф., Михеева Т.Н., Кудашева Ф.Х., Низамутдинова Н.Р. Способы пробоподготовки почвы, донных отложений и твердых отходов для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т.76, № 2. – С.10-14.
- 4 Башилов А. Микроволновая подготовка проб к элементному анализу – вчера, сегодня, завтра // Аналитика. – 2011. – №1. – С.6-14.
- 5 Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
- 6 Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М., Бакланов А.Н. Ультразвуковая интенсификация пробоподготовки различных генетических типов почв при определении подвижных и валовых форм химических соединений // Грунтознавство. – 2005. – Т.6, №1. – С.99-107.
- 7 ГОСТ 32221-2013. Концентраты медные. Методы анализа. Введ. 01.01.15. – М.: Стандартинформ, 2014. – 119 с.
- 8 Delgado-Povedano M.M., Luque de Castro M.D. Ultrasound-assisted analytical emulsification-extraction // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – Vol.45. – P.1-13.
- 9 Ilander Aki, Väisänen Ari. An ultrasound-assisted digestion method for the determination of toxic element concentrations in ash samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol.602. – P.195–201.
- 10 Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 402 с.

#### References

- 1 Kiselev AL (2003) Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan. Geological Series [Isvestia NAN RK. Seriageologicheskaya] 6:28-35. (In Russian)
- 2 Pashkov GL, Kokorina AN (2010) Trace elements – satellites lead, zinc: distribution in the technological cycle of polymetallic lead-zinc oresprocessing [Rasseyanie elementi – sputnik svintza, zinka: raspredelenie v technologicheskikh ziklah pererabotki polimetallicheskikh svinzovo-zinkovihrud]. Abstracts of the II International Congress «Non-Ferrous Metals – 2010», Krasnoyarsk, Russia. P.193-201. (In Russian)
- 3 Safarova VI, Shaydulín GF, MikheevaTN, Kudasheva FH, Nizamutdinova NR (2010) Factory Laboratory. Diagnosis materials [Zavodskay laboratoria. Diagnostika materialov] 2:10-14. (In Russian)
- 4 Bashilov A (2011) Analytics [Analitika] 1:6-14. (In Russian)
- 5 KarpovYA, Savostin AP (2003) Methods of sampling and sample preparation [Metody probootbora i probopodgotovki]. "BINOM. Knowledge Laboratory", Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-9963-2584-9
- 6 Chmilenko FA, Smityuk NM, Baklanov AN(2005) Gruntoznastvo [Gruntosnavstvo] 6:99-107. (In Russian)
- 7 (2014) GOST 32221-2013. Copper concentrates. Methods of analysis [Mednie koncentraty. Metody analiza]. Moscow, Russia. (In Russian) ]
- 8 Delgado-Povedano MM, Luque de Castro MD (2013) Trac-Trend Anal Chem 45:1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.011>
- 9 Ilander A, Väisänen A (2007) Anal Chima Acta 602:195–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.09.015>
- 10 Korostelev PP (1964) Preparation of solutions for chemical-analytical works [Prigotovlenie rastvorov dlya khimico-analiticheskikh rabot]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)

## Новые научные направления в развитии аналитической химии

Матакова Р.Н.

Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
\*E-mail: rema.matakova@kaznu.kz

В статье показано, что открытие элементов с наноразмерами дало возможность синтезировать новые химические соединения без химической реакции и определило основу эффективного развития наноаналитической химии в последние два десятилетия.

В статье большое внимание уделяется перспективному развитию биоаналитической химии, основанной на безреагентных сенсорных методах анализа биохимических процессов с целью борьбы с быстропротекающими опасными инфекциями века.

Показана необычная возможность развития «зеленой» химии в направлении аналитического контроля производства и окружающей среды, исключающего вредные выбросы в атмосферу путем использования неожиданных свойств ионных жидкостей.

**Ключевые слова:** наноразмеры; наноаналитическая химия; инфекция; сенсорный метод; «зеленая» химия.

---

## Жаңа ғылыми бағыттар талдағыш химияның дамуында

Матакова Р.Н.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан  
\*E-mail: rema.matakova@kaznu.kz

Мақалада наноөлшемді элементтердің ашылуы жаңа химиялық қосылыстарды химиялық реакциясыз синтездеуге мүмкіндік беріп, соңғы екі онжылдықтағы наноаналитикалық химияның эффективті дамуының негізін қалағаны көрсетілген.

Мақалада ғасырдың қауіпті жылдам өтетін инфекциялармен күресу мақсатында биохимиялық процестерді талдаудың реагентсіз сенсорлық әдістерге негізделген биоаналитикалық химияның дамуына көп көңіл бөлінген.

Иондық сұйықтықтардың қасиеттерді қолдану арқылы атмосфераға зиянды шығарылымдарды жоюға мүмкіндік беретін өндірісті және қоршаған ортаны аналитикалық бақылау бағытында «жасыл» химияның дамуы мүмкіндігі көрсетілген.

**Түйін сөздер:** наноөлшемдер; наноталдағыш химия; инфекция; сенсорлық әдіс; «жасыл» химия.

---

## New research directions in the development of analytical chemistry

Matakova R.N.

Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: rema.matakova@kaznu.kz

The article shows that discovering nanoscale elements made it possible to synthesize new chemical compounds without chemical reaction and defined the basis of effective development of nanoanalytical chemistry in the past two decades.

The article focuses on the prospective development of bioanalytical chemistry, based on reagentless sensory methods of analysis of biochemical processes to cure fast dangerous infections of the century.

Unusual opportunity of development of «green» chemistry in the direction of the analytical control of production and the environment, eliminating harmful emissions into the atmosphere through the use of unexpected properties of ionic liquids have been shown.

**Key words:** nanoscales; nanoanalytical chemistry; infection; touch method; «green» chemistry.





## Новые научные направления в развитии аналитической химии

Матакова Р.Н.

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

\*E-mail: rema.matakova@kaznu.kz

В конце 20 века была открыта четвертая аллотропная форма углерода – фуллерен, представляющий собой многоатомную молекулу с необычной симметрией, наноразмера, содержащую от 60 до 216 атомов. Фуллерит – удивительный молекулярный кристалл, в узлах решетки которого находятся молекулы фуллерена, символизирует собой звено между неорганическим и органическим веществом. Навыки работы с открытой к этому времени уникальной туннельной и сканирующей электронной микроскопией позволили увидеть воочию эти открытые наночастицы, вращать их и даже перемещать в нужное место. Это позволило создавать новые наноконструкции с невиданными ранее физическими и химическими свойствами – нанопорошки, нановолокна, наностержни, наноуглеродные луковицы, нанокластеры, нанокристаллы, наноленты, нанопроволоки, квантовые точки и, наконец, нанотрубки. В 2011 г. Европейская комиссия уточнила понятие «наноматериалы». «Наноматериалы - это материалы, состоящие из элементов с наноразмерами от 1 до 100 нм». Итак, появилась возможность синтезировать новые химические соединения без химической реакции. Наступила фактически новая эра технологии и химии одиночных молекул. Необычные физические, химические и каталитические свойства наноматериалов не могли не привлечь внимания аналитиков. За короткое время развился настоящий бум применения наноматериалов в традиционных методах разделения и концентрирования анализируемых веществ, в самых различных методах анализа и создании сенсоров самых различных назначений [1]. Результаты разнообразных и многочисленных исследований по применению наноматериалов в анализе обсуждены более чем в восьми десятках обзоров. Число публикаций в мире по данным «Scopus» составляет 1,5 млн., в России к 2009 году число публикаций составило 1989. Число публикаций в

мире, начиная с 2003 г., возрастает в 1,5-2 раза каждый год, термин «нано» в российском сегменте встречается более 10 млн. раз [2-3].

К настоящему времени создается объективная необходимость выделить наноаналитику в отдельное направление аналитической химии и дать ей определение [4]. «Наноаналитика – раздел аналитической химии, развивающий принципы и методы применения в анализе нанотехнологий и особых свойств веществ в «наноразмерном состоянии». К наноаналитике относятся [1, 4-6]:

- применение жидких и твердых нанообъектов в качестве средств улучшения размерных методов разделения и концентрирования веществ;
- измерительные нанотехнологии, цель которых определение размеров наночастиц, характеристика морфологии поверхности и межфазных границ распознавания отдельных атомов и молекул на поверхности электродов и создание чувствительных слоев сенсоров;
- анализ с применением наночастиц и нанообъектов с целью улучшения его качества и снижения определяемых содержаний.

Наноструктуры используются сегодня в самых различных методах. Наночастицы (в особенности Au, Ag, Pt, Pd), квантовые точки (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, PbSe и др.) применяются в люминесцентном и спектрометрическом методах. Квантовые точки образуют с биоаналитами конъюгаты, давая высокий выход люминесценции и относительно узкие спектральные полосы [1]. Наночастицы золота и серебра применяют для усиления оптического поглощения, флуоресценции, светорассеяния. Углеродные трубки, благодаря большой внутренней поверхности, используются в качестве сорбентов в процессах разделения, концентрирования и

определения анализируемых веществ [7, 8], обеспечивая эффективную адсорбцию различных веществ – газов, диоксинов, ионов фтора, свинца и т.д. [8]. Мицеллы и близкие к ним наноструктуры используются как химические реакторы в фотометрическом и люминесцентном анализе. Наночастицы металлов с органическими лигандами применяются для разделения лекарственных веществ в методе жидкостной хроматографии. В настоящее время развивается электрокинетическая хроматография и мицеллярная экстракция без участия органических растворителей [1]. Селективные сорбенты были получены на основе наноструктурированных полимеров кремнеземных материалов. Функционализированные наночастицы кремния в качестве ферментов использовались для определения биомолекул [3-5]. Использование наноструктур дает возможность произвести миниатюризацию аналитических приборов на микрочипах [3].

Особенно широко используются наноструктуры в спектроскопических и электрохимических методах анализа, и это неудивительно. По числу публикаций в мире и приобретенному опыту их применения спектрометрия занимает второе место после хроматографии, а электроаналитика – третье. В электрохимических методах анализа используются высокая каталитическая активность наноструктур, снижение перенапряжения редокс-реакций при их участии в электродном процессе, повышение чувствительности и селективности электрохимического отклика. Нанопокртия электродов-сенсоров значительно расширяют круг анализируемых аналитов, причем с акцентом на субстраты. Предметом электрохимических исследований в самое последнее время является получение информации о работе живых клеток, отдельных рецепторов, о переносе нервных импульсов с использованием нанотехнологий. И сами наночастицы применяются в электрохимических исследованиях как композиты в живых клетках для целей медицинской диагностики [9, 10].

Можно привести лишь некоторые ценные данные этих методов в море современных достижений наноэлектроаналитики.

Особые свойства наночастиц золота в количестве всего 0,006% в угольно-пастовом электроде резко улучшает его основные характеристики – чувствительность, селективность и надежность, особенно в отношении органических соединений (гидрохинона, допалина). Включения наночастиц серебра в модифицированный поливинилпиридином электрод проявляют необычно высокие каталитические свойства в реакциях переноса электрона с белка при определении низкомолекулярных органических субстратов [9]. Большие перспективы имеет применение углеродных нанотрубок в электроанализе и биосенсорах. Углеродные нанотрубки ускоряют электродные реакции, модификация электродов углеродными нанотрубками значительно улучшает рабочие характеристики ДНК-сенсоров. Стекланные электроды, модифицированные углеродными нанотрубками, пригодны

для выявления потенциальной мутагенной активности многочисленных антибиотиков [8]. Наноструктурированные полимеры и кремнеземные материалы используются в качестве мембраны и чувствительных элементов [1]. Нульмерные материалы, наночастицы, нанокластеры, нанокристаллы и квантовые точки имеют размеры меньше волны Бройля электрона и потому способны поглощать энергию электромагнитного излучения в видимой и ближней УФ-области электромагнитного спектра. Сильное поглощение и рассеяние электромагнитной энергии придает наночастицам (Au, Ag иногда Cu и Al) яркую окраску и другие необычные оптические свойства, что послужило их применению в оптических сенсорах [9].

Следует выделить наиболее интересные оптические методы анализа, основанные на использовании единичной частицы в спектроскопии резонансного рэлеевского рассеяния для резкого снижения фонового шума. На серебряной наночастице удалось детектировать молекулы гексадекантиола на уровне зептамоль ( $10^{-21}$  моль). А сенсор на золотой частице, модифицированной биотином, способен детектировать всего 50 молекул ( $10^{-22}$  моль) стрептавидина. Квантовые точки – нанокристаллы неорганических полупроводниковых материалов диаметром от 1 до 12 нм используются только в оптических сенсорах, работающих на явлении флуоресценции [3].

Последние крупные достижения биологии и энзимологии положили начало развитию нового направления в аналитической химии – биоаналитической химии, основанной на безреагентных методах анализа биохимических процессов с использованием сенсоров. Появление биоаналитической химии на рубеже XX и XXI веков связано с назревшей необходимостью решения широкого круга биомедицинских проблем и задач генетической диагностики возрастных онкологических и аутоиммунных заболеваний. Первоочередной и приоритетной задачей здравоохранения сегодня является создание надежных экспресс-диагностик. Это обусловлено как появлением опасных быстропотекающих инфекций и распространением давно известных заболеваний, так и реальной нарастающей угрозой биотерроризма. Получение экспресс-диагностик напрямую связано с разработкой сенсоров различного целевого назначения, основной функцией которых является установление химических факторов, влияющих на ДНК и ее биохимические функции. В биоаналитике преобладающее распространение получили электрохимические сенсоры – потенциометрические и амперометрические [9]. Основной функцией этих сенсоров является фиксирование аналитического сигнала ферментов, белков, нуклеиновых кислот живых клеток, биологических тканей в биохимических превращениях [11, 12].

Классифицированные по основному участнику биохимических процессов ферментные и ДНК-сенсоры различаются характером взаимодействия биологического компонента с определяемым веществом и способу формирования аналитического сигнала. В

ферментном сенсоре фиксируется аналитический сигнал электрохимической реакции превращения исходного субстрата, либо продукта его превращения, катализируемого ферментом. В ДНК-сенсорах фиксируется аналитический сигнал биохимического аффинного взаимодействия в поверхностном слое с образованием комплексов антиген-антитело или ДНК-белок.

Выбор фермента в ферментных сенсорах определяется, прежде всего, природой субстрата, участвующего в биохимических превращениях, протекающих в живых организмах, с участием одного или двух ферментов. При выборе фермента принимаются во внимание также доступность его использования, стабильность при хранении и иммобилизации, наличие удобных способов регистрации аналитического сигнала. Ферменты используются не только в ферментных сенсорах, но и в ДНК-сенсорах в качестве метки. Их активность является мерой содержания определяемого вещества – белка или олигонуклеотида. Скорость ферментативной реакции, протекающей на поверхности преобразователя сигнала, определяют по изменению концентрации субстратов или продуктов их превращения в ходе реакции. Проблемными задачами развития биосенсоров являются выбор биологического компонента, его интегрирование в состав биосенсора и оптимизация условий его функционирования [13].

С помощью ферментного биосенсора можно оценить активность самого фермента по величине тока и потенциала. Это позволит установить содержание кислорода, глюкозы, холестерина, гемоглобина, креатинина, молочной кислоты и контролировать состояние истощения организма, подагру, мочекаменную болезнь, атеросклероз, сахарный диабет и даже глубину инфаркта миокарда [9]. Практическому применению природных ферментов для аналитических целей препятствует, прежде всего, их малая доступность, неустойчивость во времени их растворов, препаратов при хранении и воздействии на них различных тепловых химических факторов, невозможность многократного использования одной и той же порции фермента из-за сложности отделения его от других компонентов раствора, высокая стоимость очищенных препаратов. В связи с этим увеличивается количество используемых биокомпонентов за счет внедрения генетических модифицированных белков, включая антитела, рецепторные клеточные мембраны и ДНКзимы. Их включение в состав биосенсоров расширяет потенциометрические области их применения, облегчает иммобилизацию и регистрацию сигнала, увеличивает устойчивость, чувствительность и селективность аналитического сигнала в отношении аналитов [13]. При создании ферментных сенсоров большое внимание биохимиков уделяется иммобилизации ферментов на поверхности электродов из полярных органических растворителей [14]. Так, были получены препараты ферментов, удерживаемых в нафине. Такая иммобилизация значительно повысила чувствительность аналитического сигнала за счет оптимальной конформации белка в мембране,

улучшила проницаемость биокаталитического слоя для кислорода и малополярных органических субстратов. Предложены способы иммобилизации аминоксидаз на поверхности стеклянных электродов, модифицированных медиаторными системами или ртутными пленками с последующей электрохимической регистрацией продуктов ферментативного превращения субстрата –  $H_2O_2$ . В составе ферментных сенсоров широко используются электроды, модифицированные комплексами берлинской лазури [14]. Вместо капризных ферментов, имеющих ряд существенных недостатков, более предпочтительнее использовать бактерии, микроорганизмы и биологические ткани, хотя такие сенсоры страдают низкой селективностью, большим временем отклика. Группа исследователей под руководством Брайниной Х.З. создала бесферментный сенсор для определения антигена клещевого энцефалита, в котором в качестве метки используется конъюгат белок А-коллоидное серебро [15].

Нуклеиновые кислоты и, прежде всего, дезоксирибонуклеиновые кислоты – наиболее перспективные элементы распознавания в составе биосенсорных систем. В ДНК-сенсорах обычно регистрируют электрохимические изменения самих молекул ДНК, адсорбированных на электроде. Этот сигнал формирует отклик биохимических реакций, либо электрохимических превращений меток (электрохимически активных группировок, ферментов, органических комплексов переходных металлов), взаимодействующих с ДНК. ДНК-сенсоры перспективны для скрининга и исследования фармакокинетики новых лекарств и биологически активных пищевых добавок [16-17]. Они позволяют использовать последовательность нуклеотидов специфических участков ДНК и благодаря этому идентифицировать патогенные микроорганизмы и вирусы для установления отцовства, раннего обнаружения генетических аномалий, врожденных мутаций, новых противораковых препаратов [17]. Одна из основных проблем дальнейшего развития ДНК-сенсоров состоит в повышении информативности сигнала и его биохимической достоверности. Эта проблема может быть решена путем сочетания ДНК с другими биохимическими компонентами, участвующими в метаболических превращениях органических соединений, например, с ферментами. Они способны в значительной степени влиять на сродство определяемых соединений к ДНК, на их ДНК-повреждающее действие [18]. Значительный эффект повышения электрокаталитических свойств в реакциях переноса электрона с некоторых белков, кофакторов (например, гемоглобина), электропроводности, снижение перенапряжения редокс-реакций, расширение диапазона определяемых концентраций и повышение селективности биохимических реакций (например, определение допамина и ряда других биологически активных соединений) дает применение наночастиц Ag, Pt, Ru, Li, Cu в модифицированном поверхностном слое стеклоглеродных, пирографитовых и углеродно-волоконистых электродах [11].

