

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

1 (421)

**ҚАҢТАР – АҚПАҢ 2017 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2017 г.
JANUARY – FEBRUARY 2017**

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

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

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

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

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

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

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

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

Editor in chief

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., corr. member (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 5 – 8

UDC 547.913

S.A.Uzakbay¹, Z.B. Halmenova¹, A.K. Umbetova¹, G.Sh. Burasheva¹, H.A. Aisa^{2,3}¹Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;²Xinjiang Technical Institutes of Physics and Chemistry Central Asian of Drug Discovery and Development;³Xinjiang Key Laboratory of Plant Resources and Natural Product Chemistry, XTIPC CAS, R.P. ChinaE-mail: sandu_0793@mail.ru, alma_0875@mail.ru, gauharbur@mail.ru**ANALYSIS OF THE LIPOPHILIC COMPONENTS
OF THE AERIAL PARTS OF THE PLANT *ORIGANUM VULGARE***

Annotation. The volatile oil constitutes extracted from the aerial parts of *Origanum vulgare* by water steam distillation were analyzed by GC-MS method. Fifty compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization in which 43 volatiles were identified. The major volatile oils of *O.vulgare* are 1-Docosene (69.85%), β -Sitosterol (5.26%), Nonadecane (2.59%), Heptacosane (2.47%), 1-Hexacosene (1.35%), Benzoic acid, hexadecyl ester (1.31%), 14-methyl-5 α -Cholest-8-en-3-one (1.12%).

Key words: *Origanum vulgare*; lipophilic composition; volatile oils; mass spectrometer; gas-liquid chromatography; Almaty region.

Introduction

The traditionally natural products have always played an important role in development of the chemistry of natural products expanding new boundaries of medicine. In Kazakhstan 45 genuses, 232 species of plants grow. They belong to Lamiaceae family [1].

The aim of this study is the analysis of lipophilic substances of Kazakhstan's plant species of *Origanum* genus [2].

In this study an attempt has been made to investigate the chemical constituents of volatile oils from Kazakh traditional medicinal plants of *O.vulgare*, which were grown in Almaty region.

O.vulgare is a perennial rhizomatous herb with quadrangular stems up to 60 cm. Flowers are small, violet purple, in dense corymbs. It grows in the European part of the CIS (Commonwealth of Independent States) in open places, clearings, roadside slopes [3].

O.vulgare is widely used in folk and scientific medicine. It stimulates the appetite, stimulates the activity of the intestine, improves digestion, especially in secretory insufficiency of the gastro-intestinal tract. It helps to get rid of nausea and produces a good effect. When curing the diseases of nervous system [4, 5].

The plants of *O.vulgare* genus are characterized by the accumulation of volatile oils, triterpene compounds, flavonoids, tannins [6].

The volatile oil content in *O.vulgare* was determined by many authors. When analyzing the results of their research it can be concluded that the accumulated amount of volatile oil depends on the climate zone and growing conditions. Thus, regions of temperate climates, the number ranged from 0,10 to 0,71%. In the *O.vulgare* growing in Uzbekistan, 0,86% of volatile oils was found [7].

In the composition of volatile oil of *O.vulgare*, grown in the conditions of middle taiga subzone of the Komi Republic, the predominant components are 1,8-cineole (17,2%), β -caryophyllene (11,8%) and the detected low content of phenols were from 0.4 to 2.3%, and some samples were less than 0.1% [8, 9].

In the volatile oil of *O.vulgare* from the Altai territory phenolic fraction is less than 0,5%, the main components of the oil are sabinin (13,5%), 1,8-cineole (8,2%), trans- β -olmen (16,2%), caryophyllene (9,9%) [10].

The volatile oil of this plant has sedative properties, eliminating fear and neurosis. This is the only tool to struggle insomnia [11]. It has antiviral and antibacterial effect on the flu, colds and herpes. With the help of this oil you can say goodbye to toothache. The *O.vulgare* oil is used for inflammation of the respiratory tract because it eliminates the processes of inflammation and normalizes breathing, exerting expectorant action [12-14].

