

4. Этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты. ВФС РК 42-113-98.
5. Корвалол-К. ВФС РК 49-112-98.
6. Пред. патент Республики Казахстан №19824. Способ получения этилового эфира α -бромизовалериановой кислоты / Х.А. Суербаев, К.С. Каныбетов, Г.М. Абызбекова // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. - 2008. -№8. -С.149.

**« α -БРОМИЗОВАЛЕРИАН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ЭТИЛ ЭФИРІ» ЖӘНЕ
«КОРВАЛОЛ-К» СЕДАТИВТІ – СПАЗМОТИТТІ ДӘРІЛЕРІ**

Х.А. Суербаев, Қ.С. Каныбетов

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

« α -бромизовалериан қышқылының этил эфири» және «Корвалол-К» седативті-спазмолитті дәрілерінің жаңа жақсартылған технологиясы жасалды.

**SEDATIVE AND SPASMOLYTIC DRUGS ETHYL ETHER OF α -
BROMISOVALERIC ACID AND CORVALOLUM**

Kh.A. Suerbaev, K.S. Kanybetov, G.Zh. Zhaksylikova

Al-Farabi Kazakh national university

A new effective technology of obtaining sedative and spasmolytic drags ethyl ether of α -bromisovaleric acid and Corvalolum was worked.

**ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ БУРОГО УГЛЯ КИЯКТИНСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

¹Ж.К. Каирбеков, ²Ю.А. Рябкин, ¹Ж.Т. Ешова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби
ТОО «Физико-технический институт»

В работе приводятся некоторые результаты изучения парамагнитных характеристик бурого угля Кияктинского месторождения в исходном состоянии и после механоактивации и облучения электронами. Обсуждается влияние этих воздействий на изменение парамагнитных свойств изучаемого угля и на интенсификацию процесса его гидрогенизации.

С развитием уровня цивилизации возрастает производство и потребление человечеством различных видов энергий. В качестве основного энергоносителя в настоящее время наиболее широко используется нефть. Жидкие продукты переработки нефти в качестве топлива используются в самых различных областях промышленности и технике. Трудно сейчас себе представить те тяжелые последствия, перед которыми оказалось человечество, если бы вдруг неожиданно иссякли все запасы нефти. К сожалению, ситуация складывается таким образом, что человечество постепенно идет к этому малоприятному факту. Разведанных запасов нефти хватит на 30-40 лет. Запасы же угля превосходят запасы нефти и природного газа, по крайней мере, в 10 раз.

В данной работе приводятся некоторые результаты изучения парамагнитных свойств бурого угля Кияктинского месторождения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), как в исходном его состоянии, так и возможные их изменения в результате механоактивации и облучения его электронами с энергией 2 Мэв на ускорителе ЭЛУ-6.

Изучение парамагнитных характеристик кияктинского угля проводилось на

спектрометре ЭПР типа ИРЭС-1001М, работающем в X-диапазоне длин волн. Спектры ЭПР образцов исходного угля, механоактивированного и облученного электронами снимали при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Концентрацию парамагнитных центров определяли путем сравнения площадей спектров ЭПР эталона (калиброванная 3^я линия спектра ионов Mn⁺²) и исследуемого образца. Для определения ширины линии ЭПР и g-фактора образцов угля их спектры записывали между 3^{ей} и 4^{ой} компонентами реперного образца ионов Mn⁺² и MgO, закрепленного в резонаторе спектрометра.

Обычно для увеличения выхода жидкого топлива при переработке угля используются различные виды предварительной обработки: химические, механоактивационные, радиационные. Влияние предварительной щелочной и кислотной обработки на выход жидких продуктов для угля Кияктинского месторождения исследован в работе /1/, а влияние механообработки в работе /2/. В этой работе приведены результаты определения выхода жидких продуктов в процессе гидрогенизации исходного и предварительно обработанного в шаровой мельнице угля при 15, 30, 60 минутах активации в атмосфере воздуха. Показано, что наибольший выход жидких продуктов наблюдается при 30 минутной обработке угля, когда их выход увеличивается до 54,5 % относительно 48,9 % в исходных образцах угля.

Механохимическая активация углей осуществляется в процессе их интенсивного диспергирования до нескольких десятков микрон. При этом происходит накопление энергии деформации, увеличение удельной поверхности, а также происходят значительные структурные изменения угля, что приводит к изменению физико-химических свойств угля в целом /3,4/. Наряду с этим при механохимическом воздействии происходит образование летучих веществ и растворимых низкомолекулярных продуктов. Было также обнаружено, что в результате механодиспергирования углей происходит возрастание атомного отношения Н/С, что способствует переходу твердого топлива в жидкое состояние. Роль атомного отношения Н/С в процессах гидрогенизации проанализирована в работе /5/.