Например, для обнаружения ДНК сибирской язвы используют наночастицы для повышения чувствительности сенсора. В работе [19] для обнаружения всего 5-10 нитей ДНК с высокой точностью использовали магнитные частицы оксида железа, а также наночастицы золота, стабилизированные нитратом, в электрохимических биосенсорах с нуклеиновыми кислотами. При этом нет необходимости использовать дополнительные метки и индикаторы. Другим перспективным направлением использования наноразмерных объектов в ДНК-сенсорах являются углеродные нанотрубки. Их большой внутренний объем позволяет предпочтительно размещать внутри их маркеры (металлы и их оксиды) в иммунохимических реакциях и ДНК-зондах. Углеродные нанотрубки сорбируют белки и другие органические соединения, являются носителями кофакторов-ферментов, усиливают электрокаталитические эффекты, резко повышая электропроводность. Так, углеродные нанотрубки могут проводить электрический ток с плотностью до  $10^9$  а/см<sup>2</sup>, тогда как для металлов максимальная плотность тока составляет  $10^5$  а/см<sup>2</sup>. Ионные жидкости и их гели открывают возможность использования ионных жидкостей в составе биосенсоров.

Так, иммобилизация лакказы в геле ИЖ-УНТ на поверхности графитового электрода используется в амперометрических сенсорах, чувствительных к кислороду, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ионам. Адсорбция гемоглобина и глюкооксидазы на гелях ИЖ-УНТ использована в биосенсорах для определения воды, глюкозы, допамина в присутствии мочевины и аскорбиновой кислот [11, 13, 10].

Проблема чистоты воздуха, воды и сохранения природы – насущная проблема дальнейшего устойчивого развития человечества. Сегодня мы стоим перед дилеммой – без химии нет развития цивилизации, и в то же время мир подошел к последней черте своего выживания. Следует безотлагательно встать на путь развития «зеленой» химии, представляющей собой, прежде всего, рациональный способ мышления в химии [20-21]. По своей сути «зеленая» химия – новое направление в химии, к которой относится любое усовершенствование химических процессов, положительно влияющих на среду обитания человека, включая его самого. В настоящее время многими лабораториями мира разрабатываются химические реакции и процессы, призванные не допустить вредных выбросов в окружающую среду крупнотоннажными химическими производствами. Среди 12 принципов «зеленой» химии есть принцип, касающийся аналитического контроля: «Нужны новые аналитические методы контроля в реальном режиме времени с целью предотвращения образования вредных веществ» [21]. Для реализации «зеленой» аналитической химии целесообразно использовать в качестве безопасных реагентов «сверхкритические» жидкости – CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, в меньшей степени NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и др. Среди основных путей реализации «зеленой» аналитической химии видится на данном этапе замена традиционных органических растворителей.

Многолетними трудами химиков создан совершенно новый растворитель – ионная жидкость, обладающая уникальными свойствами, отвечающими требованиям «зеленой» химии [22-23]. Ионные жидкости – это расплавы органических солей (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) [24], находящиеся в основном в жидком состоянии в широком интервале температур, в ряде случаев ниже комнатной. Ионные жидкости состоят из объемных органических катионов и неорганических (или органических) анионов. Несимметричность такого строения, а также пространственная изолированность зарядов препятствуют организации кристаллической структуры и обуславливают ионный характер жидкой фазы. Ионные жидкости обладают комплексом неожиданных свойств – негорючесть, нетоксичность, термостойкость, гидрофобность, способность растворять большое число соединений (в том числе биополимеры), низкая температура плавления. Ионные жидкости – универсальные растворители для практического использования благодаря возможности их получения с любыми заданными свойствами из возобновляемых источников. Уже сегодня универсальность свойств ионных жидкостей открывает их широкое применение в самых разнообразных аналитических методах. Ионные жидкости используются в газовой хроматографии (в стационарных фазах), в производстве капиллярных колонок (фирма Supelco), в капиллярном электрофорезе, в парофазном анализе [25], в различных областях оптических измерений благодаря способностям ионных жидкостей качественно заменить традиционные иммерсионные среды в масс-спектрометрии.

Высокая сольватирующая способность, нетоксичность, негорючесть, высокая полярность позволяют использовать ионные жидкости в качестве органических растворителей для замены токсичных и дорогостоящих органических молекулярных растворителей в процессах разделения и концентрирования в химическом анализе [25]. Изучена ионообменная экстракция органических соединений различных классов (фенолов, алифатических и ароматических аминов, кислот) из воды на основе катионов ди- и триалкилимидозата [25]. В присутствии комплексообразующих реагентов ионные жидкости экстрагируют ионы щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии краун-эфиров [26].

Благодаря высокой полярности, нерастворимости в воде, хорошей электропроводности ионные жидкости могут быть использованы в качестве фоновых электролитов в электрохимических методах [27], что позволит потенциометрически определять щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, тогда как в обычных растворителях это сделать практически невозможно. Такая возможность создается благодаря широкому «электрохимическому окну» ионных жидкостей – области электрохимической инертности этих растворителей.

Наиболее перспективными являются ионообменные и пластифицирующие свойства ионных жидкостей, что позволяет использовать их в качестве составляющих

мембран ион-селективных электродов в потенциометрии. Так, ионные жидкости были использованы в качестве дополнительного компонента в пластифицированной поливинилхлоридной мембране электрода, селективного к гидрофильному сульфат-иону [28]. Ионные жидкости используются в электроанализе для модифицирования электродов самими ионными жидкостями или материалами на их основе. Ионные жидкости могут быть использованы в качестве модификаторов поверхности стеклоглеродных электродов, проявляющего экстракционные качества по отношению к определяемому веществу (например, катехоламинов). Модифицирование графитовых электродов гелями на основе ионных жидкостей и углеродных трубок активно используют при разработке сенсоров и чувствительных датчиков для определения соединений в биохимических жидкостях. Ионные жидкости и их гели оказывают стабилизирующее действие на ферменты и используются в биосенсорах

для определения  $H_2O_2$  и глюкозы, микромолярных содержаний допамина в присутствии мочевины и аскорбиновой кислоты, фенольных соединений в интервале следовых содержаний  $10^{-4}$ - $10^{-7}$ М [28]. В амперометрии ионные жидкости используются в качестве связующей жидкости в угольно-пастовых электродах при определении допамина, фенолов, прометазина и др. Ионные жидкости в сочетании с планарными электродами использованы для создания твердоконтактных ион-селективных электродов [28].

Эти необычные жидкости выдерживают высокую температуру и давление, могут заменять традиционные растворители при температурных переходах в газовых анализаторах. Широкий диапазон рабочих потенциалов при использовании ионных жидкостей позволяет работать с газами, определение которых ранее было недоступно (одновременное определение  $O_2$  и  $CO_2$  при совместном присутствии).

#### Список литературы

- 1 Золотов Ю.А. Наноаналитика // ЖАХ. – 2010. – Т.65, №12. – С.1235.
- 2 Будников Г.К., Широкова В.И. Термин «нано» в электроанализе – модная приставка или новый этап развития // Сб. тезисов 8-ой Всероссийской конф. по электрохимическим методам анализа «ЭМА-12». – Уфа, 2012. – С.7.
- 3 Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Российский химический журнал. – 2008. – Т.52, №2. – С.92.
- 4 Штыков С.Н. О концепции наноаналитики // Тезисы докл. XIX Менд. съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград: ИУНЛ Волг. ГТУ, 2011. – С.301.
- 5 Varcarel M., Simonet B.M., Cardens S. Analytical nanoscience and nanotechnology today and tomorrow // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2008. – Vol.391. – P.1881.
- 6 Штыков С.Н. Современное состояние и перспективы наноаналитики // Сб. тезисов 1 съезда аналитиков «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – Москва, 2010. – С.15.
- 7 Штыков С.Н. Современное состояние и тенденции развития наноаналитики и аналитики систем // Сб. тезисов 2 съезда аналитиков. – Москва, 2013. – С.177.
- 8 Адбуллин Т.И., Никитина И.И., Ишмухаметов Д.Г., Будников Г.К., Коновалова О.А., Салахов М.Х. Электроды, модифицированные нанотрубками для электрохимических ДНК-сенсоров // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62, №6. – С.667.
- 9 Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – С.194.
- 10 Кривенко А.Г., Комарова Н.С. Электрохимия наноструктурированного углерода // Успехи химии. – 2008. – №71(1). – С.995.
- 11 Евтюгин Г.А. Биосенсоры в России: 20 лет исследований // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т.60, №11. – С.1144.
- 12 Биохимические методы анализа / Под ред. Дзантиева Б.Б. – М.: Наука, 2010. – Т.12. – 391с.
- 13 Будников Г.К., Евтюгин Г.А. Биосенсоры: проблемы развития и перспективы роста // Сб. тезисов 2-го съезда аналитиков. – Москва, 2013. – С.18.
- 14 Осина М.А., Киселева Г.А., Богдановская В.А., Яцимирский И.В. // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – С.952.
- 15 Коцицина А.Н., Брайнина Х.З. Два аспекта применения электрохимических методов в сенсорах для медицинской диагностики // Сб. тезисов 1-го съезда аналитиков. – Москва, 2010. – С.149.
- 16 Будников Г.К. Химический анализ в медицинской диагностике. Развитие России 1991-2010 гг. // ЖАХ. – 2011. – Т.66, №11. – С.1228.
- 17 Евтюгин Г.А., Будников Г.К., Порфирова А.В. Электрохимические ДНК-сенсоры для определения биологически активных низкомолекулярных соединений // Российский химический журнал. – 2008. – Т.52, №2. – С.66-79.
- 18 Боченков В.Е., Сергеев Г.Б. Наноматериалы для сенсоров // Успехи химии. – 2007. – №76(11). – С.1013-1022.
- 19 Адбуллин Т.И., Никитина И.И., Ишмухаметова Д.Г., Будников Г.К., Коновалова О.А., Салахов М.Х. Электроды, модифицированные нанотрубками для электрохимических ДНК-сенсоров // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62, №6. – С.667.
- 20 Тартаковский В.А. Химия в XXI веке. Взгляд в будущее // Вестник Российской академии наук. – 2009. – Т.79, №3. – С.229-

237.

- 21 Кустов Л.М., Белецкая И.П. "Green Chemistry" – новое мышление // Российский химический журнал. – 2004. – №6. – С.3-12.
- 22 Noda A., Susan M.A., Kudo K.H. et al. Brønsted acid–base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol.107. – P.4024-4033.
- 23 Золотов Ю.А. Зеленая аналитическая химия // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т.68, №4. – С.315.
- 24 Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 77с.
- 25 Плетнев И.П., Формановский А.А., Смиронова И.И., Торочешникова И.И., Немилова М.Ю. Ионные жидкости – новые растворители для экстракции и анализа // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58, №7. – С.710-711.
- 26 De la Ardia M., Armenta S. Handbook of Green Analytical Chemistry: Theory and Practical. - Amsterdam: Elsevier, 2011. – P.546.
- 27 Ito Y., Nohira T. Non-conventional electrolytes for electrochemical applications // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol.45. – P.2611-2622.
- 28 Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // // Российский химический журнал. – 2008. – Т.52, №2. – С.80-91.

### References

- 1 Zolotov YA (2010) J Anal Chem+ 65:1207-1208. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934810120014>
- 2 Budnikov GK, Shirokova VI (2012) "Nano" term in electroanalysis - fashionable prefix or a new stage of development [Termin "nano" v elektroanalize - modnaya pristavka ili novyy etap razvitiya]. Proceedings of 8-th All-Russian conference on electrochemical methods of analysis [Materialy 8-oy Vserossiyskoy konferentsii po elektrokhimicheskim metodam analiza], Ufa, Russia. P.7. (In Russian)
- 3 Shtykov SN, Russanova TY (2008) Russian chemical journal [Rossiyskiy khimicheskii zhurnal] 52:92
- 4 Shtykov SN (2011) On the concept of nanoanalytics [O kontseptsii nanoanalitiki]. Proceeding of XIX Mendeleev meeting on general and applied chemistry [Materialy XIX Mendeleevskogo s"yezda po obshchey i prikladnoy khimii], Volgograd, Russia. P.301. (In Russian)
- 5 Varcacel M, Simonet BM, Cardens S (2008) Anal Bioanal Chem 391:1881-1887. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-008-2130-9>
- 6 Stykov SN (2010) Modern condition and prospective of nanoanalytics [Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy nanoanalitiki]. Proceedings of the 1st meeting of analysts "Analytical chemistry – new methods and possibilities [Materialy 1 syezda analitikov "Analiticheskaya khimia – novye metody i vozmozhnosti"], Moscow, Russia. P.15. (In Russian)
- 7 Stykov SN (2013) Modern condition and tendencies of the development of nanoanalytics and system analysis [Sovremennoye sostoyaniye i tendentsii razvitiya nanoanalitiki i analitiki sistem]. Proceedings of the 2nd meeting of analysts [Materialy 2 syezda analitikov], Moscow, Russia. P.177. (In Russian)
- 8 Abdullin TI, Nikitina II, Ishmukhametov DG, Budnikov GK, Konovalova OA, Salakhov MK (2007) J Anal Chem+ 62:599-603. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807060184>
- 9 Budnikov GK, Yevtyugin GA, Maystrenko VN (2010) Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine [Modifitsirovannyye elektrody dlya vol'tamperometrii v khimii, biologii i meditsine]. "BINOM. Knowledge laboratory", Moscow, Russia. (In Russian). P.194
- 10 Krivenko AG, Komarova NS (2008) Russ Chem Rev 77:927-943. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1070/rc2008v077n11abeh003797>
- 11 Evtuyugin GA (2011) J Anal Chem+ 66:1029-1034. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934811110062>
- 12 Dzantiev BB (2010) Biochemical methods of analysis [Biokhimicheskiye metody analiza]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-02-036702-9
- 13 Budnikov GK, Yevtyugin GA (2013) Biosensors: problems of development and growth prospects [Biosensory: problemy razvitiya i perspektivy rosta]. Proceedings of the 2nd meeting of analysts [Materialy 2 syezda analitikov], Moscow, Russia. P.18.
- 14 Osina MA, Kiselev GA, Bogdanovskaya VA, Yaminskii IV (2009) Russ J Electrochem+ 45:887-894. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s1023193509080084>
- 15 Kozitsina AN, Braynina KZ (2010) Two aspects of the use of electrochemical methods in sensors for medical diagnostics [Dva aspekta primeneniya elektrokhimicheskikh metodov v sensorakh dlya meditsinskoy diagnostiki]. Proceedings of the 1st meeting of analysts [Materialy 1 syezda analitikov], Moscow, Russia. P.149.
- 16 Budnikov GK (2011) J Anal Chem-USSR+ 66:1228. (In Russian)
- 17 Evtuyugin GA, Budnikov GK, Porfirova AV (2008) Russ J Gen Chem 78:2489-2506. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s107036320812030x>
- 18 Bochenkov VE, Sergeev GB (2007) Russ Chem Rev 76:1013-1022. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1070/rc2007v076n11abeh003735>
- 19 Abdullin TI, Nikitina II, Ishmukhametov DG, Budnikov GK, Konovalova OA, Salakhov MK (2007) J Anal Chem+ 62:599-603. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807060184>

- 20 Tartakovskii VA (2009) Herald of the Russian Academy of Sciences 3:229-237. (In Russian)
- 21 Kustov LM, Beletskaya IP (2004) Russ J Gen Chem 6:3-12. (In Russian)
- 22 Noda A, Hasan Susan MAB, Kudo K, Mitsushima S, Hayamizu K, Watanabe M (2003) J Phys Chem B 107:4024-4033. <http://dx.doi.org/10.1021/jp022347p>
- 23 Zolotov YA (2013) J Anal Chem+ 68:315. (In Russian)
- 24 Aslanov LA, Zakharov MA, Abramycheva NL (2005) Ionic liquids among the solvents [Ionnye zhidkosti v ryadu rastvoritelei]. Moscow State University, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-211-05057-6
- 25 Pletnev IV, Formanovskij AA, Smirnova SV, Torocheshnikova II, Khachatryan KS, Shvedene NV, Nemilova MY (2003) J Anal Chem+ 58:710-711. (In Russian)
- 26 De la Guardia M, Garrigues S (2012) Handbook of Green Analytical chemistry. Wiley, USA. ISBN 978-0-470-97201-4
- 27 Ito Y, Nohira T (2000) Electrochim Acta 45: 2611-2622. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00341-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00341-8)
- 28 Shvedene NV, Chernyshov DV, Pletnev IV (2008) Russ J Gen Chem 78: 2507-2520. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1134/s1070363208120311>

## Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом

Оспанов Х.К. \*, Жусупова А.К.,  
Келимбетов Т., Махамбетова А.Б.,  
Айсариева Г.Б.

Центр физико-химических методов  
исследований и анализа,  
г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: habibulla.ospanov\_10\_10@mail.ru

В статье даны прогнозы различия реакционной способности минералов кобальта и никеля и выбор эффективно действующих реагентов для вскрытия минералов кобальта и никеля из кобальт-никель содержащего сырья с использованием нетрадиционного термодинамического метода, в частности, средней атомной энергии образования минералов  $\Delta_f G^\circ$  и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$ . Результаты этих исследований позволяют осуществить выбор оптимальных условий растворения минералов кобальта и никеля с наименьшими затратами времени.

**Ключевые слова:** средняя атомная энергия образования минералов  $\Delta_f G^\circ$ ; приведенное рассчитанное значение нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$ .

---

## Кобальт және никел минералдарының бірте-бірте ерулерің традиционал емес термодинамика әдісі бойынша көрсетілген

Оспанов Х.К. \*, Жусупова А.К.,  
Келимбетов Т., Махамбетова А.Б.,  
Айсариева Г.Б.

Физико-химиялық зерттеу және талдау  
әдістері орталығы,  
Алматы қ., Қазақстан

\*E-mail: habibulla.ospanov\_10\_10@mail.ru

Көрсетілген қысқаша шолуда кобальт және никел минералдарының берілген реагент бойынша орташа түзулу атомдық энергиялары негізінде тәжірибе жасамайақ минералдардың реакциялық қабілеттерін салыстыру мүмкіндіктері көрсетілген және жаңа химиялық ұқсастық арқылы минералдарды ерітуде тиімді еріткіштерді аз уақыт ішінде табу әдісі көрсетілген.