Table 1 – The volatile constituents of aerial parts of *O.vulgare*

Peak No.	Constituents	t _R (min)	Molecular Formula	MW	Content (%)
1	Neophytadiene	18.093	C ₂₀ H ₃₈	278	0.42
2	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	18.596	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.16
3	Neophytadiene	18.949	C ₂₀ H ₃₈	278	0.26
4	Butyl 2-ethylhexyl phthalate	20.501	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334	0.43
5	Trimethylsilyl palmitate	22.139	C ₁₉ H ₄₀ O ₂ Si	328	0.23
6	Tricosane	26.527	C ₂₃ H ₄₈	324	0.21
7	4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide	27.415	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.20
8	Hentriacontane	28.154	C ₃₁ H ₆₄	436	0.16
9	Pentacosane	29.727	C ₂₅ H ₅₂	352	0.52
10	Diisooctyl phthalate	30.487	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	0.34
11	Tetracosane	30.840	C ₂₄ H ₅₀	338	0.36
12	11-decyltetracosane	31.247	C ₃₄ H ₇₀	478	0.25
13	Tetracosane	32.157	C ₂₄ H ₅₀	338	0.23
14	Heptacosane	32.714	C ₂₇ H ₅₆	380	1.52
15	13-dodecylhexacosane	33.752	C ₃₈ H ₇₈	534	0.57
16	Tetratetracontane	34.116	C ₄₄ H ₉₀	618	0.32
17	1,21-Docosadiene	34.640	C ₂₂ H ₄₂	306	0.49
18	Octadecane	34.983	C ₁₈ H ₃₈	254	0.26
19	1-Docosene	35.593	C ₂₂ H	308	69.85
20	1-Hexacosene	36.139	C ₂₆ H ₅₂	364	1.35
21	Octacosane	36.470	C ₂₈ H ₅₈	394	0.64
22	Triacontane	36.802	C ₃₀ H ₆₂	422	0.46
23	1-Hexacosene	36.973	C ₂₆ H ₅₂	364	0.62
24	l-Leucine, N-(3-fluorobenzoyl)-, isoheptyl ester	37.295	C ₁₃ H ₁₆ FNO ₃ S	285	0.24
25	1-Bromoeicosane	37.605	C ₂₀ H ₄₁ Br	361	0.23
26	1H-Indeno[2,1-a]phenantren-9(10H)-one, 4,4a,5,5a,5b,6,7,11,11a,11b,12,13,13a,13b-tetradecahydro-13b-ac	37.840	C ₂₇ H ₃₈ O ₂	394	0.18
27	Nonadecane	38.087	C ₁₉ H ₄₀	268	2.59
28	1-Hexacosene	38.172	C ₂₆ H ₅₂	364	0.72
29	2,6,10-Trimethylundeca-1,3-diene	38.397	C ₁₄ H ₂₆	194	0.47
30	3-ethoxy-3,7-dimethyl-1,6-octadiene	38.632	C ₁₂ H ₂₂ O	182	0.99
31	13-undecylpentacosane	39.007	C ₃₆ H ₇₄	506	0.43
32	1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Tridecafluorotetradecane	39.317	C ₁₄ H ₁₇ F	432	0.46
33	14-methyl-5α-Cholest-8-en-3-one	39.863	C ₂₈ H ₄₆ O	398	1.12
34	5-butyl-6-hexyloctahydro-1H-Indene	40.077	C ₁₉ H ₃₆	264	0.32
35	3-methylheneicosane	40.217	C ₂₂ H ₄₆	310	0.40
36	Heptacosane	40.538	C ₂₇ H ₅₆	380	2.47
37	β-Sitosterol	40.934	C ₂₉ H ₅₀ O	414	5.26
38	β-Sitosterol	41.051	C ₂₉ H ₅₀ O	414	1.61
39	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyloctasiloxane	42.860	C ₁₆ H ₅₀ O ₇ Si ₈	578	0.19
40	Eicosane	43.460	C ₂₀ H ₄₂	282	0.67
41	1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyloctasiloxane	44.519	C ₁₆ H ₅₀ O ₇ Si ₈	578	0.20
42	Eicosamethyl-cyclodecasiloxane	46.414	C ₂₀ H ₆₀ O ₁₀ Si ₁₀	741	0.28
43	Hexadecyl benzoate	46.606	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	346	1.31

Materials and Methods

Plant material: *O.vulgare* was collected in Almaty botanical garden, in September 2015. The oils were isolated by water-distillation for 4 hrs and then dried over anhydrous sodium sulphate.