При механической активации углей образуются активные центры разной природы, в том числе и парамагнитные. Методом ЭПР довольно широко исследовались СРС в природных углях /6-9/. Проводились исследования этим методом и механоактивированных углей /4/. В этой работе описаны эксперименты, выполненные при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Обнаружено, что при проведении помола и измерений при комнатной температуре увеличение концентрации СРС от времени помола незначительное, тогда как проведение этих экспериментов при температуре жидкого азота дает увеличение концентрации в 2,5 раза. Это говорит о том, что образующиеся при механоактивации парамагнитные центры в основном являются короткоживущими и их генерацию и регистрацию лучше проводить при азотной температуре или в условиях вакуума.

Нами было проведено три серии измерений спектров ЭПР исходных образцов угля и активированных в шаровой мельнице в течение 15, 30, 60 минут.

В первых двух сериях измерялись образцы, активация которых была проведена за несколько месяцев до начала ЭПР измерений. Регистрация же спектров ЭПР образцов третьей серии была выполнена на следующий день после механической активации в шаровой мельнице. Результаты измерения параметров спектров ЭПР представлены в таблице 1. Анализ этих экспериментальных данных показывает, что, во-первых, кияктинский уголь своим парамагнитным характеристикам (концентрация СРС и ширина линии ЭПР) состоит из двух фракций. Первая и вторая серии образцов представлены обеими фракциями угля, число которых в разных сериях было случайным. Это обстоятельство не позволило провести анализ влияния активации на образцы второй серии, образцы третьей серии подбирались с учетом контрольных измерений методом ЭПР и состояли только из угля первой фракции. Анализ ЭПР данных активированных образцов первой и третьей серии показывает, что для них прослеживается лишь слабая тенденция роста концентрации СРС с увеличением времени активации. Следует, однако, отметить, что данные для времени активации 30 минут выпадают из этой общей картины.

Таблица 1- Параметры спектров ЭПР образцов угля Кияктинского месторождения до механообработки и после нее.

| Время активации (мин) | Серия образцов | Ширина линии ЭПР ΔH (mT) | Концентрация СРС, $N \cdot 10^{17}$ (сп/г) | g-фактор |
|-----------------------|----------------|----------------------------------|--|----------|
| Исходный образец | 1 серия | 0,4 | 1,9 | 2,0021 |
| | 2 серия | 0,7 | 12,8 | 2,0022 |
| | 3 серия | 0,45 | 3,2 | 2,0023 |
| 15 | 1 серия | 0,41 | 2,3 | 2,0022 |
| | 2 серия | 0,45 | 0,8 | 2,0024 |
| | 3 серия | 0,44 | 3,3 | 2,0024 |
| 30 | 1 серия | 0,66 | 27 | 2,0026 |
| | 2 серия | 0,72 | 13,8 | 2,0018 |
| | 3 серия | 0,45 | 2,7 | 2,0023 |
| 60 | 1 серия | 0,44 | 2,4 | 2,0026 |
| | 2 серия | 0,48 | 1,3 | 2,0022 |
| | 3 серия | 0,50 | 3,6 | 2,0021 |

Таким образом, установлено, что механическая активация образцов кияктинского угля при комнатной температуре в шаровой мельнице в течение 15-60 минут слабо влияет на изменение концентрации в них СРС. Этот факт хорошо согласуется с известными подобными результатами, полученными на других углях. Скорее всего, что образующиеся при активации кияктинского угля СРС тоже имеют малое время жизни, и они быстро рекомбинируют или выступают в другие химические реакции. Для того чтобы зарегистрировать такие короткоживущие парамагнитные центры активацию и измерения этих образцов необходимо проводить в вакууме или при температуре жидкого азота. В любом из этих случаев, прямое влияние короткоживущих СРС на процесс гидрогенизации угля, проводимый при повышенных температурах, и на выход жидкой фракции, по-видимому, не будет иметь большого практического значения.

Увеличение выхода жидкой фракции топлива после механической обработки кияктинского угля, обнаруженное в работе /2/, на данном этапе исследования, скорее всего, можно объяснить увеличением удельной поверхности частиц угля при его диспергировании в шаровой мельнице, а также возможным увеличением соотношения Н/С, как отмечается это в работе /10/, конечно, не исключается и косвенное влияние короткоживущих СРС на процесс гидрогенизации, поскольку продукты, образующиеся с их участием, могут оказывать положительное влияние на этот процесс.