**Түйін сөздер:** орташа түзулу атомдық энергиясы; жаңа химиялық ұқсастық.

---

## Justification sequence dissolution of cobalt and nickel mineral by unconventional thermodynamic method

Ospanov Kh. \*, Zhusupova A. K.,  
Kelimbetov T., Makhambetova A. B.,  
Aysariyeva G. B.

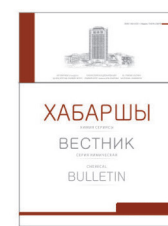
Center of Physical-Chemical Methods of  
Research and Analysis,  
Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: habibulla.ospanov\_10\_10@mail.ru

The article shows the forecasts of different reactivity of the mineral cobalt and nickel and the choice of effective reagents for opening minerals cobalt and nickel, copper and other metals from cobalt-nickel containing raw materials using unconventional thermodynamic method, in particular, the average atomic formation energy of minerals  $\Delta_f G^\circ$  and the reduced value of new chemical affinity of reaction oxidation  $\Delta_r G^\circ/n$ . These studies allow to choose of the optimal conditions for the dissolution of minerals cobalt and nickel with the least expenditure of time.

**Keywords:** average atomic formation energy of minerals; the reduced value of new chemical affinity of reaction oxidation  $\Delta_r G^\circ/n$ .





## Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом

Оспанов Х.К.\* , Жусупова А.К., Келимбетов Т., Махамбетова А.Б., Айсариева Г.Б.

Центр физико-химических методов исследований и анализа, г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: [Habibulla.Ospanov\\_10\\_10@mail.ru](mailto:Habibulla.Ospanov_10_10@mail.ru)

### 1. Введение

В настоящее время переработка кобальт-никель содержащего сырья включает многостадийные процессы. Вначале производят обжиг пирометаллургическим методом, затем огарки либо растворяют в серной кислоте, либо для выщелачивания кобальт-никель содержащего сырья используют автоклавное выщелачивание аммиаком, что является затратным и сложным в исполнении. Это, в первую очередь, связано с отсутствием единой теории управления физико-химическим процессом в условиях переработки минерального сырья и научно-обоснованного подхода для подбора эффективно действующих реагентов к тому или иному виду сырья.

Проблемы физико-химических основ гидрохимических процессов, гидрометаллургии, обогащения руд, химической технологии, геохимических процессов, химического обогащения, протекающих на границе раздела фаз твердое тело-жидкость, по существу, основываются на законах химической термодинамики и кинетики. Однако классическая термодинамика и формальная кинетика не пригодны для процессов, протекающих в неравновесных условиях [1].

При разработке технологического процесса, протекающего на границе раздела фаз твердое тело-жидкость, оптимальные условия чаще всего находили методом подбора, не принимая во внимание в должной мере ни термодинамические свойства твердых тел, ни кинетику соответствующих процессов.

В работах [1-5] показано, что для процессов, протекающих на границе раздела фаз в неравновесных условиях, необходим другой подход. Для исследования неравновесных процессов, протекающих на границе раздела фаз твердое тело-жидкость, использование ныне

существующего только эмпирического поиска условий протекания подобных химических процессов не всегда обоснованно.

Однако поиски новых методов и технологий методом проб и ошибок, в основном, уже дело прошлого. В настоящее время для этого необходима глубокая научно-техническая и экологическая проработка соответствующей проблемы, в особенности, в области гидрохимического сложного процесса, протекающего на границе фаз твердое тело-жидкость.

Экспериментальному исследованию условий осуществления неравновесных конкурирующих реакций должно предшествовать их теоретическое изучение, которое позволило бы, во-первых, осуществить прогноз различия реакционной способности минералов (твердых веществ), и, во-вторых, осуществить прогноз выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов кобальта и никеля с наименьшими затратами времени.

### 2. Результаты и обсуждение

*Прогноз различия реакционной способности минералов кобальта и никеля на основе сравнения средней атомной энергии образования ( $\Delta_r G^\circ$ ) кДж/(моль·атом)*

Для решения данной проблемы были предложены новые термодинамические функции - средняя атомная энергия образования ( $\Delta_r G^\circ$ ), выраженная в кДж/(моль·атом), и новое химическое средство  $\Delta_r G^\circ/n$  [1-5]. Эти нетрадиционные термодинамические функции позволяют не только количественно прогнозировать последовательность прохождений конкурирующих реакций растворения минералов по отношению к данному растворяющему

реагенту, т.е. прогнозировать различия реакционной способности минералов (в ряду сходных веществ), но и осуществлять выбор эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов без проведения эксперимента. С использованием средней атомной энергии образования установлены многие ранее неизвестные закономерности с различными кинетическими и физико-химическими характеристиками, не характерные для других термодинамических величин. Это подчеркивает уникальные отличительные свойства вновь введенной термодинамической величины – средней атомной энергии образования минералов. В настоящей работе использованы общие принципы прогнозирования различия реакционной способности твердых веществ (минералов), разработанные в [1-5].

Прогнозы опираются на теоретические оценки влияния основных факторов, определяющих направление и скорости протекания соответствующих реакций [1-5].

Различия в реакционной способности минералов кобальта и никеля по отношению к конкретному реагенту-растворителю можно проанализировать с учетом физико-химических свойств как самих минералов, так и реагентов - растворителей. Общеизвестно, что многие твердые вещества имеют сложный состав, особенно, природные минералы. Учитывая, что все природные минералы, (а также многие твердые вещества), сильно различаются по составу, авторы [1] сочли целесообразным пользоваться величинами  $\Delta_f G^\circ$ , отнесенными к числу атомов, соответствующих простейшей формуле, чтобы говорить о некотором «среднем» вкладе атомов, поскольку точный вклад каждого из них в значение  $\Delta_f G^\circ$  неизвестен. Средняя атомная энергия образования твердых веществ рассчитывалась по формуле, предложенной [1]:

$$-\Delta_f \bar{G}^\circ = -\frac{\Delta_f G^\circ}{n},$$

**Таблица 1** – Стандартные значения энергии образования ( $\Delta_f \bar{G}^\circ$ ) и среднеатомные энергии образования ( $\Delta_f G^\circ$ ) сульфидных минералов кобальта

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f \bar{G}^\circ$ , ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\Delta_f G^\circ$ , ккал/моль-атом
Моддерит	CoAs [6]	11,8±1,0	2	5,9
Кобальтин	CoAsS* [7]	18,93	3	6,31
Саффорит	CoAs <sub>2</sub> [6]	23,1±1,0	3	7,36
Джайпурит	CoS [6]	20,2	2	10,1
Катъерит	CoS <sub>2</sub> [6]	32,8±1,0	3	10,93
Линнеит	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> [6]	77,3±1,0	7	11,04

\*Примечание: Стандартные значения энергии образования кобальтина взяты из работы Ф.А. Летникова «Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии».- М.: Недра, 1965.- С. 13. Остальные значения энергии Гиббса образования минералов взяты из работы Г.Б.Наумова, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходоковского «Справочник термодинамических величин».- М.: Атомиздат, 1971.

где n – число атомов (в брутто-формуле) в твердом веществе. В качестве основного объекта впервые представлены различия реакционной способности минералов кобальта и никеля в зависимости от величины  $\Delta_f \bar{G}^\circ$  и составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов кобальта и никеля (в пределах однотипных веществ) по отношению к данному реагенту (таблицы 1-4).

На основании сравнения величин средней атомной энергии образования минералов кобальта, приведенных в таблице 1, впервые составлен термодинамический ряд, позволяющий осуществить прогноз их последовательного растворения (различия их реакционной способности) по отношению к данному реагенту в пределах сходных веществ. Различие реакционной способности, в соответствии с таблицей 1, можно расположить в следующий ряд: CoAs>CoAsS>CoAs<sub>2</sub>>CoS>CoS<sub>2</sub>>Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.

Как видно из таблицы 1, величины средней атомной энергии образования закономерно изменяются при переходе от моддерита до линнеита. Из этого следует уменьшение реакционной способности указанных минералов кобальта в направлении от моддерита к линнеиту. Так, сопоставление термодинамических свойств на основе сравнения их средней атомной энергии образования в вышеуказанных минералах кобальта позволяет предположить, что моддерит обладает наибольшей реакционной способностью к действию растворяющих реагентов, поскольку, него значение средней атомной энергии образования  $\Delta_f \bar{G}^\circ$  (ккал/моль-атом) намного меньше, чем у нижележащих минералов кобальта (таблица 1). Из этого вытекает, что для полного перевода кобальта из твердой фазы моддерита в раствор при обработке соответствующим растворяющим реагентом при прочих равных условиях затрачивается меньше энергии. Иначе говоря, взаимодействие моддерита с растворяющим реагентом должно идти намного легче, чем у нижележащих минералов кобальта (таблица 1).

По абсолютной величине по значениям средней атомной энергии образования минералов кобальта, т.е. по величине изменения реакционной способности, расположены кобальтин, сафлорит, джайпурит, каттерит, линнеит (таблица 1). Относительно высокое отрицательное значение по абсолютной величине джайпурита, каттерита, линнеита по сравнению с вышележащими минералами кобальта (таблица 1) указывает на то, что эти минералы кобальта должны оставаться инертными в условиях, в которых происходит полное вскрытие минералов кобальта, моддерита, кобальтина, сафлорита. Иначе говоря: джайпурит, каттерит, линнеит обладают наименьшей реакционной способностью по сравнению с моддеритом, кобальтином и сафлоритом. Фактически можно предположить, что такое закономерное изменение величин средней атомной энергии образования минералов кобальта в направлении от моддерита к линнеиту указывает на снижение их реакционной способности в вышеуказанном ряду. Это, в свою очередь, приводит к закономерному изменению энергетических затрат разрушения кристаллической решетки минералов кобальта в направлении от моддерита к линнеиту. Далее рассмотрим различия реакционной способности окисленных минералов кобальта на основе сравнения их средней атомной энергии образования (таблица 2). Как видно из таблицы 2, величины средней атомной энергии образования окисленных минералов кобальта закономерно изменяются в направлении от  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CoSiO}_3$ .

Установление закономерностей понижения реакционных способностей на основе сравнения их средней атомной энергии образования в направлении от моддерита к линнеиту и от сульфата кобальта к силикату кобальта по отношению к данному реагенту весьма актуально. Такой прогноз различия реакционной способности вышеуказанных минералов кобальта на основе сопоставления их средней атомной энергии образования позволяет сформулировать научно-обоснованный подход для последовательного растворения минералов кобальта, имеющих не только

теоретическое, но и практическое значение.

Анализ термодинамического ряда по значениям величин, приведенных в таблицах 3-4, показывает, что реакционная способность минералов никеля уменьшается в направлении от герсдорфита к ваэситу, реакционная способность от  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$ , т.е. это соответствует второму положению общего закона [1-4] - «рост абсолютных значений средней атомной энергии образования в ряду минералов-аналогов, что свидетельствует об уменьшении их реакционной способности»:  $\text{NiAsS} > \text{NiTe} > \text{Ni}_2\text{Te}_3 > \text{Ni}_2\text{S}_3 > \text{NiS} > \text{NiS}_2$ .

Нами составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов никеля:

$\text{NiAsS} > \text{NiTe} > \text{Ni}_2\text{Te}_3 > \text{Ni}_2\text{S}_3 > \text{NiS} > \text{NiS}_2$  (таблица 3),  
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{Ni}(\text{OH})_2 > \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} > \text{NiO} >$   
 $> \text{NiCO}_3 > \text{Ni}(\text{FeO}_2)_2 > \text{Ni}_2(\text{SiO}_4) > \text{Ni}(\text{CO}_2)_2 > \text{NiSiO}_3 > \text{Ni}(\text{AlO}_2)_2$   
 (таблица 4).

Обычно традиционным методом при выборе оптимальных условий избирательного растворения минералов является оценка степени растворения каждого минерала в каком-то растворителе, в зависимости от различных факторов. Этот процесс достаточно трудоемкий. В то же время, ряд, составленный на основе сравнения величины средней атомной энергии образования, позволяет качественно прогнозировать последовательность растворения минералов-аналогов в тех или других растворителях, не проводя трудоемких экспериментов.

Как показано выше, в нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минералов к одному атому структурной единицы, оказалось эффективной, надежной величиной в реальных условиях, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто-формуле. В последнем случае имеется в виду мольная термодинамическая функция  $\Delta_f G^\circ$  (кДж/моль) [1-4].

**Таблица 2** – Стандартные значения энергии образования ( $\Delta_f G^\circ$ ) и среднеатомные энергии образования ( $-\Delta_f \bar{G}^\circ$ ) окисленных минералов кобальта [6-7]

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f G^\circ$ , ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\Delta_f \bar{G}^\circ$ , ккал/моль·атом
Биберит	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	591,18	27	21,90
Трансвалит	$\text{Co}(\text{OH})_2$	109,86	5	21,97
	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	534,28	24	22,26
Эритрин	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	843,8	37	22,81
	$\text{Co}_3\text{O}_4$	185	7	26,4
Сферокобальтит	$\text{CoCO}_3$	153	5	30,6
	$\text{Co}(\text{FeO}_2)_2$	246,8	7	35,26
	$\text{CoSiO}_3$	243,6	5	48,7

**Таблица 3** – Стандартные значения энергии образования ( $\Delta_f G^\circ$ ) и среднеатомные энергии образования ( $\overline{\Delta_f G^\circ}$ ) минералов, содержащих никель

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f G^\circ$ , ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\overline{\Delta_f G^\circ}$ , ккал/моль·атом
Герсдорфит	NiAsS	17,27	3	5,75
Мелонит	NiTe	13,36	2	6,67
	Ni <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	34,06	5	6,81
Хизлевудит	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	47,1±1,0	5	9,4
Миллерит	NiS	19,0	2	9,5
Ваэсит	NiS <sub>2</sub>	33,49	3	11,16

**Таблица 4** – Стандартные значения энергии образования ( $\Delta_f G^\circ$ ) и среднеатомные энергии образования ( $\overline{\Delta_f G^\circ}$ ) окисленных минералов никеля

Минералы	Формула вещества	$-\Delta_f G^\circ$ , ккал/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\overline{\Delta_f G^\circ}$ , ккал/моль·атом
Моренозит	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O [6]	588,43	27	21,80
	Ni(OH) <sub>2</sub> [6]	109,72	5	21,94
Ретгерсит	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O [6]	531,72	24	22,15
Аннабергит	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O [6]	832,3	37	25,20
Бунзениит	NiO [6]	50,57	2	25,28
	NiCO <sub>3</sub> [6]	146,3	5	29,20
Треворит	Ni(FeO) <sub>2</sub> [6]	231,6	7	33,1
	Ni <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) [6]	314,8	7	44,90
	Ni(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [6]	315,88	7	45,12
	NiSiO <sub>3</sub> [7]	257,3	5	51,40
	Ni(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [6]	434,8	7	62,10

Ранее автором [1-4] осуществлен количественный прогноз различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в данном растворителе, с использованием изменений средней атомной энергии образования минералов  $\overline{\Delta_f G^\circ}$ , даже не определяя скорость процесса в тех случаях, когда это затруднительно из-за сложности протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость процессов или из-за отсутствия мономинеральных образцов.

Из эмпирического соотношения,

$$\lg \frac{W_2}{W_1} = a(\overline{\Delta_f G_1^\circ} - \overline{\Delta_f G_2^\circ}),$$

установленного ранее автором [4], показано, что различия в скоростях растворения двух выбранных минералов определяются разностью их среднеатомных энергии образования  $\overline{\Delta_f G^\circ}$ .

*Методология нахождения приведенного значения нового химического сродства  $\Delta_f G^\circ/n$  (кДж/моль) для прогноза выбора эффективно действующих реагентов (окислителей, лигандов)*

Также мы использовали приведенную рассчитанную величину нового химического сродства  $\Delta_f G^\circ/n$  для прогноза выбора эффективно действующих реагентов (окислителей) для вскрытия минералов никеля, ибо приведенная величина изменения нового химического сродства реакций – очень важный фактор, позволяющий осуществить прогноз не только выбора эффективно действующих реагентов, но и различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту, а также прогноз последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость.

Для этого на основе электронного баланса определяют нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях для разрушения одного моля сульфида.

Сущность нахождения  $\Delta_r G^\circ / n$  для прогноза эффективно действующего реагента при вскрытии труднорастворимых природных сульфидов (минералов) в условиях переработки минерального сырья заключается в том, что берется один минерал и множество различных растворяющих реагентов (окислители и лиганды) и вначале рассчитывается изменение суммарной энергии Гиббса химической реакции взаимодействия одного данного минерала с различными реагентами  $\Delta_r G^\circ$ .

После этого рассчитываются энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя  $\Delta_r G^\circ_1$ , делением значения суммарной энергии химической реакции  $\Delta_r G^\circ$  на нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях, исходя из электронного баланса, для разрушения одного моля минерала (сульфида):

$$\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ / n.$$

Затем на основе сопоставления значения  $\Delta_r G^\circ/n$  составляем термодинамический ряд силы окислителей для вскрытия минералов никеля (таблицы 5-7). Проведенные нами расчеты величин приведенных значений нового химического сродства процессов окисления минералов никеля, в частности,  $NiS$ ,  $NiS_2$ ,  $Ni_2Te_3$  в окислителях

$NaNO_2$ ,  $HClO$ ,  $H_2O_2$ ,  $Ca(OCl)_2$ ,  $KClO_3$ ,  $KMnO_4$  в солянокислой среде, показывают, что наиболее эффективными окислителями для вскрытия минералов никеля являются:  $KClO_3$ ,  $Ca(OCl)_2$ ,  $KMnO_4$ .

Как видно из таблиц 5-7, значение рассчитанного приведенного нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$  будет меняться тем сильнее (более отрицательные), при переходе от нитрита натрия до перманганата калия, чем выше химическая активность (силы окислителей) эффективно действующих окислителей.

Из вышесказанного можно определить место и роль энергии разрушения кристаллической решетки твердого вещества  $\Delta_r G^\circ/n$  (минералов никеля) при изучении гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость.

Так как надежность (точность) любого теоретического прогноза определяется его экспериментальным подтверждением, нами экспериментально было выполнено определение стационарного потенциала системы «окислитель-электролит-электрод», эффективность использования которого показана в работе [3].

Как видно из данных таблиц 5-7, наблюдается соответствие между величинами  $\Delta_r G^\circ/n$  (в пересчете расхода окислителя на 1 моль минерала) и  $E_{ст}$ , за исключением пероксида водорода.