GC-MS analysis: the aerial part of *O.vulgare* was analyzed by Electron Impact Ionization (EI) on Perkin-Elmer Autosystem XL–TurboMass (Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer) fused silica capillary column (30m x 2.5mm; 0.25 µm film thickness), coated with PE-5 ms was utilized. The gas carrier was helium (99.999%). The column temperature was programmed from 60°C (held for 5min), at 2°C/min to 180°C, at 3.5°C/min to 290°C.

The latter temperature was maintained for 40min (The parameters of obtaining were the following: full scan; scan range 40-350 amu). The injector temperature was 310°C. Injection: with a 0.1µl: detector ion source (EI-70eV). Samples were injected by splitting with the split ratio 1:60.

Identification of the compounds: Identification of compounds was done by comparing the NIST and Wiley library data of the peaks and mass spectra of the peaks with those reported in literature. Percentage composition was computed from GC peak areas on PE-5 ms column without applying correction factors.

Results and discussion

Volatile oils from the aerial parts of *O.vulgare* were analyzed by GC-MS. Fifty compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization. Obtained data are presented in Table 1. The yield from whole herbs of *O.vulgare* was found to be 0,9 %.

Table 1 reports the composition of the volatiles of the aerial parts of *O.vulgare*. Forty three components have been identified in the volatiles of *O.vulgare*. The major constituents are 1-Docosene (69.85%), β-Sitosterol (5.26%), Nonadecane (2.59%), Heptacosane (2.47%), Heptacosane (1.52%), 1-Hexacosene (1.35%), Hexadecyl benzoate (1.31%), 14-methyl-5α-Cholest-8-en-3-one (1.12%).

Conclusion. The volatile oils constitutes extracted from the aerial parts of *O.vulgare* by water steam distillation which were analyzed by GC-MS method. Fifty compounds were separated. Their relative contents were determined by area normalization in which 43 volatiles were identified. Active principles of the Kazakh traditional medicinal plant (*O.vulgare*) that are responsible for the activity were determined. The major volatile constituents are 1-Docosene (69.85%), β-Sitosterol (5.26%), Nonadecane (2.59%), Heptacosane (2.47%), Heptacosane (1.52%), 1-Hexacosene (1.35%), Hexadecyl benzoate (1.31%), 14-methyl-5α-Cholest-8-en-3-one (1.12%).

Acknowledgement. This research was supported by the Chinese Academy of Sciences Visiting Fellowship for Researchers from Developing Countries (Grant No. 2013FFGB0003).

REFERENCES

- [1] Flora Kazakhstan, Almaty, **1963**. Vol.3. P. 204-213.
- [2] Xu X., Konirbay B., Jenis J., etal. The Kazakh Materia Medica, The Ethnic Press: Beijing. **2009**. P. 357.
- [3] Karluk B.B. Pharmacognosy. Minsk BSU. **2011**. P. 150.
- [4] Papanov V.A., Antonova I.V., Suslova T.A., Repina N.N., Hammermeister Yu.G. Recursivedescent characterization of medicinal plants of the Vologda region. Vologda, VSPU. P. 38.
- [5] P. Rubiolo, B. Sgorbini, E. Liberto, C. Cordero, C. Bicchi. Essential oils and volatiles: sample preparation and analysis// Flavour Fragr. J. **2010**. Vol. 25. P. 282-290.
- [6] Mirovich V.M., Konenkina T.A., Fedoseeva G.M., Golovnov N.N., The study of the qualitative composition of the essential oil of *Origanum vulgare*, native to Eastern Siberia// Chemistry of plant raw materials. **2008**. №2. P. 61-64.
- [7] Cosge B., Turker A., Ipek A., Gurbuz B., Arslan N. Chemical compositions and antibacterial activities of the essential oils from aerial parts and corollas of *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart, an Endemic Species to Turkey// Molecules. **2009**. Vol.14: P. 1702-1712.
- [8] Tumanova E.L., Kuchin A.V., Punegov V.V. The allocation monoterpenov of the essential oil of *Origanum vulgare* L. by solid-phase extraction// Dendrochemistry and organic synthesis, Syktyvkar. **1998**. P. 57.
- [9] Kesselmeier J., Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology// Journal of Atmospheric Chemistry. **1999**. 33(1). P. 23-88.
- [10] Tkachev, A.V., Korolyuk, E. A., Yusubov M. S., Guriev, A. M. Changes in the composition of the essential oil at different storage periods of raw materials// Chemistry of plant raw materials. **2002**. Vol.1. P. 19-30.
- [11] Bergström G., Rothschild M., Groth I., Crighton C. Oviposition by butterflies on young leaves: investigation of leaf volatiles// Chemoecology. **1994**. Vol. 5. P. 147-158.