Первые результаты по влиянию облучения электронами кияктинского угля на выход жидкого топлива при его гидрогенизации получены в работе /11/. В ней сообщается, что в используемом диапазоне доз облучения ($2 \div 500$ кГр) не удалось обнаружить увеличение суммарного выхода жидкого топлива. Следует, однако, отметить, что предварительное облучение угля приводит к увеличению керосиногазойлевой фракции на 6-9 %. Если же к углю добавить облученный катализатор, в качестве которого используются бокситы разных марок, то наблюдается увеличение суммарного выхода жидкого топлива. Наибольший эффект был достигнут при облучении угля и боксита-94 дозой 100 кГр. Суммарный выход жидких продуктов при этом достигает 57,4 %. Дальнейшее увеличение дозы облучения не приводит к повышению выхода жидкого продукта. Изучению влияния ионизирующего облучения на уголь методом ЭПР посвящен ряд работ. Так в работе /12/ сообщается о влиянии γ -облучения на парамагнитные свойства бурого угля Березовского месторождения. Образцы предварительно отжигались как на воздухе, так и в вакууме при различных температурах. Условия обработки оказали различное влияние на количественную сторону эффекта облучения. Что касается общего поведения концентрации парамагнитных центров в

зависимости от дозы облучения, то оно во всех случаях понижалась с увеличением дозы облучения до 100 кГр. Считается, что парамагнетизм угля обусловлен двумя причинами. Во-первых, это СРС, образующиеся при разрыве слабых химических связей в боковых цепях в результате, например, как в данном случае, термообработки угля. Вторая причина связана с наличием в его структуре сопряженных связей. Делокализация π -электрона по этим сопряженным связям и обуславливает дополнительный вклад в парамагнетизм угля. В результате облучения может происходить разрыв этих сопряженных связей, что и ведет к уменьшению парамагнетизма. В работе /13/ сообщается об облучении бурого угля на реакторе до максимальной дозы $45 \cdot 10^5$ кГр. Концентрация свободных радикалов уменьшалась с дозой до значения $0,5 \cdot 10^5$ кГр, а при дальнейшем увеличении дозы до максимального значения, она увеличилась в 1,5 раза. Следует отметить, что количество экспериментальных точек на этой зависимости чрезвычайно мало – всего три. Тем не менее, по этим данным можно считать, что в области доз до 100 кГр и несколько выше происходит падение концентрации свободных радикалов, а затем начинается ее медленный рост.

Для изучения зависимости изменения концентрации свободных радикалов от дозы облучения электронами нами были облучены образцы угля Кияктинского месторождения дозами в диапазоне от 20 кГр до 1000 кГр. Результаты изменения парамагнитных свойств угля представлены в таблице 2. Значения ширины линии и концентрация спинов исходного образца показывают, что эту серию измерений составляют образцы из второй фракции угля. Из таблицы видно, что ширина линии практически не зависит от дозы облучения. Минимальное значение ширины линии равно 0,68 мТ, а максимальное – 0,73 мТ. Можно предположить, что этот разброс, скорее всего, связан с неоднородностью образцов угля, чем действием облучения. Что касается концентрации спинов, то ее поведение от дозы не тривиально. Зависимость концентрации свободнорадикальных состояний кияктинского угля от дозы электронного облучения представлена на рис. 1. Из рисунка видно, что в диапазоне доз облучения от 0 до 100 кГр концентрация СРС линейно возрастает и достигает максимального значения $3,5 \cdot 10^{18}$ сп/г. Увеличении дозы до 200 кГр вызывает падение концентрации почти до исходного значения $1,9 \cdot 10^{18}$ сп/г, а последующее облучение до 1000 кГр приводит к ее медленному росту. В цитируемой нами литературе /12, 13/ не наблюдается рост концентрации при малых дозах. Но мы перед облучением не делали термообработку образцов, как это проводилось в работе /12/. Возможно, что предварительная термообработка может привести к росту концентрации СРС в образцах, что нивелирует ее рост при действии облучения малыми дозами в нашем случае. Что касается работы /13/, то малое количество экспериментальных точек не позволяет достоверно сравнить эти результаты с полученными нами.