В реальных условиях стационарные потенциалы являются объективной характеристикой «силы» данного окис-

**Таблица 5** – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G^\circ$  взаимодействия  $NiS$  с окислителями в солянокислой среде и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$

Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$ , ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$ , ккал/моль
$NiS + 2NaNO_2 + 4HCl \rightarrow 2NO + S^0 + 2NaCl + NiCl_2 + 2H_2O$	62,0	n= 2; 31,0
$NiS + HClO + HCl \rightarrow S^0 + NiCl_2 + H_2O$	72,3	n=1; 72,3
$NiS + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow S^0 + 2H_2O + NiCl_2$	73,1	n=1; 73,1
$2NiS + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + 2NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	142,1	n=0,5; 283,4
$3NiS + KClO_3 + 6HCl \rightarrow 3S^0 + 3NiCl_2 + 3H_2O + KCl$	175,0	n=0,3; 583,0
$5NiS + 2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5S^0 + 5NiCl_2 + 2KCl + 8H_2O$	311,0	n=0,4; 780,0
*перекись водорода быстро разлагается. В результате разложения $H_2O_2$ , а, следовательно, уменьшения его концентрации в водном растворе, понижается величина стационарного потенциала		

**Таблица 6** – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G^\circ$  взаимодействия  $NiS_2$  с окислителями в солянокислой среде и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$

Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$ , ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$ , ккал/моль
$NiS_2 + 4NaNO_2 + 8HCl \rightarrow 4NO + 2S^0 + 4NaCl + NiCl_2 + 4H_2O + Cl_2$	63	n=4; 16
$NiS_2 + HClO + HCl \rightarrow 2S^0 + NiCl_2 + H_2O$	56,0	n=1; 56,0
$NiS_2 + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	73,1	n=1; 73,1
$3NiS_2 + 2KClO_3 + 12HCl \rightarrow 6S^0 + 2KCl + 3NiCl_2 + 6H_2O$	143	n=0,66; 201,0
$5NiS_2 + 4KMnO_4 + 32HCl \rightarrow 4MnCl_2 + 10S^0 + 5NiCl_2 + 4KCl + 16H_2O$	279	n=0,8; 350

**Таблица 7** – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G^\circ$  взаимодействия теллуруника (Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sup>\*</sup> с окислителями в солянокислой среде и приведенного рассчитанного значения нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$

Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$ , ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$ , ккал/моль
$Ni_2Te_3 + 9H_2O_2 + 6HCl \rightarrow 3H_2TeO_3 + 2NiCl_3 + 9H_2O$	550,0	n=9; 61,0
$Ni_2Te_3 + 18NaNO_2 + 24HCl \rightarrow 18NO + 3H_2TeO_3 + 18NaCl + 2NiCl_3 + 9H_2O$	1189,5	n=18; 66,1
$Ni_2Te_3 + 3KClO_3 + 6HCl \rightarrow 3H_2TeO_3 + 3KCl + 2NiCl_3$	415,7	n=3; 138,6
$2Ni_2Te_3 + 9Ca(OCl)_2 + 12HCl \rightarrow 6H_2TeO_3 + 4NiCl_3 + 9CaCl_2$	1018,1	n=4,5; 226,2
$5Ni_2Te_3 + 18KMnO_4 + 84HCl \rightarrow 15H_2TeO_3 + 18MnCl_2 + 18KCl + 10NiCl_3 + 27H_2O$	2241,0	n=3,6; 622,5

\*В составе Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> валентность никеля равна трем

**Таблица 8** – Реальные значения стационарных потенциалов (В) 0,02M растворов окислителей в 1M соляной кислоте

Окислитель	KMnO <sub>4</sub>	Ca(OCl) <sub>2</sub>	KClO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>
E <sub>ст</sub> , В	1,09	1,05	0,98	0,65	0,58	0,55	0,21

лителя. При этом, чем больше значение стационарного потенциала, тем более сильным (активным) является окислитель (таблица 8).

*Закономерность (прогноз) последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость*

Используя приведенное значение химического сродства, можно также осуществлять прогноз последовательности прохождения конкурирующих реакций растворения (окисления) различных твердых веществ (минералов) по отношению к данному реагенту (окислителю, лиганду), т.е., иначе говоря, по величине  $\Delta_r G^\circ/n$  можно судить о различии реакционной способности минералов без проведения эксперимента.

Сущность метода заключается в том, что в этом случае исследуются взаимодействия различных минералов Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, NiS, NiS<sub>2</sub> по отношению только к одному растворяющему реагенту нитрита натрия (таблица 9). Затем рассчитываются величины приведенного значения нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$ .

Мы наблюдали интересный факт соответствия  $\Delta_r G^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ/n$ , как в других работах [1-5]. Фактически ход изменения средней атомной энергии образования минералов  $\Delta_r G^\circ$  и ход изменения энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителей (окислителей, лигандах)  $\Delta_r G^\circ/n$  совпадают (таблицы 9,10) [1-5,8].

Впервые обнаруженные авторами, аналогично в других работах, факты соответствия  $\Delta_r G^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ/n$  подтверждают правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций, т.е. вместо приведенного значения химического сродства ( $\Delta_r G^\circ/n$ ) можно исполь-

зовать  $\Delta_r G^\circ$  – среднюю атомную энергию образования минералов (таких примеров много). Следовательно, оценка последовательности растворения минералов на основе сравнения значений  $\Delta_r G^\circ$  минерала в общем случае корректна: такой подход оправдывается на практике и дает возможность определения последовательности перехода из твердой фазы минералов в раствор при обработке минералов соответствующими растворителями. Последнее особенно важно в тех случаях, когда величину  $\Delta_r G^\circ$  определить затруднительно из-за сложности протекающих реакций.

Это дает право сделать заключение о том, что «в пределах однотипных реакций для качественного прогнозирования последовательности растворения (окисления) в данном выбранном реагенте минералов, относящихся к одному классу, достаточно сопоставить стандартные значения их средней атомной энергии образования».

Таким образом, введение  $\Delta_r G^\circ/n$  позволило обнаружить четкую закономерность изменения энергетических затрат, связанных с изменением реакционной способности минералов кобальта и никеля и растворителей в условиях их взаимодействия на границе раздела твердое тело-жидкость. Из вышеизложенного следует, что реакционная способность минералов кобальта и никеля изменяется симбатно с изменением приведенного значения нового химического сродства взаимодействия минерала с окислителями т.е. с изменением приведенного значения химического сродства ( $\Delta_r G^\circ/n$ ) и лигандами, как в случае средней атомной энергии образования твердых веществ  $\Delta_r G^\circ$  кобальта и никеля.

Следовательно, различие реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то данном растворителе можно прогнозировать по изменениям приведенной

**Таблица 9** – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции взаимодействия NiS, NiS<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с окислителями  $\Delta_r G^\circ$  и приведенного значения нового химического сродства реакций  $-\Delta_r G^\circ/n$  и средней атомной энергии образования  $\Delta_f G^\circ$

Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$ , ккал/ моль	$-\Delta_r G^\circ/n$ , ккал/моль	$\Delta_f G^\circ$ , ккал/ моль·атом
$Ni_2Te_3 + 18NaNO_2 + 24HCl \rightarrow 18NO + 3H_2TeO_3 + 18NaCl$	1189,5	n=18; 66,1	6,8
$NiS + 2NaNO_2 + 4HCl \rightarrow 2NO + S^0 + 2NaCl + NiCl_2 + 2H_2O$	62	n=2; 31	9,5
$NiS_2 + 4NaNO_2 + 8HCl \rightarrow 4NO + 2S^0 + 4NaCl + NiCl_2 + 4H_2O + Cl_2$	63	n=4; 16	11,2

**Таблица 10** – Результаты термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса химической реакции взаимодействия NiS, NiS<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с окислителями  $\Delta_r G^\circ$  и приведенного значения нового химического сродства реакций  $-\Delta_r G^\circ/n$  и средней атомной энергии образования  $\Delta_f G^\circ$

Химические реакции	$-\Delta_r G^\circ$ , ккал/моль	$-\Delta_r G^\circ/n$ , ккал/моль	$\Delta_f G^\circ$ ккал/ моль·атом
$2Ni_2Te_3 + 9Ca(OCl)_2 + 12HCl \rightarrow 6H_2TeO_3 + 4NiCl_3 + 9CaCl_2$	1018,1	n=4,5; 226,24	6.5
$2NiS + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + 2NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	142,7	n=0,5; 283,4	9.5
$NiS_2 + Ca(OCl)_2 + 4HCl \rightarrow CaCl_2 + NiCl_2 + 2S^0 + 2H_2O$	356,0	n=1; 356,0	
* в составе Ni <sub>2</sub> S <sub>3</sub> валентность никеля равна трем			

величины нового химического сродства реакции, если известны все продукты реакции.

Необходимо отметить, что  $\Delta_f G^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ/n$  рассматриваются на уровне атомов и электронов, поэтому имеют важное значение для изучения закономерности формирования nano структур, их свойств и полифункциональной активности.

### 3. Заключение

1. Впервые на основе рассчитанных ранее неизвестных значений средней атомной энергии образования  $\Delta_f G^\circ$  минералов кобальта и никеля были осуществлены различия реакционной способности минералов кобальта и никеля по отношению к данному реагенту и составлены их термодинамические ряды последовательного растворения минералов

кобальта и никеля (без проведения эксперимента).

2. Впервые осуществлены прогноз различия реакционной способности минералов кобальта и никеля и выбор эффективно действующих реагентов для вскрытия минералов кобальта и никеля из кобальт-никель содержащего сырья с использованием приведенного рассчитанного значения нового химического сродства. Впервые на основе сопоставления величины рассчитанных ранее неизвестных значений приведенного нового химического сродства  $\Delta_r G^\circ/n$  (кДж/моль) растворения минералов никеля под действием исследуемых реагентов-окислителей составлены термодинамические ряды силы окислителей.

3. Результаты этих исследований позволяют осуществить выбор оптимальных условий растворения минералов кобальта и никеля с наименьшими затратами времени.

### Список литературы

- 1 Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. - Москва: Недра, 1993. - 175 с.
- 2 Ospanov Kh. Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid.- London: Flint River, 2004.- 130 p.
- 3 Оспанов Х.К. Общие принципы прогнозирования различия реакционной способности минералов и «растворителей» в условиях переработки минерального сырья (по материалам трех международных научных открытий).- Алматы, ТОО «BTS paper», 2012.- 367 с.
- 4 Ospanov Kh. General principles of prediction of reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw

materials (on the basis of the materials of four international discoveries).- Almaty: al-Farabi KazNU, 2015.- 367 с.

5 Оспанов Х.К. Средняя атомная энергия образования Гиббса твердых веществ и перспективы их использования в различных областях науки. – Алматы, ТОО «BTS paper», 2004.-63 с.

6 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходоковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - Москва: Атомиздат, 1971. – 56 с.

7 Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. - Москва: Недра, 1965.- 26 с.

8 Ospanov Kh. Physico-chemical grounds for selective dissolution of minerals. – London: Flint River, 2014. - P.175.

## References

1 Ospanov KhK (1993) Physico-chemical grounds for selective dissolution of minerals [Fiziko-khimicheskiye osnovy izbiratel'nogo rastvoreniya mineralov]. Nedra, Moscow, Russia. P.175. (In Russian)

2 Ospanov KhK (2004) Theory of controlling. A physico-chemical process taking place at the interface solid-liquid. Flint River, London, UK. P.130.

3 Ospanov KhK (2012) General principles of predication of different reactivates of minerals and solvents under the conditions of mineral raw material treatment (on the materials of three international scientific editions) manual [Obshchiye printsiipy prognozirovaniya razlichiya reaktsionnoy sposobnosti mineralov i «rastvoriteley» v usloviyakh pererabotki mineral'nogo syr'ya (po materialam trekh mezhdunarodnykh nauchnykh otkrytiy)]. LTD «BTS paper», Almaty, Kazakhstan. P.368. (In Russian). ISBN:9786012472370

4 Ospanov KhK (2015) General principles of prediction of reactivity of minerals and solvents in the conditions of processing of mineral raw materials (on the basis of the materials of four international discoveries). al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan. P.367. ISBN:9786010413689

5 Ospanov KhK (2004) Average atomic Gibbs energy of formation of minerals and its perspective in different fields of science [Srednyaya atomnaya energiya obrazovaniya Gibbsa tverdykh veshchestv i perspektivy ikh ispol'zovaniya v razlichnykh oblastiakh nauki]. LTD «BTS paper», Almaty, Kazakhstan. P.63. (In Russian)

6 Naumov GV, Ryzhenko BN, Khodakovskiy IKh (1971) The reference book of thermodynamic values [Spravochnik termodinamicheskikh velichin]. Atomizdat, Moscow, Russia. P.56. (In Russian)

7 Letnikov FA (1965) Isobaric potentials of mineral formation (chemical affinity) and their application in geochemistry [Izobarnyye potentsialy obrazovaniya mineralov (khimicheskoye srodstvo) i primeneniye ikh v geokhimii]. Nedra, Moscow, Russia. P.26. (In Russian)

8 Ospanov KhK (2004) Physico-chemical grounds for selective dissolution of minerals. Flint River, London, UK. P.175.





## Синтез нового сложного бората $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

<sup>1</sup>Болатов А.К. \*, <sup>2</sup>Кох А.Е., <sup>2</sup>Кононова Н.Г.,  
<sup>2</sup>Шевченко В.С., <sup>1</sup>Буркитбаев М.М.,  
<sup>1</sup>Уралбеков Б.М., <sup>1</sup>Каиржан Е.Е.

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет  
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Институт Геологии и Минералогии  
им. В.С.Соболева Сибирского Отделения  
Российской Академии Наук  
\*E-mail: assetbolatov@gmail.com

Методом твердофазного двухстадийного синтеза получено новое соединение сложного трехкатионного щелочно-, щелочноземельно-, редкоземельного ортобората  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ . Сравнительные результаты рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-Фурье спектроскопии показали, что данное соединение изоструктурно известным соединениям  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  [1] и  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  [2] и относится к тригональной сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}m$ , с параметрами элементарной ячейки кристаллической решетки  $a=5,4845(10) \text{ \AA}$ ,  $c=18,135(13)$ ,  $Z=3$ ).  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  получен при температуре  $825^\circ\text{C}$  из исходных реактивов: оксида (III) самария, карбонатов бария и калия и борной кислоты. В ряду  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  наблюдается закономерное линейное изменение параметров элементарной ячейки, а также регулярное смещение полос на ИК спектрах в зависимости от размера редкоземельного катиона.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез; сложный ортоборат редкоземельного элемента; самарий; параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

## $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ жаңа күрделі бораттың синтезі

<sup>1</sup>Болатов А.Қ., <sup>2</sup>Кох А.Е., <sup>2</sup>Кононова Н.Г.,  
<sup>2</sup>Шевченко В.С., <sup>1</sup>Буркитбаев М.М.,  
<sup>1</sup>Уралбеков Б.М., <sup>1</sup>Қаиржан Е.Е.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық  
Университеті, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>Ресей Ғылым Академиясы Сібір  
Бөлімшесінің В.С.Соболев атындағы  
Геология және Минералогия Институты  
\*E-mail: assetbolatov@gmail.com

Екісатылы қатты фазалы синтез әдісін қолдану арқылы күрделі жаңа үшкатионды сілтілік-, сілтілікжер-, сирекжер ортоборат  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  қосылысы синтезделді. Рентгенфазалық талдаудың (РФТ) және ИК-Фурье спектроскопияның нәтижелері осы қосылыстың белгілі  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  [1] және  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  [2] қосылыстарға изоқұрылымды екенін және тригоналды сингонияға жататынын (кеңістік тобы  $R\bar{3}m$  кристалдық торының қарапайым ұяшықтың параметрлері  $a=5,4845(10) \text{ \AA}$ ,  $c=18,135(13)$ ,  $Z=3$ ) көрсетті.

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  қосылысы  $825^\circ\text{C}$  температура кезінде бастапқы реактивтерден: самарий (III) оксидінен, барий және калий карбонаттарынан және бор қышқылынан алынды.  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  қатарында сирекжер катионының мөлшеріне байланысты қарапайым ұяшық параметрлерінің тұзусызықты заңдылық бойынша өзгеруі, сонымен қатар ИК-спектрлерде жолақтардың жүйелі түрдегі жылжуы байқалады.

**Түйін сөздер:** қатты фазалы синтез; сирекжер элементтің күрделі ортобораты; самарий; кристалдық торының қарапайым ұяшықтың параметрлері.

## Synthesis of a new complex borate $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

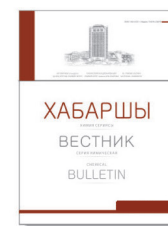
<sup>1</sup>Bolatov A.K., <sup>2</sup>Kokh A.E., <sup>2</sup>Kononova N.G.,  
<sup>2</sup>Shevchenko V.S., <sup>1</sup>Burkitbayev M.M.,  
<sup>1</sup>Uralbekov B.M., <sup>1</sup>Kaiyrzhan E.E.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>V.S.Sobolev Institute of Geology and  
Mineralogy Siberian Branch Russian Academy  
of Sciences  
\*E-mail: assetbolatov@gmail.com

A novel compound containing three cation alkali, alkali earth, rare earth orthoborate  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  was synthesized by using two-step solid-state method. Results of powder X-ray diffraction analysis (XRD) and FTIR spectroscopy showed that this compound is isostructural with known compounds  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  [1] and  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  [2] and refers to trigonal crystal system ( $R\bar{3}m$  space group with unit cell parameters of crystalline lattice  $a=5,4845(10) \text{ \AA}$ ,  $c=18,135(13)$ ,  $Z=3$ ).

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  was obtained at a temperature of  $825^\circ\text{C}$  from initial reactants: samarium (III) oxide, barium and potassium carbonates and boric acid. Among  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  observed a regular linear variation of unit cell parameters, as well as regular shift of the bands in the IR spectra, depending on the size of the rare earth cation.

**Keywords:** solid-state synthesis; complex orthoborate of rare earth element; samarium; unit cell parameters of crystalline lattice.



## Синтез нового сложного бората $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

<sup>1</sup>Болатов А.К.\*, <sup>2</sup>Кох А.Е., <sup>2</sup>Кононова Н.Г., <sup>2</sup>Шевченко В.С., <sup>1</sup>Буркитбаев М.М.,  
<sup>1</sup>Уралбеков Б.М., <sup>1</sup>Қайржан Е.Е.