[12] Leung A.Y. Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics// John Wiley & Sons, 1980, New York.

[13] Lorenzetti B.B., Souza G.P., Sarti S. J., Santos-Filho D. & Ferreira S.H. Myrcene mimics the peripheral analgesic activity of lemongrass tea// Journal of Ethnopharmacology. 1991. 34. P. 43-48.

[14] Miguel M.G. Antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oils: a short review// Molecules. 2010. Vol.15. P. 9252-9287.

С.А. Узакбай^{1*}, З.Б. Халменова¹, А.К. Умбетова¹, Г.Ш. Бурашева¹, Г.А. Аиса^{2,3}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Синьцзянский технический институт физики и химии

³Лаборатория Синьцзян растительных ресурсов и химии природных продуктов, Уримчи, Китай

АНАЛИЗ ЛИПОФИЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЯ *ДУШИЦА ОБЫКНОВЕННАЯ*

Аннотация. В статье приведены данные количественного и качественного анализа липофильных компонентов надземной части *душицы обыкновенной*, определены методом газожидкостной хроматографией с масс-спектрометрией (GC-MS). Идентифицировано сорок три химических соединений. По данным анализа, в составе липофильной фракции надземной массы *душицы обыкновенной*, в наибольшем количестве следующие компоненты: Докозен-1 (69.85%), β -Ситостерин (5.26%), Гептакозан (2.47%), Гексакозан (1.35%), Гексадецил бензоат (1.31%), 14-метил-5 α -Холест-8-ен-3-он (1.12%). Обнаруженные вещества могут использоваться для изготовления новых медицинских препаратов с наименьшим токсическим эффектом.

Ключевые слова: *душица обыкновенная*; липофильный состав; эфирное масло; масс-спектрометрия; газожидкостная хроматография; Алматинский регион.

ЭОЖ: 547.913

С.Ә. Ұзақбай^{1*}, З.Б. Халменова¹, А.К. Ұмбетова¹, Г.Ш. Бурашева¹, Г.А. Аиса^{2,3}

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

²Шыңжаң физика және химия техникалық институты, Үрімші қ., Қытай;

³Шыңжаң табиғи ресурстар мен табиғи кәнімдер химиясы зертханасы, Үрімші қ., Қытай

КӘДІМГІ ЖҰПАРГҮЛ ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕРҮСТІ БӨЛІГІНІҢ ЛИПОФИЛЬДІ ҚҰРАМЫН ТАЛДАУ

Аннотация. Мақалада масс-спектрометриялық газ-сұйықты хроматографиямен анықталған *Кәдімгі жұпаргүлдің* жерүсті бөлігінің липофильді құрамдастарының сапалық және сандық анализдері көрсетілген. Өсімдіктің жерүсті бөлігінде қырық үш құрамдас анықталды. Анализ нәтижесі бойынша *Кәдімгі жұпаргүл өсімдігінің* жерүсті бөлігінің липофильді фракциясында ең көп мөлшерде келесі компоненттер: Докозен-1 (69.85%), β -Ситостерин (5.26%), Гептакозан (2.47%), Гексакозан (1.35%), Гексадецил бензоат (1.31%), 14-метил-5 α -Холест-8-ен-3-он (1.12%) кездеседі. Анықталған заттарды улы әсері аз жаңа медициналық препараттар дайындауға қолдануға болады.

Тірек сөздер: *Кәдімгі жұпаргүл*, липофильді құрам, масс-спектрометр, газ-сұйықты хроматография, Алматы аймағы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 9 – 15

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

L.R.Sassykova^{1*}, A.Nalibayeva²¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;² D.V.Sokol'skii Institute of Fuels, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstane-mail: larissa.rav@mail.ru**TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF EFFECTIVE CATALYSTS
FOR NEUTRALIZATION OF WASTE GASES
OF THE VEHICLES AND INDUSTRY**