Таблица 2- Параметры спектров ЭПР свободнорадикальных состояний в угле Кияктинского месторождения, облученного электронами.

| Доза облучения (кГр) | Ширина линии ЭПР ΔH (мТ) | Концентрация СРС, $N \cdot 10^{18}$ (сп/г) | g-фактор | Суммарная интенсивность ионов Fe^{3+} (отн. ед.) |
|----------------------|----------------------------------|--|----------|--|
| 0 | 0,70 | 1,7 | 2,0022 | 88,6 |
| 20 | 0,70 | 2,1 | 2,0021 | 97,3 |
| 50 | 0,68 | 2,7 | 2,0017 | 112,7 |
| 100 | 0,73 | 3,5 | 2,0017 | 111,4 |
| 200 | 0,70 | 1,9 | 2,0022 | 130,1 |
| 400 | 0,70 | 2,1 | 2,0023 | 163,1 |
| 600 | 0,69 | 2,3 | 2,0019 | 111,7 |
| 800 | 0,70 | 2,5 | 2,0023 | 177,4 |
| 1000 | 0,70 | 2,7 | 2,0022 | 159,1 |

Полученную экспериментальную зависимость можно объяснить следующим образом. При облучении малыми дозами в основном происходит разрыв наиболее слабых химических связей в боковых цепях структурной единицы угля. Это приводит к возрастанию концентрации СРС. При дозах выше 100 кГр резко усиливается разрыв сопряженных связей в угле, что ведет к значительному уменьшению концентрации парамагнитных центров. При дальнейшем облучении, возможно, в результате конкуренции этих процессов, а также поперечного сшивания полимерных цепей, может происходить незначительный рост концентрации СРС. Вероятно, максимум разрыва химических связей в боковых цепях угля при дозе 100 кГр приводит к увеличению выхода керосиногазойлевой фракции топлива /11/.

Методом линейных анаморфоз /14/ были проанализированы формы линий ЭПР СРС, как исходного образца угля, так и облученных дозами 50 кГр, 200 кГр, и 600 кГр. Результаты анализа показали, что, несмотря на то, что облучение образцов проводилось разными дозами, приводящими к увеличению или уменьшению концентрации СРС в угле, форма линии ЭПР в них остается гауссовой, как и в исходном образце. Это свидетельствует о том, что пространственное распределение СРС и тип взаимодействия между ними не меняется от дозы облучения. Использование линейных участков роста концентрации СРС на зависимости от дозы облучения (рис. 3) позволяет определить радиационный выход свободнорадикальных состояний в соответствующих диапазонах поглощенных доз. Расчеты показывают, что в области изменения доз до 100 кГр радиационный выход составляет = 0,29 спинов на 100 эв поглощенной энергии. Для области изменения дозы от 200 кГр до 1000 кГр он еще меньше 0,016 спинов на 100 эв.

Таким образом, метод ЭПР позволяет получить информацию о динамике изменения парамагнитных центров при механообработке кияктинского угля и при его облучении электронами, а также проследить связь между их концентрацией и степенью ожигения угля.