<sup>1</sup>Казакский Национальный Университет им. аль-Фараби

<sup>2</sup>Институт Геологии и Минералогии им. В.С.Соболева Сибирского Отделения Российской Академии Наук

\*E-mail: [assetbolatov@gmail.com](mailto:assetbolatov@gmail.com)

### 1. Введение

Поиск новых бор содержащих кристаллических соединений для практического применения в разных областях науки и техники ведется с непрерывной интенсивностью. Это связано, в первую очередь, с богатой кристаллохимией бора, выражающейся в многообразии существующих структурных мотивов. Известно большое количество достаточно простых по химическому составу соединений бора, нашедших широкое практическое применение. Среди них очень эффективные нелинейно-оптические кристаллы триборатов и метаборатов щелочных и щелочноземельных металлов, соответственно.

Дальнейшее расширение поиска было связано с усложнением химического состава. Наряду с одно- и двухвалентными металлами в составе вновь открываемых и исследованных соединений присутствовали трехвалентные металлы, в том числе, и редкоземельные. В качестве примера приведем кальций-иттриевый борат  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ , обладающий нелинейно-оптическими свойствами, а при допировании ионами  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  – люминесцентными [3]. Люминесцентными свойствами обладает также калий-иттриевый ортоборат  $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$ , легированный ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  [4].

Интерес при изучении структурных особенностей боратов для нас представляет работа [5], посвященная структурным исследованиям калий-редкоземельных боратов с химической формулой  $\text{K}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$  (где RE – катионы редкоземельных элементов). При замещении иттрия в структуре  $\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  на более крупный катион самария  $\text{Sm}^{3+}$  происходит весьма существенное изменение в структуре. Если структуру  $\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  можно описать как трехмерный каркас из изоли-

рованных  $\text{YO}_6$  октаэдров, соединенных через  $\text{BO}_3$  треугольники общим атомом кислорода, то в структуре  $\text{K}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_2$  можно выделить бесконечные цепи  $[\text{SmO}_4\text{BO}_3]_{\infty}$ , сформированные  $\text{SmO}_6$  пентагональными дипирамидами и  $\text{BO}_3$  треугольниками, и эти цепи соединяются между собой другими  $\text{BO}_3$  треугольниками. Изменение структуры описывается сменой пространственных групп от  $\text{Pnmm}$  у  $\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  с параметрами элементарной ячейки  $a=9,3377(9)\text{Å}$ ,  $b=6,7701(6)\text{Å}$  и  $c=5,5058(4)\text{Å}$  к  $\text{Pnma}$  у  $\text{K}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_2$  с параметрами элементарной ячейки  $a=9,046(3)\text{Å}$ ,  $b=7,100(2)\text{Å}$  и  $c=11,186(3)\text{Å}$ .

Следующий шаг поиска новых соединений бора состоит в усложнении химического состава до трехкатионного, причем, с участием разновалентных катионов. Так, в работах [6, 7] приведены данные о синтезе, структуре и некоторых физических свойствах новых щелочно-, щелочноземельно-, редкоземельных тройных ортоборатов с общим формульным составом  $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$  (где R = Yb, Sc и Y).

В работах [1] и [2] сообщено о синтезе и расшифровке структур новых ортоборатов подобного состава с другим щелочным металлом – калием:  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaTbVO}_6$ , соответственно. Оба соединения изоструктурны и кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой  $\text{R}\bar{3}m$ . Тербиевое соединение обладает фотолюминесцентными свойствами, как в чистом виде, так и при его легировании катионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Иттриевое соединение в чистом виде люминесцентных свойств не проявляет, и его использование в качестве люминофоров сопряжено с разнообразным легированием [8-10].

Целью данной работы являлись высокотемпературный твердофазный синтез нового самарий-содержащего соединения  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  из семейства  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$  и его характеристика методами РФА и ИК-спектроскопии.

## 2. Эксперимент

Синтез нового соединения  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  производился по двустадийной методике, описанной в работе [11]. В качестве исходных реагентов были взяты порошки следующих соединений:  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  марки «ос.ч.»,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  марки «ч.д.а.»,  $\text{BaCO}_3$  марки «х.ч.» и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  марки «ос.ч.».

В соответствии со стехиометрией реакций  $1/2\text{K}_2\text{O} + \text{BaO} + 1/2\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  массы начальных реагентов были взвешены в соотношении  $\text{K}_2\text{O}:\text{BaO}:\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:2:1:2$ .

Для сравнения нами также были синтезированы тройные бораты  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  с использованием оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  марки «ос.ч.».

На первой стадии синтеза исходные реагенты растирались в агатовой ступке до гомогенной смеси, а затем в течение суток отжигались в нагревательной установке в платиновом тигле при температуре  $700^\circ\text{C}$  для полного удаления из их составов влаги и  $\text{CO}_2$ .

По окончании первой стадии синтеза смесь из исходных реагентов снова перешихтовывалась и помещалась в платиновый тигель, затем проводилась вторая стадия синтеза в несколько этапов в интервале температур  $750\text{--}825^\circ\text{C}$ . Температура на каждом этапе увеличивалась на  $25^\circ\text{C}$ , длительность каждого этапа составила 24 ч. На второй стадии синтеза, после каждого этапа, пробы отбирались на РФА. Окончание второй стадии синтеза определяли по интенсивности спекания шихты, то есть по твердости образованной фазы. А также о завершенности второй стадии синтеза судили и по отсутствию примесных пиков

на дифрактограмме. В случае присутствия пиков исходных и промежуточных соединений на рентгенограмме синтез продолжали.

Порошковый рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3М с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения,  $U=40\text{ kV}$ ,  $I=30\text{ mA}$ ,  $\theta$ - $2\theta$  сканирование,  $\Delta\theta$  гониометра  $0,05^\circ$  и время замера интенсивности в точке – 1,0 сек, скорость вращения образца – 60 об/мин.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой  $F_{\text{peak}}$ . При проведении анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

ИК-спектроскопический анализ проводился на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 65 в таблетках с бромистым калием в интервале  $450\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Синтез  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  был завершен при температуре  $825^\circ\text{C}$  при сильном спекании образца. Температуры синтеза  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  составили  $900^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$ , соответственно, что согласуется с данными работ [1] и [2].

Характерные пики на рентгенограммах всех трех синтезированных соединений идентичны по расположению рефлексов и их относительной интенсивности и совпадают с опубликованными данными для  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  [1] и  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  [2]. Данные представлены в таблице 1. На рисунке 1 для сравнения приведены дифрактограммы  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ .

**Таблица 1** – Рентгенографические данные  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  и  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$

hkl	$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$			$\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$			$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$		
	d, Å	2θ, град.	Инт.,%	d, Å	2θ, град.	Инт.,%	d, Å	2θ, град.	Инт.,%
101	4,6101	19,23	48	4,5893	19,32	52	4,5753	19,40	26
102	4,2077	21,09	12	—	—	—	—	—	—
104	3,2831	27,13	45	3,2542	27,38	47	3,2364	27,56	42
006	2,9993	29,76	17	—	—	—	—	—	—
015	2,8832	30,99	100	2,8552	31,30	100	2,8435	31,46	100
110	2,7436	32,61	70	2,7322	32,75	75	2,7303	32,80	49
021	2,3560	38,16	20	2,3459	38,33	21	2,3382	38,50	8
202	2,2994	39,14	12	2,2872	39,36	14	2,2813	39,50	11
024	2,1032	42,97	40	2,0898	43,26	42	2,0822	43,46	30
116	2,0305	44,59	17	2,0131	44,99	17	2,0067	45,26	5
009	2,0137	44,98	15	1,9861	45,64	15	1,9724	46,00	25
205	1,9857	45,65	31	1,9724	45,97	32	1,9656	46,18	29
211	1,7871	51,06	21	1,7782	51,34	23	1,7737	51,58	11
1010	1,6927	54,13	22	1,6709	54,90	21	1,6611	55,30	17
119	1,6227	56,67	27	1,6058	57,33	29	1,5996	57,62	27
125	1,6082	57,32	27	1,5990	57,59	29	1,5946	57,82	32
300	1,5835	58,21	18	1,5757	58,53	18	1,5713	58,76	9

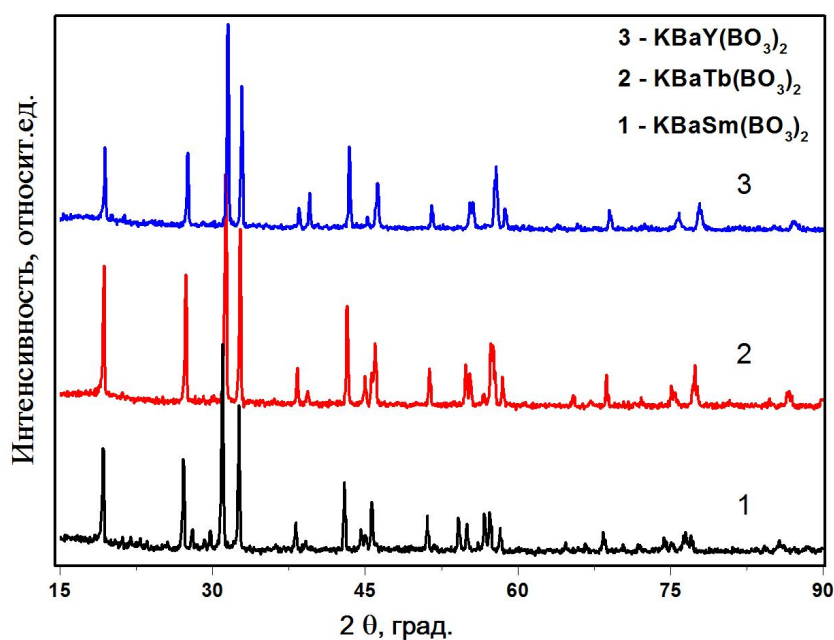


Рисунок 1 – Сравнение дифрактограмм образцов  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$

Идентичное расположение интенсивных пиков на рентгенограммах позволяет утверждать, что все три соединения изоструктурны. Структуры  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$  подробно исследованы в работах [1] и [2], соответственно. Оба соединения кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}m$  и имеют бюшлиитовый ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ) тип структуры [12]. Таким образом, структуру всех трех ортоборатов  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$  ( $R=\text{Sm, Tb и Y}$ ) можно описать, как слоистую, состоящую из двояких слоев плоских  $\text{BO}_3$  треугольников, соединенных в двумерный каркас редкоземельными атомами. Такие слои соединяются между собой двумя субслоями из атомов К и Ва.

Основываясь на экспериментальных данных РФА, нами рассчитаны параметры элементарных ячеек  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и сравнены с литературными данными [1-2]. Расчет производился по программе CellCalc [13]. В таблице 2 представлены значения параметров элементарных ячеек, рассчитанных для синтезированных нами ортоборатов  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$  ( $R = \text{Sm, Tb, Y}$ ), а также приведенных в работах [1-2].

Из таблицы видно, как закономерно изменяются параметры в зависимости от ионного радиуса редкоземельного катиона. Размеры ионных радиусов в шестерной координации взяты из работы [14]. Зависимость расчетных значений параметров элементарной ячейки от ионного радиуса редкоземельного катиона для всех трех соединений представлена на рисунке 2.

На рисунке 3 приведена рентгенограмма синтезированного образца  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$  с более высоким разрешением. Из рисунка видно, что помимо самых интенсивных пиков основной фазы, принадлежащих  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ , присутствуют также слабо выраженные пики промежуточного (побочного) соединения, которое, предположительно, может быть  $\text{Ba}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_3$ . Присутствие примесной фазы в составе синтезированного соединения указывает на то, что в ходе синтеза было небольшое отклонение от стехиометрии, связанное с природой

Таблица 2 – Литературные и экспериментально рассчитанные значения параметров элементарной ячейки ортоборатов из ряда  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$

R	Порядковый номер	$R^{3+}$ , Å	Соединение	Параметры элементарной ячейки		
				a, Å	c, Å	v, Å <sup>3</sup>
Sm	62	0,958	$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$	5,4845(10)	18,135(13)	472,4(4)
Tb	65	0,923	$\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ [3]	5,4562 [3]	17,8629 [3]	—
				5,4596(11)	17,893(14)	461,9(5)
Y	39	0,900	$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ [1]	5,4526 [1]	17,781 [1]	—
				5,4392 [2]	17,7380 [2]	—
				5,4385(11)	17,735(14)	454,3 (5)

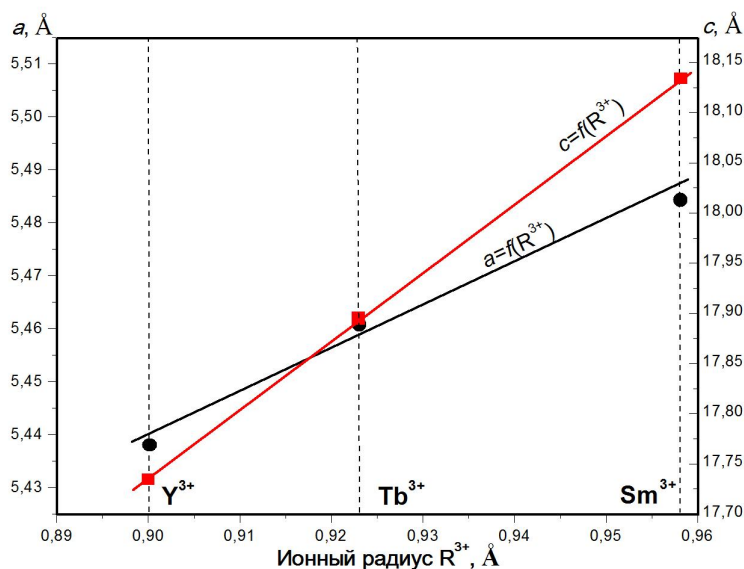


Рисунок 2 – Зависимость параметров элементарной ячейки кристаллической решетки ортоборатов  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$  от величины радиуса  $R^{3+}$

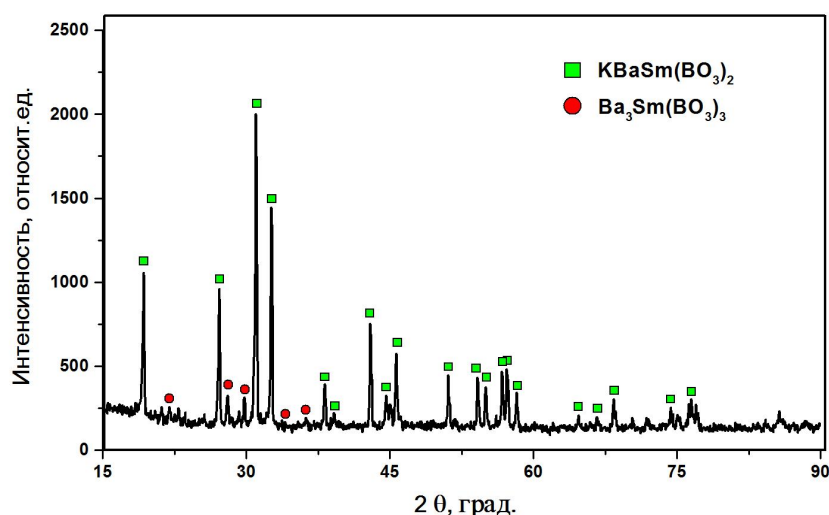


Рисунок 3 – Рентгенограмма синтезированного образца  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$   
Температура синтеза  $825^\circ\text{C}$

реагентов, так, некоторые соединения из-за своей гигроскопичности прилипают к стенкам ступки и пестика. Присутствие примесной фазы на рентгенограмме никоим образом не опровергает утверждения об открытии нового соединения  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ .

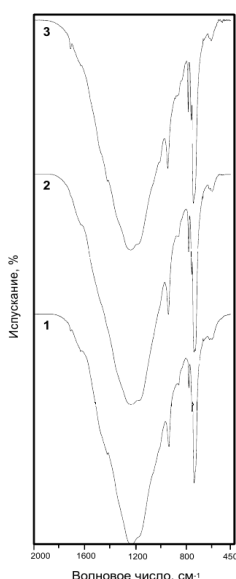
Были сняты ИК спектры всех трех ортоборатов  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaTb}_2\text{V}_2\text{O}_6$  и  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  с относительно более крупным катионом  $\text{Sm}^{3+}$  (0,958 Å), средним по размеру  $\text{Tb}^{3+}$  (0,923 Å) и более мелким  $\text{Y}^{3+}$  (0,900 Å) при значениях волнового числа в интервале  $450\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  (рисунок 4). Совпадение количества полос в спектрах и близкие значения их волновых

чисел также убедительно подтверждают изоструктурность всех трех ортоборатов. Сравнительно небольшое количество полос в ИК спектрах данных соединений свидетельствует о высокой степени однородности данных структур.

Согласно результатам фактор-группового анализа колебаний связи В-О в редкоземельных ортоборатах с общей формулой  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R$  – Nd, Ga, Y;  $M$  – Al, Ga, Cr, Fe), кристаллизующихся как в ромбоэдрической, так и в моноклинной структурах, основные частоты колебаний этой связи расположены в области волновых чисел  $1400\text{--}570\text{ см}^{-1}$  [15–17]. Следуя выводам этих работ, мы

Таблица 3 – Описание ИК спектров ортоборатов  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ 

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$	$\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$	$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$	Описание полос ИК спектров
Положение пика ( $\text{cm}^{-1}$ )			
1230	1235	1239	Асимметричные валентные колебания связи В-О ортоборной группы
936,88	940,37	944,55	Симметричные валентные колебания связи В-О ортоборной группы
779,12	781,08	784,05	Деформационные симметричные и асимметричные колебания связей В-О $\text{BO}_3$ -треугольников
754,5	756,7	760,4	
737,5	737,94	743,57	
589,17	596,05	603,14	

1- $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ; 2- $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ ; 3- $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ Рисунок 4 – ИК спектры синтезированных образцов ортоборатов  $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ 

можем отнести полосы в области от 1400 до 1100  $\text{cm}^{-1}$  к валентным асимметричным колебаниям, полосы в области 1060-960  $\text{cm}^{-1}$  – к валентным симметричным колебаниям связи В-О борных треугольников, а полосы в области спектра 820 - 570  $\text{cm}^{-1}$  - к деформационным симметричным и асимметричным колебаниям связи В-О борных треугольников.

В таблице 3 приведены описания полос ИК спектров  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ .

Поскольку ИК спектроскопия чувствительна к ближайшему порядку в структуре, то наблюдающееся на спектрах регулярное смещение полос объясняется влиянием редкоземельного катиона. Видно, что величина смещения пропорционально зависит от размера ионного радиуса редкоземельного элемента.