Abstract. The paper describes the technique of synthesis of catalysts on block metal carriers for neutralization of waste gases of the vehicles and the industry developed and improved by authors. For preparation of the secondary carrier there were used either aluminum oxide or aluminum oxide with the addition of a zeolite or Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Fe^{3+} . As the active phase were applied compounds of Mn, Ni, Co, Fe and the platinum group metals. The catalysts were tested in the process of complete oxidation of NO_x , CO, C_3H_8 and $NO_x + C_3H_6 + O_2$ reaction. Activity of Pd-Mo of catalysts increases at addition in composition of the carrier of cations Ce^{4+} и Zr^{4+} . The activity of palladium catalyst in oxidation reactions CO - 90-100% and is independent of the concentration of metal, in complete oxidation of C_3H_8 at 473-623 K - 78-90%, for Pt -containing catalyst - 95-100%. For catalysts with base metals introducing of Ti^{4+} into the secondary carrier significantly increases the degree of reduction of nitrogen oxides with propylene.

Key words: catalyst, waste gases, ecology

Introduction

The problem of cleaning of motor transport exhaust gases and the industrial wastes - one of the most urgent problems of the modern world. The exhaust gases of motor transport contain in their composition the hydrocarbons, carbon monoxide, nitrogen oxides, carcinogenic substances which are toxic substances and represent a considerable threat for health of the population [1-6]. Increase in number of means of motor transport - one of the reasons of deterioration in a condition of ecology in the cities and large settlements. Today decrease in harmful emissions of motor transport and the industry to the international standards is possible only by catalytic methods [7-9]. As the catalysts of CO and hydrocarbons oxidation and decomposition of nitrogen oxides are used mainly noble metals on carriers having a high catalytic activity and heat resistance to poisons. Creation of new effective and stable catalysts of neutralization of waste gases of the industry and exhaust gases of motor transport and research of physical and chemical bases of improvement of the catalytic systems - an actual problem in the field of an ecological catalysis. One of the promising directions in this area - the partial replacement of noble metal on the oxide component [10-12]. The work purpose - development of technology of synthesis of samples of catalysts on block metal carriers and the study of their effectiveness in the laboratory processes and under real operating conditions by cleaning of toxic industrial and vehicle emissions.

Experimental

The authors of this study on the results of many years of tests developed and perfected the technology of synthesis of highly stable catalysts for cleaning of motor vehicles exhaust gases and harmful emissions from industry on the basis of the monolithic metal block catalysts [14-19]. The monolithic block catalysts with the honey comb structure of channels, high thermal and mechanical stability maintain high efficiency of cleaning of exhaust gases from CO, hydrocarbons, nitrogen oxides and correspond to the EURO-3

standard. Degree of cleaning of exhaust gases of cars running on gasoline: CO-CH_x -90-100%, NO_x - 80-100%. The samples of block catalysts have a cylindrical shape which is convenient for placing at the source of toxic emissions. High durability of metal and high workability give the chance to make carrier walls rather thin that as a result provides the general significant increase in the geometrical area of a metal substrate. For preparation of the block carrier the heat-resistant foil 50 microns thick which is exposed to goffering is used, on a strip of a smooth foil the strip of a corrugated foil is imposed, then both strips of a foil are displaced in the cylindrical block and are fixed by welding.

The following stage in preparation of catalysts - the secondary carrier is applied on the prepared block metal carriers with the honey comb structure of channels. Figures 1, 2 show the laboratory and full-size samples of neutralizers, respectively.



Figure 1- The samples of catalysts on metal blocks for laboratory tests

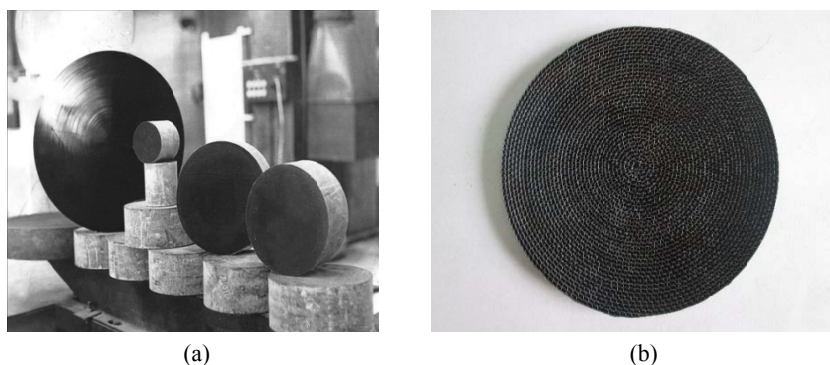


Figure 2- Full-size catalytic neutralizers on block metal carriers for testing under real operating conditions:
(a) general view, (b) cross-section

For preparation of full-metal catalysts on the block carriers there are trial installations on the pilot experimental plant of "D.V.Sokolski IFCE" (Fig.3).