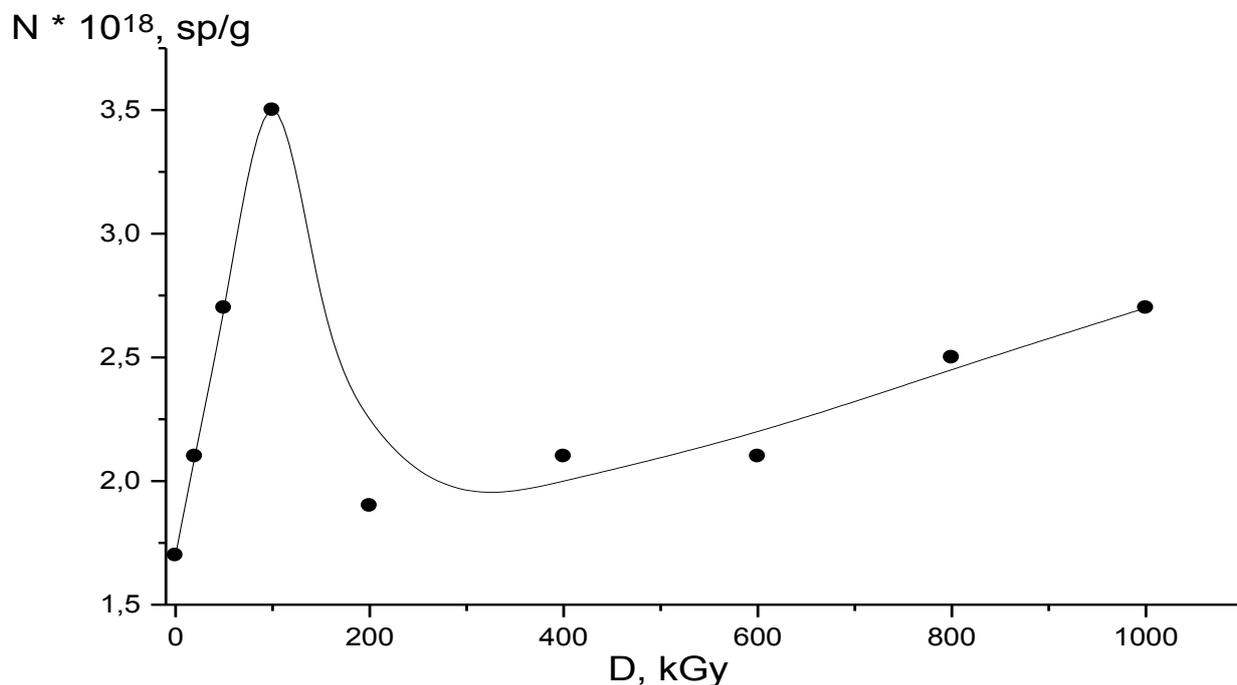


Рисунок 1 – Зависимость концентрации СРС в угле от дозы облучения электронами

Литература

1. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Мусаева А. Ж., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубаанов К.А. Влияние предварительной щелочной и кислотной обработки на выход жидких продуктов из угля Кияктинского месторождения // Вестник КазГУ. Серия химическая. –2001. -№ 3(23). –С.127-132.

2. Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Ташмухамбетова Ж.Х., Жубанов К.А. Влияние механохимической обработки на эффективность ожижения угля // Вестник КазГУ. Серия химическая. –2001. -№ 4(24). –С.9-13.
3. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкоизмельченных материалов. М.: Недра. 1981. 157 с.
4. Лебедева В.В., Хренкова Т.М., Голденко Н.Л. Образование парамагнитных центров при измельчении угля // Химия твердого топлива. -1978.-№ 6. -С.144-146.
5. Гагарин С.Г. // Химия твердого топлива. – 1993. № 1. –С. 26
6. Ingram D. Bennet J. // Phil. Mag. 1954. V. 45. P. 545.
7. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М., Кривовяз С.М. // ХТММ. 1957. № 2 С. 29.
8. Галкин А.А., Кичигин Д.А. // ХТММ. 1958. № 7. С. 8.
9. Васильева Л.М., Ануфриенко В.Ф., Бочкарева К.И. и др. // Химия твердого топлива. № 1. С. 26
10. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра. 1993. 176с.
11. Ковтунец В.А., Купчишин А.И., Каирбеков Ж.К. и др. // Изв. НАН РК, МОН РК, сер. Хим. 202. № 2 С. 7.
12. Мустафаев И.И., Бакиров М.Я., Гаджиев Х.М. // Химия высоких энергий. 1984. № 12. С. 183.
13. Бергер И., Кэррол Дж., Болт Р. Радиационная химия органических соединений. М.: Мир. 1963. Гл. 14. С. 444.
14. Тихомирова Н.Н., Воеводский В.В. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 7. № 6. С. 829.

ҚИЯҚТЫ КЕН ОРНЫ ҚОҢЫР КӨМІРІНІҢ ПАРАМАГНИТТІ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

¹Ж.К. Каирбеков, ²Ю.А. Рябикин, ¹Ж.Т. Ешова

Әл-фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
ЖШС «Физика-техникалық институт»

Жұмыста Қияқты кен орны қоңыр көмірінің бастапқы күйдегі, механикалық активтелінген және электрондармен сәулелендірілген кейінгі парамагнитті сипаттамаларын зерттеудің кейбір нәтижелері келтірілген. Мұндай әсер етулердің зерттелінген көмірдің парамагнитті қасиеттерінің өзгерісіне және көмірді гидrogenдеу процесін жеделдетуге әсері талқыланған.

STUDY OF THE PARAMAGNETIC PROPERTIES OF BROWN COAL OF THE KIYAKTINSK DEPOSIT

¹Zh.K. Kairbekov, ²Yu.A. Ryabikin, ¹Zh.T. Eshova

al-Farabi Kazakh National University
“Physicotechnical institute” Ltd

In the work the some results of study of the paramagnetic characteristics of brown coal of the Kiyaktinsk deposit in the initial state and after mechano-activation and irradiation by electrons are given. The influence of these actions on a change in the paramagnetic properties of studied coal and on the intensification of the process of its hydrogenation is discussed.