### Заключение

Методом твердофазного синтеза при температуре 825°C получен новый тройной щелочно-щелочноземельно-редкоземельный ортоборат  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ . Данное соединение имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой Rm и является изоструктурным с  $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ .

В таблице 4 приведены основные данные о кристаллической структуре  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ .

Результаты РФА и ИК спектры данных соединений показывают закономерное линейное изменение параметров элементарной ячейки, а также небольшое смещение полос и пиков на ИК-спектрах и рентгенограммах в зависимости от размера ионного радиуса редкоземельного катиона.

Таблица 4 – Данные о кристаллической структуре  $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ 

Химическая формула	$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$
Молекулярный вес	444,40 г/моль
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	R3m
Параметры элементарной ячейки	a=5,4845(10) Å c=18,135(13) Å
Объем элементарной ячейки	472,4(4) Å <sup>3</sup>
Z	3
Дифрактометр	ДРОН-3М с CuKα-излучением при 40 kV и 30 mA

## Список литературы

- 1 Gao J., Song L., Hu X., Zhang D. A buetschliite-type rare-earth borate,  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  // *Solid State Sciences*. – 2011. – Vol.13. – P.115-119.
- 2 Lian Zh., Sun J., Ma Zh., Zhang L., Shen D., Shen G., Wang X., Yan Q. Synthesis, crystal structure, characterization and luminescent properties of  $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$  // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol.401. – P.334-337.
- 3 Tian L. Luminescence characteristics of  $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$  doped with  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  ions // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol.28. – P.37-39.
- 4 Gao J.H., Li R.K. Preparation, structure and luminescent properties of a new potassium yttrium borate  $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$  // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – Vol.43. – P.882–888.
- 5 Gao J.H., Li R.K. Potassium rich rare earth (RE) borates  $\text{K}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$  // *Solid State Sciences*. – 2008. – Vol.10. – P.26-30.
- 6 Seryotkin Y., Bakakin V., Kokh A., Kononova N., Svetlyakova T., Kokh K., Drebushchak T. Synthesis and crystal structure of new layered  $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$  and  $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$  orthoborates // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol.183. – P.1200-1204.
- 7 Svetlyakova T.N., Kokh A.E., Kononova N.G., Fedorov P.P., Rashchenko S.V. and Maillard A. Search for Compounds of the  $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$  Family (R = La, Nd, Gd, and Yb) and the new  $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$  Orthoborate // *Crystallography Reports*. – 2013. – Vol.58. – P.54-60.
- 8 Lian Zh., Sun J., Zhang L., Shen D., Shen G., Wang X., Yan Q. Crystal structure refinement and luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$  singly doped and  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  codoped  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  for n-UV pumped white-light-emitting diodes // *RSC Advances*. – 2013. – Vol.3. – P.16534-16541.
- 9 Han L., Wang Yu., Wang Ya., Zhang J., Tao Y. Observation of efficient energy transfer from host to rare-earth ions in  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$  phosphor for plasma display panel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol.551. – P.485-489.
- 10 Peng Y., Lian Zh., Zhang L., Shen G., Wang X. and Yan Q.  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ : A color-tunable blue-green phosphor for near-UV white LEDs // *Materials Express*. – 2014. – Vol.4. – P.533-538.
- 11 Светлякова Т.Н., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Кох К.А., Пальчик Н.А. Исследование фазообразования в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaBO}_2\text{-MBO}_3$  (M = Sc, La, Y) и новый ортоборат  $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$  // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – №56. – С.117-121.
- 12 Pabst A. Synthesis, properties, and structure of  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , buetschliite // *American Mineralogist*. – 1974. – Vol.59. – P.353-358.
- 13 Miura H. CellCalc: A unit cell parameter refinement program on Windows computer // *Journal of the Crystallographic Society of Japan*. – 2003. – Vol.45. – P.145-147.
- 14 Dronskowski R. Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- 15 Gautam C., Yadav A.K., Singh A.K. A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives // *International Scholarly Research Network*. – 2012. – Vol.2012. – P.1-17.
- 16 Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Леонюк Н.И., Копорулина Е.В., Белоконева Е.Л. Инфракрасная спектроскопия и строение политипных модификаций боратов  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  (R — Nd, Gd, Y; M — Al, Ga, Cr, Fe) // *Журнал структурной химии*. – 2008. – №49. – С.1074-1080.
- 17 Borovikova E.Yu., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates,  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , with R = La–Ho // *Vibrational Spectroscopy*. – 2013. – Vol.68. – P.82-90.

## References

- 1 Gao J, Song L, Hu X, Zhang D (2011) *Solid State Sci* 13:115-119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.021>
- 2 Lian Zh, Sun J, Ma Zh, Zhang L, Shen D, Shen G, Wang X, Yan Q (2014) *J Cryst Growth* 401:334-337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.007>
- 3 Tian L (2010) *Journal of Rare Earths* 28:37-39. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60046-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60046-6)
- 4 Gao JH, Li RK (2008) *Mater Res Bull* 43:882-888. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.05.009>
- 5 Gao JH, Li RK (2008) *Solid State Sci* 10:26-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.08.009>
- 6 Seryotkin Y, Bakakin V, Kokh A, Kononova N, Svetlyakova T, Kokh K, Drebushchak T (2010) *J Solid State Chem* 183:1200-1204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.005>
- 7 Svetlyakova TN, Kokh AE, Kononova NG, Fedorov PP, Rashchenko SV, Maillard A (2013) *Crystallogr Rep+* 58:54-60. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774513010136>
- 8 Lian Zh, Sun J, Zhang L, Shen D, Shen G, Wang X, Yan Q (2013) *RSC Advances* 3:16534-16541. <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA42380H>
- 9 Han L, Wang Yu, Wang Ya, Zhang J, Tao Y (2013) *J Alloy Compd* 551:485-489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.01110>
- 10 Peng Y, Lian Zh, Zhang L, Shen G, Wang X, Yan Q (2014) *Materials Express* 4:533-538. <http://dx.doi.org/10.1166/mex.2014.1195>
- 11 Svetlyakova TN, Kononova NG, Kokh AE, Kokh KA, Palchic NA (2011) *Russ J Inorg Chem+* 56:117-121. (In Russian)



- 12 Pabst A (1974) Am Mineral 59:353-358.
- 13 Miura H (2003) Journal of the Crystallographic Society of Japan 45:145-147.
- 14 Dronskowski R (2005) Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. ISBN: 978-3-527-31410-2
- 15 Gautam C, Yadav AK, Singh AK (2012) International Scholarly Research Network ID428497. <http://dx.doi.org/10.5402/2012/428497>
- 16 Kurazhkovskaya VS, Borovikova YeYu, Leonyuk NI, Koporulina YeV, Belokoneva YeL (2008) J Struct Chem+ 49:1074-1080. (In Russian)
- 17 Borovikova EYu, Dobretsova EA, Boldyrev KN, Kurazhkovskaya VS, Maltsev VV, Leonyuk NI (2013) Vib Spectrosc 68:82-90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.004>

## Анодное поведение In- и In-Bi-электродов в хлоридных и перхлоратных электролитах

<sup>1</sup>Буркитбаева Б.Д., <sup>1</sup>Аргимбаева А.М.,  
<sup>1</sup>Рахымбай Г.С.\*, <sup>1</sup>Авчукир Х.,  
<sup>1</sup>Бейсенова Г.С., <sup>2</sup>Вакандио Ф.,  
<sup>1</sup>Тухметова Д.Б.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Экс-Марсель университет,  
Марсель, Франция  
\*E-mail: Gulmira.Rakhymbay@kaznu.kz

Работа посвящена изучению коррозионного поведения индиевого и висмутсодержащего индиевого электродов, используемых в процессе электрохимического рафинирования индия. Получены коррозионные диаграммы для обоих электродов в хлоридных и перхлоратных электролитах различного состава при варьировании значений pH и температуры растворов, из которых рассчитаны значения скоростей ионизации индия. Скорость коррозии индия в хлоридных и перхлоратсодержащих хлоридных электролитах значительно выше, чем в перхлоратных, что объясняется активирующим действием хлорид-ионов и большей устойчивостью хлоридных комплексов индия. С увеличением pH раствора в исследуемых электролитах происходит значительное увеличение скорости окисления индия, что объясняется, по-видимому, участием гидроксид-ионов в процессах образования комплексов металла с компонентами электролита, приводящим к увеличению их прочности. На основании полученных коррозионных диаграмм черного индия в электролитах различного состава при варьировании температуры рассчитаны значения энергии активации исследуемого процесса, свидетельствующие о диффузионной природе окисления индия в хлоридных и перхлоратсодержащих хлоридных растворах и кинетическом характере этой реакции в перхлоратсодержащих электролитах. Анализ найденных значений энергии активации процесса ионизации индиевого и модифицированного висмутом индиевого электродов показал, что депрессорная добавка не оказывает влияния на природу лимитирующей стадии процесса.

**Ключевые слова:** индиевый электрод; модифицированный висмутом In-электрод; коррозия; скорость коррозии; энергия активации; лимитирующая стадия; депрессорная добавка.

## Хлорид және перхлорат ерітінділеріндегі In-мен In-Bi-электродтарының анодтық қасиеті

<sup>1</sup>Буркитбаева Б.Д., <sup>1</sup>Аргимбаева А.М.,  
<sup>1</sup>Рахымбай Г.С.\*, <sup>1</sup>Авчукир Х.,  
<sup>1</sup>Бейсенова Г.С., <sup>2</sup>Вакандио Ф.,  
<sup>1</sup>Тухметова Д.Б.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық  
университеті, Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>Экс-Марсель университеті,  
Марсель, Франция  
\*E-mail: Gulmira.Rakhymbay@kaznu.kz

Жұмыс индий рафинирлеу процесінде қолданылатын индий және құрамында висмут бар индий электродтарының коррозиялық қасиеттерін зерттеуге арналған. Екі электрод үшін түрлі құрамдағы хлорид және перхлорат ерітінділерінде pH мәндерінің және ерітінді температурасының өзгерісінде коррозиялық диаграммалар алынып, индийдің иондану жылдамдықтары есептелді. Индийдің коррозия жылдамдығы перхлоратты электролиттерге қарағанда хлоридті және перхлоратқұрамды хлоридті ерітінділерде айтарлықтай жоғары, ол хлорид иондарының активтеу әсерімен және индийдің хлоридті комплекстерінің жоғары тұрақтылығымен түсіндіріледі. Ерітіндінің pH мәні жоғарлауымен зерттелетін электролиттерде индийдің еру жылдамдығының өсуін, металдың электролит компоненттерімен комплекс түзу процесіне гидроксил иондары қатысып, олардың беріктігінің арттырумен түсіндіруге болады. Қаралашты индий үшін әр түрлі құрамдағы электролиттерде температураның өзгеру жағдайында алынған коррозиялық диаграммалар негізінде зерттеліп отырған процестің активтену энергия мәндері есептелді. Бұл мәндер индий тотығу процесінің хлоридті және перхлоратқұрамды хлоридті ерітінділерде табиғаты диффузиялық, ал перхлоратты электролиттерде берілген реакцияның кинетикалық сипатын дәлелдейді. Индий және құрамында висмут бар индий электродтарының иондану процесінің табылған активтену энергия мәндері депрессорлы қоспаның процестің лимиттеуші сатысының табиғатына ешқандай әсер етпейтінін көрсетті.

**Түйін сөздер:** индий электроды; висмутпен модифицирленген In-электроды; коррозия; коррозия жылдамдығы; активтену энергиясы; лимиттеуші саты; депрессорлы қоспа.

## Anodic behavior of In- and In- Bi-electrode in chloride and perchlorate electrolytes

<sup>1</sup>Burkitbayeva B.D., <sup>1</sup>Argimbayeva A.M.,  
<sup>1</sup>Rakhymbay G.S.\*, <sup>1</sup>Avchukir Kh.,  
<sup>1</sup>Beisenova G.S., <sup>2</sup>Vacandio F.,  
<sup>1</sup>Tukhmetova D.B.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Aix-Marseille University, Marseille, France  
\*E-mail: Gulmira.Rakhymbay@kaznu.kz

The work is devoted to the study of the corrosion behavior of indium and modified bismuth-indium electrodes used in the electrochemical refining of indium. Corrosion diagrams for both electrodes in chloride and perchlorate electrolytes of different compositions have been obtained by varying the pH and temperature of the solution and the ionization rates of indium have been calculated. Rate of corrosion reaction of indium in chloride and perchlorate containing chloride solutions is higher than the rate in perchlorate solutions, due to the activating action of chloride ions and greater stability of chloride complexes of indium. The higher the pH of the solution, the higher the oxidation rate of indium is. It can be explained, apparently, by participation of hydroxyl ions in the formation of metal complexes with components in electrolyte, which leads to increase of their stability. Based on the corrosion diagrams of rough indium in electrolytes of different compositions by varying the temperature, the values of the activation energy of the studied process, indicating the diffusion nature of indium oxidation in chloride and perchlorate-containing chloride solutions and the kinetic nature of this reaction in perchlorate electrolytes. Analysis of values of activation energy of ionization of indium and modified bismuth-indium electrodes showed that depressant additive does not influence the nature of the rate-limiting step of the process.

**Keywords:** indium electrode; modified bismuth-indium electrode; corrosion; corrosion rate; activation energy; diffusion; limiting stage; depressor additive.



## Анодное поведение In- и In-Bi-электродов в хлоридных и перхлоратных электролитах

<sup>1</sup>Буркитбаева Б.Д., <sup>1</sup>Аргимбаева А.М., <sup>1</sup>Рахымбай Г.С.\*, <sup>1</sup>Авчукир Х., <sup>1</sup>Бейсенова Г.С.,  
<sup>2</sup>Вакандио Ф., <sup>1</sup>Тухметова Д.Б.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Экс-Марсель университет, Марсель, Франция

\*E-mail: [Gulmira.Rakhymbay@kaznu.kz](mailto:Gulmira.Rakhymbay@kaznu.kz)

### 1. Введение

Индий – один из редких металлов, обладающий высоким водородным перенапряжением и коррозионной стойкостью. Особо важным является применение индия и его соединений в электронной и оптоэлектронной промышленности, в частности, при производстве жидкокристаллических дисплеев и солнечных батарей [1-5]. Индий является одной из составляющих бинарных (Al-In, Bi-In), троичных (Al-Sb-In) и четвертичных (Cd-Ge-Sn-In) сплавов, повышающей их прочность, твердость и коррозионную стойкость [6]. Использование алюминия в качестве жертвенного анода при катодной защите ограничено присутствием оксидной пленки на поверхности алюминия в водных растворах и его локальной коррозией в галоидсодержащей среде [7]. Для увеличения скорости растворения алюминия проводят его легирование с получением сплава Al-Zn-In, обладающего рядом преимуществ. Этот сплав алюминия меньше загрязняет морскую воду, чем ртутьсодержащий, и легче подвергается термической обработке в сравнении с оловосодержащими сплавами. Авторами этого исследования было установлено, что более высокие температуры создают лучшие условия для получения однородных структур, обеспечивающих оптимальную эффективность анодов. Практические применения индия часто связаны с щелочными электролитами. В работе [8] методом снятия поляризационных кривых установлено образование и рост оксидной пленки на поверхности индиевого электрода в боратном буферном растворе. Найдено, что снижение концентрации тетрабората натрия в электролите, pH раствора

и температуры способствует образованию пассивной оксидной пленки на поверхности электрода. Тогда как увеличение этих параметров ведет к росту плотности тока коррозии. Рассчитанные значения энергии активации свидетельствуют о росте оксидной пленки, контролируемом диффузией. Добавки в электролит хлорида, бромиды и иодида натрия в больших концентрациях приводят к растворению пассивной оксидной пленки и увеличению скорости коррозии индиевого электрода.

Изучено анодное поведение индия в растворе гидроксида калия методами рентгеновской дифракции и циклической вольтамперометрии на платиновом и вращающемся платиновом электроде с кольцом, что обусловлено использованием индия в щелочных цинковых батареях [9-11]. Установлено, что в концентрированном щелочном растворе этот процесс состоит из двух стадий: активации и пассивации. В области активации основным продуктом является трехвалентный индий, который в результате диспропорционирования превращается в  $\text{InOH}_{ad}$ . Вторая стадия сопровождается образованием гидроксида индия ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ) на поверхности электрода, приводящим к его пассивации. Затем гидроксид индия окисляется до более стабильного  $\text{In}_2\text{O}_3$ , предотвращающего дальнейшее окисление индия [12].

Необходимость очистки черного индия, производимого в Казахстане, связана с отсутствием технологий рафинирования этого металла в нашей Республике. С целью оптимизации условий электрохимического рафинирования индия в предшествующей работе [13] представлены результаты коррозионного поведения индия в хлоридных и сульфатных электролитах, а в настоящей изучен процесс

окисления индиевого электрода в перхлоратных и в перхлоратсодержащих хлоридных растворах.

## 2. Эксперимент

Все электрохимические измерения проведены с использованием потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Нидерланды). Электрохимическая ячейка для проведения исследований состояла из индиевого черного анода (марки ИН-2), платинового катода и хлоридсеребряного электрода сравнения. В некоторых опытах анодом служил черновой индий, содержащий висмут в качестве депрессорной добавки. Для осуществления добавки висмута в черновой индий получен сплав индий-висмут при соотношении, соответствующем минимальной температуре плавления, определенной из диаграммы плавкости этого сплава. Масса добавки составляла пятую часть от массы примесных металлов. Черновой индий марки ИН-2 содержит 0,02 масс.% примесных металлов. Подготовка поверхности анода осуществлялась механически с использованием микронной шкурки и ополаскиванием бидистиллированной водой перед каждым измерением. Поверхность платинового электрода очищалась погружением его в раствор азотной кислоты (1:1).

Коррозионное поведение индия изучено в хлоридных (ХЭ), перхлоратсодержащих хлоридных (ПХЭ) и перхлоратных (ПЭ) электролитах следующего состава: 0,1M  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$ ; 0,1M  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaCl}$ ; 0,1M  $\text{InCl}_3 + 1\text{M NaCl}$ . Количественное соотношение катионов бинарных электролитов оставалось неизменным, лишь в перхлоратсодержащем хлоридном электролите соотношение содержания перхлорат- и хлорид-ионов составляло 1/3. Варьирование pH растворов осуществляли добавлением HCl или NaOH для хлоридного электролита и  $\text{HClO}_4$  и NaOH для перхлоратных электролитов. В работе использованы реактивы марки «хч».