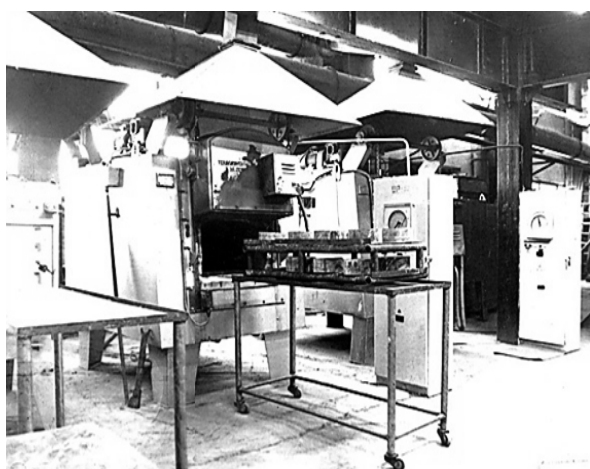
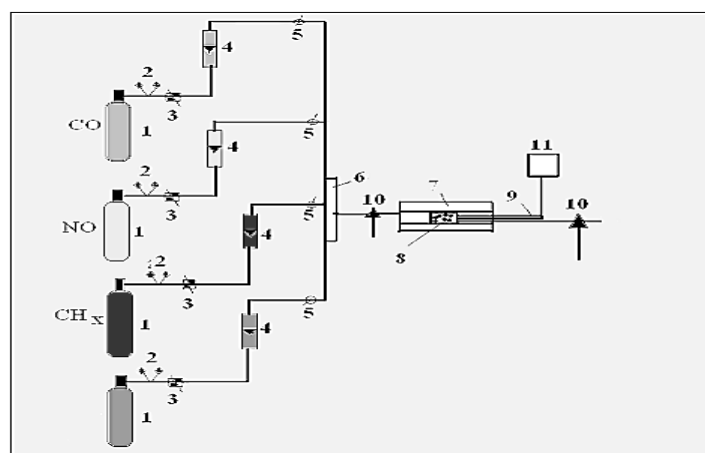


Figure 3- The kilns for full-size catalysts on metal block carriers

As a secondary carrier is used either alumina with the addition of zeolite or alumina modified by additives Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Fe^{3+} . For the preparation of solutions of the active components of the catalysts were applied oxides of Mn, Ni, Co, Fe, prepared from acetates and formiates. The previously weighed blocks were immersed in the required solution, then were shaken slightly from the excess solution between channels of the blocks, and were dried at 423 K for 2 hours in an oven. The blocks were calcined in an electric furnace at 873 K for 2 hours. The metal salts are decomposed to form metal oxides on the surface of the carrier the block. The blocks were weighed again and by a difference of masses before and after deposition the concentration of the deposited metal was determined. In case of use of catalysts on the basis of platinum metals in the reactions of oxidation of CO, hydrocarbons and nitrogen oxides decomposition platinum metals were transferred to a colloidal state. It was carried out by impregnation of catalysts by previously prepared solutions of polymers with the added solutions of active metals with the subsequent thermal decomposition. In the work platinum nano-size particles were prepared by reduction with hydrogen in an aqueous solution containing chloroplatinic acid and citric acid. As the stabilizer of colloid platinum particles is used isopropyl alcohol. The obtained colloidal platinum metal by such methods was coated on carrier block. The metal sols supported on the block carriers were dried in an oven for 4 hours at a temperature of 423 K. The catalysts were heated in a muffle furnace at 773 K for 2 hours. Also in the synthesis of catalysts based on platinum and palladium as active components of catalysts acetates of Pt and Pd and their π -complexes are used. Solutions of acetate of palladium were prepared by dissolution of Pd in the acetic acid containing 3% of HNO_3 . Nitric acid was removed in the course of evaporation before complete finishing of release of nitrogen oxides. The π -complexes of Pd and Pt were prepared by reacting of allyl alcohol with the salts of these metals with subsequent drying of the catalysts at 423 K and calcination at $T = 773$ K for 2 h. For increase of thermal stability catalysts were modified with additives of the second metal and oxides of refractory metals. For test of catalysts the flowing catalytic installation with the tubular reactor of integrated type (fig. 4) was used.