Экспериментальные исследования проводились с варьированием следующих параметров: состава электролита, температуры и pH раствора. Для нахождения скорости коррозии индиевого электрода проведены потенциодинамические измерения в различных растворах, позволившие определить токи растворения индия и потенциал коррозии. С целью определения воспроизводимости результатов проводились повторные потенциодинамические измерения. Полученные экспериментальные результаты были обработаны с использованием программы NOVA 10,5, разработанной для управления потенцио/гальваностатом Autolab, и определены значения скоростей ионизации индия. Для исследования коррозионных процессов использован поляризационный метод с линейной разверткой потенциала. Поляризация осуществлялась в интервале потенциалов  $\text{Ест.} \pm 300 \text{ мВ}$ , начиная с катодной области. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с.

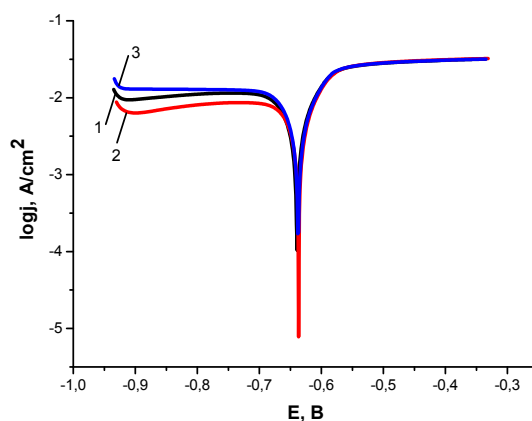
## 3. Результаты и обсуждение

Скорость коррозии металлов, как известно, зависит от водородного показателя pH раствора. Существует определенное значение pH раствора для каждого металла, при котором наблюдается минимальная скорость его растворения, обусловленная пассивацией его поверхности. В некоторых случаях зависимость скорости коррозии металла от pH растворов осложняется протеканием либо сопряженным процессом образования труднорастворимых защитных пленок, либо пассивированием поверхности металла. Для скорости электрохимической коррозии металлов в кислых растворах существенное значение имеют величины pH и природа кислоты. Этим и объясняется изучение коррозионного поведения индия в электролитах с различными значениями кислотности среды.

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые не описывают скорость коррозионного процесса. Поэтому анализ коррозионных систем принято проводить с помощью диаграмм, которые отражают кинетику анодной и катодной реакций. Получены коррозионные диаграммы Эванса для индия в хлоридных, перхлоратсодержащих хлоридных и перхлоратных растворах, pH которых варьировали в интервале 1,5-2,5 (рисунки 1, 2). Этот интервал выбран сравнительно малым из-за образования гидроксида индия при дальнейшем повышении pH.

Из потенциодинамических измерений найдены значения скоростей ионизации индия в электролитах различного состава при варьировании pH раствора (таблица 1).

Анализ полученных результатов свидетельствует о существенном влиянии pH среды на скорость анодного растворения индия в исследованных электролитах. Надо отметить, что в перхлоратных электролитах незначительное изменение pH раствора ведет к значительному увеличению скорости коррозии индия. С увеличением pH раствора

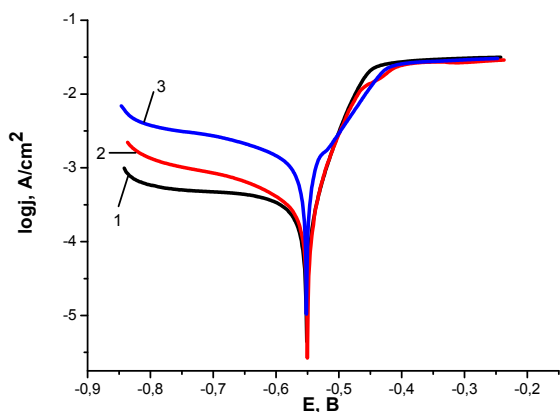


1 – pH=1,5; 2 – pH=2,0; 3 – pH=2,5;

**Рисунок 1** – Коррозионные диаграммы черного индия в перхлоратсодержащем хлоридном электролите при различных значениях pH

**Таблица 1** – Скорость коррозии индия в ХЭ, ПХЭ и ПЭ при различных значениях pH раствора

Электролит	Скорость коррозии (мм/год)		
	pH= 1,5	pH= 2,0	pH= 2,5
0,1M $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$	4,00	5,65	96,98
0,1M $\text{In}(\text{ClO}_4)_3 + 1\text{M NaCl}$	824,01	578,56	892,83
0,1M $\text{InCl}_3 + 1\text{M NaCl}$	513,23	562,79	798,49



1 – pH=1,5; 2 – pH=2,0; 3 – pH=2,5;

**Рисунок 2** – Коррозионные диаграммы черного индия в перхлоратном электролите при различных значениях pH

в хлоридных и перхлоратных электролитах скорость ионизации индия возрастает из-за участия гидроксид-ионов в процессах образования комплексов металла с компонентами электролита, приводящего к увеличению прочности этих комплексов. Аномальная зависимость скорости растворения индия в перхлоратсодержащих хлоридных электролитах объясняется, по-видимому, изменением устойчивости образующихся комплексных частиц сложного состава. Скорость коррозии индия в хлоридных электролитах значительно выше, чем в перхлоратных. Меньшие значения скорости окисления индия в перхлоратных электролитах, по-видимому, объясняются отсутствием активирующего влияния хлорид-ионов на коррозию индия. В кислых растворах хлорид-ионы специфически адсорбируются на поверхности индиевого электрода, что подтверждено квантовохимическими расчетами [14]. Согласно исследованиям Я.М. Колотыркина, электрохимические реакции ионизации атомов металла, как правило, включают стадию химического или адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с составляющими среды. Такое взаимодействие приводит к образованию устойчивых или промежуточных комплексов металла с компонентами раствора непосредственно в электрохимической стадии. Все эти процессы оказывают определяющее влияние на скорость растворения металла. Частицы, адсорбированные на металле, могут тормозить

или стимулировать растворение металла, что определяется соотношением прочностей связи адсорбированного компонента с металлом и с сольватирующими его молекулами. Частицы проявляют ускоряющее действие на растворение металла, когда они достаточно прочно связаны и с металлом, и с раствором. В случае, когда связь адсорбирующихся частиц с сольватной оболочкой слабая, а с металлом прочная, они остаются на поверхности металла и замедляют его растворение.

Скорость электрохимического процесса характеризуется плотностью тока, поэтому определение влияния температуры на скорость коррозионного процесса сводится к исследованию зависимости плотности тока коррозии от температуры.

Влияние температуры на процесс окисления индиевого электрода в различных электролитах установлено из коррозионных измерений в определенном интервале температур (рисунки 3-5).

Результаты свидетельствуют об увеличении скорости катодного и анодного процессов в случае окисления индия в перхлоратных электролитах (рисунок 3). В случае хлоридных и перхлоратсодержащих растворов повышение температуры заметно ускоряет катодный процесс и не влияет на скорость анодной реакции (рисунки 4, 5).

Зависимость коррозионного поведения индия от температурного фактора представлена на рисунке 6. Присутствие перхлората в хлоридном электролите незначительно ускоряет растворение индия.

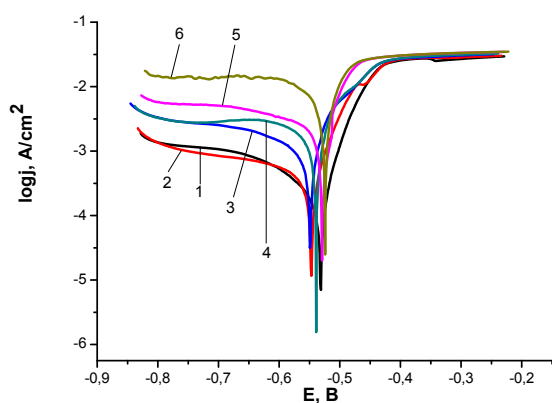
Для количественной оценки скорости коррозии индия в различных электролитах при варьировании температуры проведены расчеты скорости коррозии индия (таблица 2) на основе коррозионных диаграмм, представленных на рисунках 3-5.

Видно, что самая высокая скорость коррозии индиевого электрода наблюдается в хлоридных перхлоратсодержащих электролитах. Повышение температуры ведет к увеличению скорости растворения индия в хлоридных и перхлоратных электролитах, причем влияние температуры в перхлоратных электролитах значительно сильнее, чем в хлоридных.

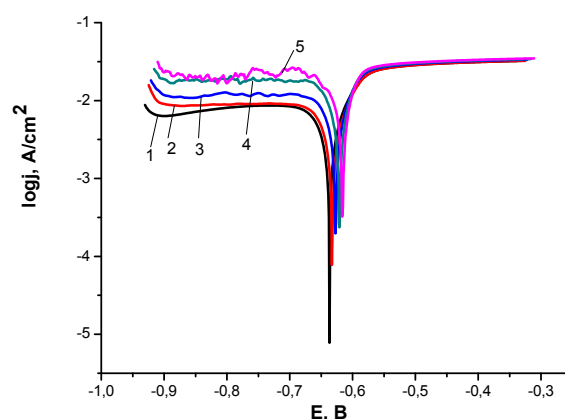
Для эффективной очистки черного индия был использован метод реакционного электролиза. Суть этого способа заключается в модифицировании состава анодного материала путем добавок некоторых химических элементов, которые, взаимодействуя с металлами-примесями,

**Таблица 2** – Скорость коррозии индия в электролитах различного состава при варьировании температуры.

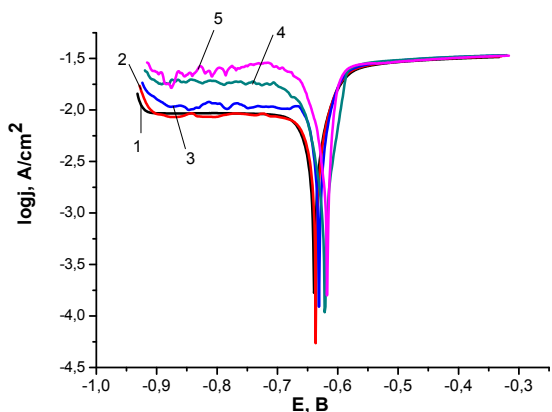
T, °C	Скорость коррозии (мм/год)		
	0,1M In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +1M NaClO <sub>4</sub>	0,1M In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +1M NaCl	0,1M InCl <sub>3</sub> +1M NaCl
30	9,41	578,56	452,73
40	28,88	656,79	598,45
50	66,27	1092,20	670,51
60	71,97	1233,00	844,99
70	675,32	1485,90	1172,30



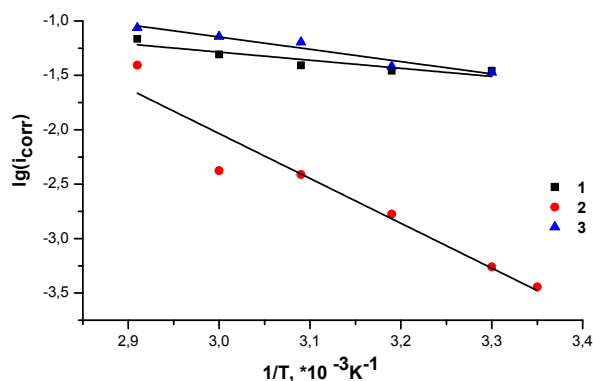
1 – 25°C; 2 – 30°C; 3 – 40°C; 4 – 50°C; 5 – 60°C; 6 – 70°C;

**Рисунок 3** – Коррозионные диаграммы индия в перхлоратном растворе при различных температурах

1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C;

**Рисунок 4** – Коррозионные диаграммы индия в перхлоратсодержащем хлоридном растворе при различных температурах

1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C;

**Рисунок 5** – Коррозионные диаграммы индия в хлоридном растворе при различных температурах

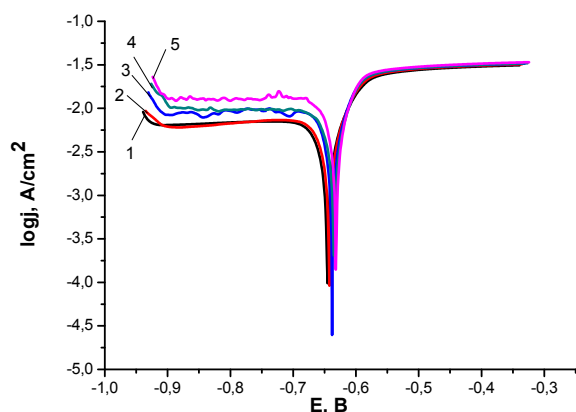
1 – ХЭ, 2 – ПЭ, 3 – ПХЭ

**Рисунок 6** – Зависимость логарифма плотности тока коррозии от обратного значения температуры

переводят их в электрохимически неактивное состояние. В этой работе в качестве такой добавки использован висмут. Содержание висмута в рафинируемом индии составляло 0,3%, что в 5-10 раз превышало суммарное содержание примесных металлов.

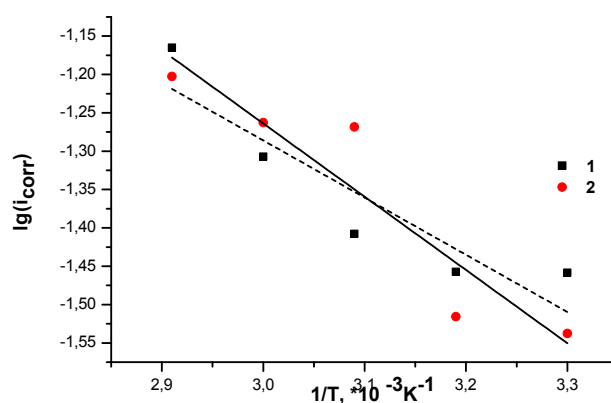
Влияние различных факторов – природы электролита,

температуры и pH раствора – изучено для индиевого электрода, содержащего висмут. Надо отметить, что добавки висмута незначительно снижают скорость коррозии индия при различных температурах в хлоридных электролитах (рисунок 7), тогда как при варьировании pH электролита влияние висмута



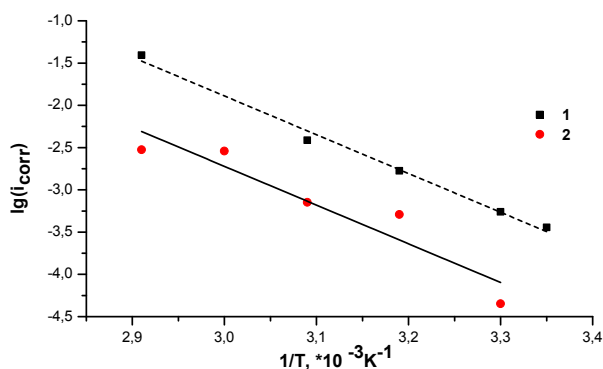
1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C;

**Рисунок 7** – Коррозионная диаграмма висмутсодержащего индия в хлоридном растворе при различных температурах



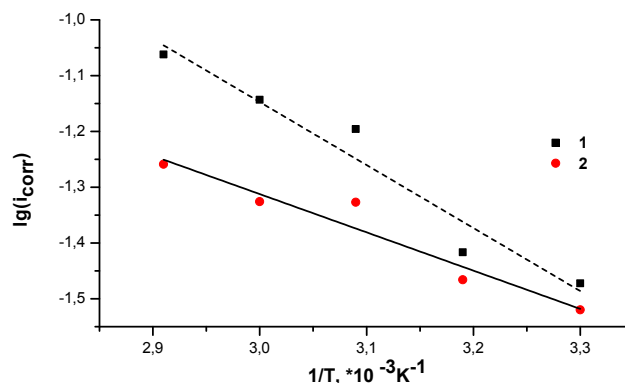
1 – In электрод, 2 – In-Bi электрод

**Рисунок 8** – Зависимость логарифма плотности тока коррозии от обратного значения температуры в хлоридном электролите



1 – In электрод, 2 – In-Bi электрод

**Рисунок 9** – Зависимость логарифма плотности тока коррозии от обратного значения температуры в перхлоратном электролите



1 – In электрод, 2 – In-Bi электрод

**Рисунок 10** – Зависимость логарифма плотности тока коррозии от обратного значения температуры в перхлоратсодержащем хлоридном электролите

не наблюдается.

В перхлоратных электролитах добавка висмута в индиевый анод приводит к заметному снижению скорости коррозии электрода при различных температурах (рисунок 8-10).

При концентрационной поляризации или замедленной скорости разряда влияние температуры на плотность тока описывается уравнением, аналогичным по форме уравнению Аррениуса:

$$\lg i = B - E_{\text{эфф.}}/2,3RT \quad (1)$$

Таким образом, между  $\lg i$  и  $1/T$  существует линейная зависимость, которая сохраняется в широком интервале температур [15]. Энергия активации электрохимической реакции находится из величины углового коэффициента прямой, равного  $E/2,3 RT$ .

По графикам, зная  $\lg i$  и тангенс угла наклона (угловой коэффициент) прямой ( $\text{tg}\alpha$ ), находят величину эффективной энергии активации:

$$E_{\text{эфф.}} = 2,3RT \text{tg}\alpha \quad (2)$$

В случае концентрационной или диффузионной поляризации она составляет 8-25 кДж/моль, при замедленном разряде – 40-120 кДж/моль.

С целью определения природы лимитирующей стадии электродного процесса по экспериментальным результатам данного исследования определены значения эффективной энергии активации процесса коррозии индия в электролитах различного состава (таблица 3).

Как видно из полученных результатов, в хлоридных и перхлоратсодержащих электролитах скоростью определяющей стадией процесса является диффузия, а в перхлоратных

**Таблица 3** – Значения энергии активации анодного растворения индиевого и висмутсодержащего индиевого электродов в электролитах различного состава

Состав электролита	In	In-Bi (w=0,3%)
	$E_a^{корр}$ , кДж/моль	$E_a^{корр}$ , кДж/моль
0,1 InCl <sub>3</sub> + 1,0M NaCl	19,63	18,38
0,1 In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 1,0M NaClO <sub>4</sub>	73,30	88,36
0,1 In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 1,0M NaCl	21,82	13,23

электролитах коррозия протекает в кинетическом режиме. Эти результаты позволяют управлять скоростью протекающих в системе реакций. Сравнение значений энергии активации для индия и висмутсодержащего индия свидетельствует о том, что депрессорная добавка не меняет механизма протекающих процессов.

#### 4. Заключение

1. Определена скорость коррозии индиевого и модифицированного висмутом индиевого электродов в хлоридных, перхлоратсодержащих хлоридных и перхлоратных электролитах при варьировании значений pH раствора и температуры.

2. Установлено активирующее влияние хлорид-ионов на скорость окисления индия, а также значительное увеличение скорости коррозии черного индия с уменьшением

кислотности среды в хлоридных и перхлоратных электролитах, что объясняется участием гидроксид-ионов в процессах образования комплексов металла с компонентами электролита.

3. Определена природа лимитирующей стадии процесса окисления индия на основе расчета значений энергии активации исследуемой реакции из коррозионных диаграмм индия в различных электролитах при варьировании температурного фактора. В хлоридных и перхлоратсодержащих хлоридных растворах скорость определяющей стадией является диффузия, а в перхлоратных коррозия протекает в кинетическом режиме.

4. Найдено, что использование модифицированного висмутом индиевого анода в целях повышения очистки черного индия не меняет механизма исследуемого коррозионного процесса.

#### Список литературы

- 1 Li S. T., Qiao X. L., Chen J. G. et al. Microstructure and properties of indium tin oxide thin films deposited by RF-magnetron sputtering // *Rare Metals*. – 2006. – Vol.25, Is.4. – P.359-364.
- 2 Bandara J., Wansapura P.T., Jayathilaka S.P.B. Indium tin oxide coated conducting glass electrode for electrochemical destruction of textile colorants // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol.52, Is.12. – P.4161-4166.
- 3 Araki N., Obata M., Ichimura A. et al. Redox and photochemical behavior of a porphyrin monolayer on an indium-tin oxide electrode // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol.51, Is.4. – P. 677-683.
- 4 Zhou H., Li W. Anodic passivation processes of indium in alkaline solution // *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*. – 2005. – Vol.25, Is.1. – P.25-29.
- 5 Morales A. E., Zaldivar M. H., Pal U. Indium doping in nanostructured ZnO through low-temperature hydrothermal process // *Optical Materials*. – 2006. – Vol.29, Is.1. – P.100-104.
- 6 Ozer S., Besikci C. Assessment of InSb photodetectors on Si substrates // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – Vol.36. – P.559-563.
- 7 Keyvani A., Masoud E., Mohsen S. et al. Influence of casting temperature on electrochemical behavior of Al-Zn-In sacrificial anodes // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2005. – Vol.24, Is.3. – P.1-8.
- 8 Ahmed Diab, Salah Abd El Wanees. Controlling the passive oxide film formation on indium electrode in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> solutions // *American Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – Vol.3, Is.3. – P.33-40.
- 9 Paramasivam M., Jayachandran M., Venkatakrishna S. Influence of alloying additives on the performance of commercial grade aluminum as galvanic anode in alkaline zincate solution for use in primary alkaline batteries // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2003. – Vol.33, Is.3. – P.303-309.
- 10 Zein El Abedin S., Saleh A.O. Characterization of some aluminum alloys for application as anodes in alkaline batteries // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2004. – Vol.34. – P.331-335.
- 11 Perez Martin G., O'Keefe Matthew J. et al. Chemical and morphological analyses of zinc powders for alkaline batteries // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2007. – Vol.37, Is.2. – P.225-231.
- 12 Hebing Zhou, Mengqing Xu, Qiming Huang et al. Anodic behavior of indium in KOH solution // *Journal of Applied Electrochemistry*.



– 2009. – Vol.39. – P.1739-1744.

- 13 Rakhymbay G., Naurzybayev M.K, Burkitbayeva B.D., Argimbaeva A.M., Kurbatov A.P., Vacandio F. Corrosion of indium in chloride and sulfate electrolytes // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2014. – Vol.16, Is.4. – P.287-291.
- 14 Малючева О.И. Кинетика и механизм электродных процессов с участием комплексов индия (III). Автореферат на соискание уч. степени кандидата химических наук. – Казань, 1991. – 18 с.
- 15 Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М.: Metallurgiya, 2004. – 400 с.

#### References

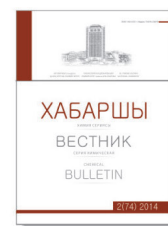
- 1 Li S. T, Qiao X L, Chen J G et al (2006) Rare Metals 25:359-364. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0521\(06\)60068-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0521(06)60068-5)
- 2 Bandara J, Wansapura P T, Jayathilaka S P B (2007) Electrochim Acta 52:4161-4166. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.electacta.2006.11.036>
- 3 Araki N, Obata M, Ichimura A et al (2005) Electrochim Acta 51:677-683. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.030>
- 4 Zhou H, Li W (2005) Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection 25:25-29.
- 5 Morales A E, Zaldivar M H, Pal U (2006) Opt Mater 29:100-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2006.03.010>
- 6 Ozer S, Besikci C (2005) J PHYS D APPL PHYS 36:559-563. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/36/5/321>
- 7 Keyvani A, Masoud E, Mohsen S et al (2005) Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 24:1-8.
- 8 Ahmed Diab, Salah Abd El Wanees (2014) American Journal of Physical Chemistry 3:33-40. <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajpc.20140303.12>
- 9 Paramasivam M, Jayachandran M, Venkatakrishna S (2003) J Appl Electrochem 33:303-309. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024141918663>
- 10 Zein El Abedin S, Saleh AO (2004) J Appl Electrochem 34:331-335. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JACH.0000015611.65219.64>
- 11 Perez Martin G, O'Keefe Matthew J et al (2007) J Appl Electrochem 37:225-231. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-006-9239-3>
- 12 Hebing Zhou, Mengqing Xu, Qiming Huang et al (2009) J Appl Electrochem 39:1739-1744. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-009-9868-4>
- 13 Rakhymbay G, Naurzybayev MK, Burkitbayeva BD, Argimbaeva AM, Kurbatov AP, Vacandio F (2014) Eurasian Chemico-Technological Journal 16:287-291. <http://dx.doi.org/10.18321/ectj7>
- 14 Malyucheva OI (1991) The kinetics and mechanism of electrode processes involving indium complexes (III) [Kinetika i mehanizm elektrodnyih protsessov s uchastiem kompleksov indiya (III)]. Abstract of dissertation for Candidate of Chemical Sciences Degree]. Kazan, Russia. (In Russian)
- 15 Keshe G (2004) Corrosion of metals. Physico-chemical principles and actual problems [Korroziya metallov. Fiziko-himicheskie printsipy i aktualnyie problemy]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



## Юбилеу

### К 60-летию со дня рождения Сагдат Медербековны Тажибаевой



Тажибаева Сагдат Медербековна родилась 2 января 1956 г. в Коктерекском (ныне Мойынқумском) районе Жамбылской области.

В 1979 г. окончила химический факультет Казахского государственного университета. С 1980 г. работает на кафедре аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов сначала в должности инженера, научного сотрудника, затем - старшим преподавателем, доцентом, профессором. В 2009-2010 г.г. – заведующая кафедрой катализа, коллоидной химии и нефтехимии, 2011-2014 г.г. – заместитель заведующего кафедрой по научно-инновационной работе и международным связям.

Дважды удостоена звания «Лучший преподаватель ВУЗа» (2008 г. и 2015 г.) и стипендии МОН РК для «Ученых, внесших выдающийся вклад в развитие науки и техники РК» (2006-2008 г.г.).

Прошла курсы повышения квалификации по нанотехнологии, инновационным методам обучения и интеграции учебного процесса с производством в University College London (UCL, 2009 г.), в Сегедском университете (Венгрия, 2013 г.), Кадисском университете (Испания, 2013 г.) и Политехническом университете Валенсии (Испания, 2015 г.).

Под ее руководством защищено 5 кандидатских и 1 PhD диссертации.

Основные направления исследований: физика-химия ПАВ; комплексообразование полимеров с ионами металлов и ПАВ; коллоидная химия биологических дисперсных систем; структурированные пищевые системы; очистка сточных вод; получение и применение магнитных композиций.

Тажибаева С.М. в 1989 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему «Тройные комплексы полиэтиленмина с ионами переходных металлов и поверхностно-активных веществ» (научные руководители: проф. Мусабеков К.Б. и

проф. Абилов Ж.А.), а в 2007 г. – докторскую диссертацию на тему «Коллоидно-химические свойства биодисперсий» (научные консультанты: проф. Мусабеков К.Б. и проф. Жубанова А.А.).

В 1983 г. под руководством проф. К.Б. Мусабекова и проф. Ж.А. Абилова начала исследования по комплексообразованию в системе полимер-ионы переходных металлов-ПАВ. На примере полиэтиленмина, ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и алкилсульфатов натрия показана возможность образования тройных комплексов, чувствительных к изменению соотношения компонентов, рН, ионной силы и температуры среды. Полученные результаты оказались весьма плодотворными в прикладном аспекте. Испытания, проведенные в лаборатории благородных металлов Института «Казмехнобр» (Пилат Б.В.) и на Шымкентском свинцовом заводе, показали эффективность использования процессов комплексообразования в тройной системе для очистки сточных вод металлургических предприятий от ионов тяжелых металлов и флотации золотосодержащих руд.

Опыт научной работы, приобретенный при изучении процессов комплексообразования, позволил Тажибаевой С.М. вплотную приблизиться к биологическим системам, прообразом которых и являются дифильные образования полимер-ПАВ. Актуальность данного научного направления, находящегося на стыке химии и биологии – коллоидной химии биодисперсий – связана с развитием биотехнологии и, соответственно, с необходимостью более широкого вовлечения в технологические процессы клеток микроорганизмов вместо ферментов, выделение и очистка которых требуют больших затрат средств и времени.

Определены поверхностные характеристики ряда клеток микроорганизмов: дрожжей *Torulopsis kefir var kumis* и *Saccharomyces cerevisiae*, водорослей *Chlorella vulgaris*, бактерий *Pasteurella multocida* и органеллы растительной

клетки – сферосомы и закономерности их изменения под воздействием электролитов и дифильных соединений (совместно с Оразымбетовой А.Б., Ескельдиновой Ж.К.). Рассмотрение клеток микроорганизмов в качестве заряженных частиц и модификация их поверхности ионами металлов, ПАВ и полимеров позволило оптимизировать условия получения катализаторов нового поколения – иммобилизованных биокатализаторов.

По результатам исследования влияния ионов металлов и ПАВ на электрокинетический потенциал клеток микроорганизмов определены области физико-химической и биохимической адсорбции. Установлен механизм коагулирующего и флокулирующего действия высоко- и низкомолекулярных электролитов на суспензии клеток микроорганизмов. Показано, что коагулирующее действие II и III-валентных металлов описывается законом  $nz^{2,35-3,10} = \text{const}$ . Разработаны способы очистки сточных от ионов металлов и ПАВ с помощью полимерных и биологических сорбентов. Эффективность очистки воды при этом составляет 99,8 %.

Для выяснения роли солюбилизационных процессов в бактерицидном действии ПАВ и их комплексов получены полимерные ассоциаты алкиламмониевых солей, имеющих значительный сдвиг ГЛБ в сторону липофильности (совместно с Сапиевой А.О.). Установлена тенденция роста бактерицидности с увеличением доли гидрофобных участков в дифильных соединениях, что является свидетельством значительной роли солюбилизационных процессов в бактерицидной активности ПАВ.

Работы Тажибаевой С.М. в области структурирования биологических систем направлены на разработку инновационной технологии получения антидиабетических и антиэйджинговых желированных кондитерских изделий и напитков. К настоящему времени выяснены закономерности структурирования агар-агара и желатина в присутствии фруктово-овощных добавок и на их основе получены устойчивые пищевые гели (Тюсюпова Б.Б., Таныбаева А.К.), ведутся исследования по замене в них сахара на сахарозаменители.

Получены магнитные наночастицы, инкорпорированные в межпакетные пространства и поры глинистых минералов, являющиеся потенциальными носителями лекарственных веществ. Определены магнитные характеристики композиций на основе бентонита и диатомита, оценена их сорбционная способность по отношению к лекарственным веществам, красителям, ПАВ и полимерам (Коржынбаева К.Б., Альжанов А.Е.).

Указанные исследования проводятся в рамках научных грантов, финансируемых МОН РК. Разработанные способы очистки сточных вод, иммобилизации клеток микроорганизмов, получения биокатализаторов и пищевых гелей защищены авторскими свидетельствами. По результатам научных исследований опубликовано около 300 работ, из них более 20 – авторские свидетельства СССР и предпатенты РК.

Тажибаева С.М. на казахском, русском и английском языках читает лекции по курсам «Коллоидная химия и межфазные процессы», «Химия и технология биодисперсий»,

«Коллоидная химия биодисперсий», «Ассоциация ПАВ и полиэлектролитов», «Технология получения и применения ПАВ», «Организация и планирование научных исследований», «Химия и технология промышленных флокулянтов» и др. в бакалавриате, магистратуре и PhD докторантуре. Много внимания уделяет подготовке учебно-методических пособий на казахском языке. Изданы учебные пособия и методические разработки: «Беттік-активті заттар және табиғи дифильді құрылымдар» (2007 г.), «Биоколлоидтық жүйелердің құрылымдануы» (2007 г.), «Беттік-активті заттардың алынуы және қолданылуы» (2009 г.), «Коллоидная химия биодисперсий» (2014 г.) и др.

В период с 2000 по 2011 г.г. Тажибаева С.М. являлась ответственным секретарем журнала «Вестник КазНУ. Серия химическая». Является ученым секретарем диссертационного совета по защите PhD диссертаций по специальностям «Химия» и «Химическая технология», разработчиком РУПа PhD докторантуры по специальности «Химия», принимает активное участие в подготовке ОУП и каталогов специальностей. Внедряет инновационные методы обучения и результаты НИР в учебный процесс.

Редколлегия журнала «Вестник КазНУ. Серия химическая» поздравляет Сагдат Медербековну с юбилеем, желает ей здоровья, благополучия и новых творческих успехов.

## МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Нурахметова Ж.А., Гусенов И.Ш., Сизитов В.Б., Кудайбергенов С.Е.</i> Разработка буровых растворов на основе полисахаридов и природных минералов .....	4
<i>Zhappasbayev B.Zh., Gussenov I.Sh., Shakhvorostov A.V., Nuraje N., Kudaibergenov S.E.</i> Development of alkaline/surfactant/polymer (ASP) flooding technology for recovery of Karazhanbas oil .....	12
<i>Аликулов А.Ж., Мун Г.А., Тоқтабаева А.Қ., Рахметуллаева Р.К., Ю В.К., Мухаметканова А.М.</i> N-изопропилакриламид негізіндегі катион типті жаңа суда еритін сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу .....	18
<i>Бутенко В.В., Яковлева Т.Н., Троеглазова А.В., Злобина Е.В., Коротков И.С., Аубакирова Р.А.</i> Влияние способов пробоподготовки на фотометрическое определение содержания теллура и кобальта в образцах медных концентратов .....	26
<i>Матакова Р.Н.</i> Новые научные направления в развитии аналитической химии .....	32
<i>Оспанов Х.К., Жусупова А.К., Келимбетов Т., Махамбетова А.Б., Айсариева Г.Б.</i> Обоснование последовательности растворения минералов кобальта и никеля нетрадиционным термодинамическим методом .....	40
<i>Болатов А.К., Кох А.Е., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Қаиржан Е.Е.</i> Синтез нового сложного бората $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ .....	50
<i>Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Авчукир Х., Бейсенова Г.С., Вакандио Ф., Тухметова Д.Б.</i> Анодное поведение In- и In-Vi-электродов в хлоридных и перхлоратных электролитах.....	58
<b>ЮБИЛЕИ</b> К 60-летию со дня рождения С.М. Тажибаевой .....	66

## CONTENT

<i>Nurakhmetova Zh.A., Gussenov I.Sh., Sigitov V.B., Kudaibergenov S.E.</i> Development of drilling fluids based on polysaccharides and natural minerals .....	4
<i>Zhappasbayev B.Zh., Gussenov I.Sh., Shakhvorostov A.V., Nuraje N., Kudaibergenov S.E.</i> Development of alkaline/surfactant/polymer (ASP) flooding technology for recovery of Karazhanbas oil .....	12
<i>Alikulov A.Zh., Mun G.A., Toktabayeva A.K., Rakhmetullayeva R.K., Yu V.K., Mukhametkanova A.M.</i> <i>Study of the physico-chemical properties of novel water-soluble copolymers of cationic type</i> <i>based on N-isopropylacrylamide</i> .....	18
<i>Butenko V.V., Yakovleva T.N., Troeglazova A.V., Zlobina E.V., Korotkov I.S., Aubakirova R.A.</i> Effect of sample preparation methods on photometric determination of the tellurium and cobalt content in the samples of copper concentrates .....	26
<i>Matakova R.N.</i> New research directions in the development of analytical chemistry .....	32
<i>Ospanov Kh., Zhushupova A.K., Kelimbetov T., Makhambetova A.B., Aysariyeva G.B.</i> Justification sequence dissolution of cobalt and nickel mineral by unconventional thermodynamic method .....	40
<i>Bolatov A.K., Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Burkitbayev M.M., Uralbekov B.M., Kaiyrzhan E.E.</i> Synthesis of a new complex borate $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ .....	50
<i>Burkitbayeva B.D., Argimbayeva A.M., Rakhymbay G.S., Avchukir Kh., Beisenova G.S., Vacandio F., Tukhmetova D.B.</i> Anodic behavior of In- and In-Bi-electrode in chloride and perchlorate electrolytes .....	58
<b>ANNIVERSARIES</b> For the 60th anniversary of Professor Tazhibayeva .....	66

**УСПЕЙТЕ ПОДПИСАТЬСЯ НА СВОЙ ЖУРНАЛ**

**АКЦИЯ!!!**

**Каждому подписчику  
ПУБЛИКАЦИЯ СТАТЬИ  
БЕСПЛАТНО!!!**

- Акция действительна при наличии квитанции об оплате годовой подписки.
- Статья должна соответствовать требованиям размещения публикации в журнале.
- Статья печатается в той серии журнала, на которую подписался автор.
- Все нюансы, связанные с публикацией статьи, обсуждаются с ответственным секретарем журнала.

---

Издательский дом  
«Қазақ университеті»  
г. Алматы,  
пр. аль-Фараби, 71  
8 (727) 377 34 11, 221 14 65

АО «КАЗПОЧТА»  
г. Алматы,  
ул. Богенбай батыра, 134  
8 (727 2) 61 61 12

ТОО «Евразия пресс»  
г. Алматы,  
ул. Жибек Жолы, 6/2  
8 (727) 382 25 11

ТОО «Эврика-пресс»  
г. Алматы,  
ул. Кожамкулова, 124, оф. 47  
8 (727) 233 76 19, 233 78 50