1 - A gas bag; 2 - Manometer; 3 - Ventile of thin regulation; 4 - Rotameter; 5 - Crane; 6 - Mixer; 7 - Heating system; 8 - Catalyst; 9- Thermocouple; 10- Selection of tests before and after the catalyst; 11 - IRT

Figure 4 - Scheme of the flowing installation

Installation consists of the cylinders (1) containing researched gases (hydrocarbons, carbon oxide, nitrogen oxide, nitrogen). In system air was moved, gases were moved from cylinders, then through ventile of thin adjustment (3) entered to rotameter (4) individually calibrated under each gas and needed for gas speed regulation intended which then moved to the mixer (6) where gases were mixed up and entered to a quartz reactor (7) with diameter 10 mm. The reactor was heated with by tubular furnace, the temperature in which was measured with IRT (11) by chromele-alumele thermocouple (9).

The gas mixture was prepared by feeding of hydrocarbons from container and the compressed air from the line into the mixer. The hydrocarbon content of the mixture was about 0.5. %. The oxygen concentration was varied from 2 to 10 vol.%. The gas mixture was analyzed by GLC and OPTOGAZ gas

analyzer before and after the reaction. Crystal 2000M and Chrom 3700 chromatographs with the flame ionization detector are used. Time of analysis - 20-30 min. For testing it was used a sample of the 2 cm 3 colloidal catalyst on the metal carrier. Previously the catalyst was calcinated at 773 K within 4 h. on air in the muffle furnace. The activity of the catalysts was determined at temperatures of 423-773 K. When designing the optimal compositions and methods of preparation of colloid metals were varied its dispersion, the active metals content, their relative proportions and a temperature of the preliminary heat treatment.

Characteristic of activity of the catalyst was the degree of conversion (α) of initial reagent (hydrocarbon, carbon monoxide, nitric oxide), defined by the formula:

$$\alpha = C_{\text{init.}} - C_{\text{fin.}} / C_{\text{init.}} \cdot 100 \%,$$

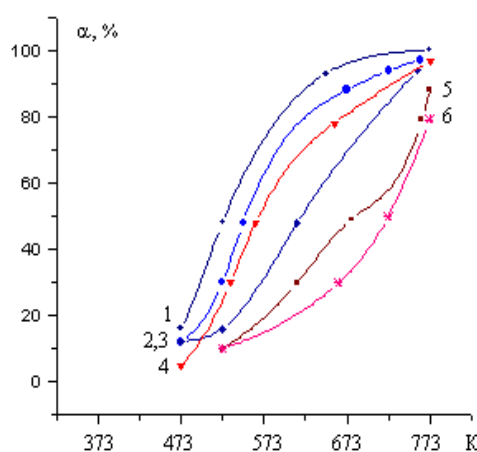
where $C_{\text{init.}}$ and $C_{\text{fin.}}$ - are the initial and final concentrations of a reagent in volume of a test.

Results and discussions

As an example, the results on studying of influence of concentration of Pt and Pd in π -allelic complexes on activity of block catalysts in reaction of oxidation of CO, C₃H₈ and reduction of NO_x at a volume speed of a stream of gases - 35000 h⁻¹ are given in the Table.

Table - Influence of concentration of π - allylic complexes of Pt and Pd on a degree of conversion of CO, C₃H₈, NO_x

Catalyst	The active metal concentration, %	Conversion degree, % at the different temperatures of research of catalysts, K											
		CO				C ₃ H ₈				NO _x			
		773	623	523	473	773	623	523	473	773	623	523	473
Pt π -allyl	0.01	100	100	89	16	95	85	50	0	20	20.7	13.9	0
Pt π -allyl	0.05	100	100	92	50	98	94	73	0	20.7	21.1	14.4	0
Pt π -allyl	0.1	100	100	100	87	100	99	73	17	34.2	36.7	17.1	1.2
Pd π -allyl	0.1	100	100	100	83	53	22	5.0	0	18.4	16.8	8.0	0
Pd π -allyl	0.15	100	100	100	90	59	32	18	0	24	26.6	16	0.5



1-0.1% Pt-initial Pt, 2- 0.1% Pt-50 h. of testing, 3-0.1% Pt- 100 h.,
4- 0.2% Pd-initial Pd, 5- 0.2% Pd-50 h. of testing , 6- 0.2% Pd-100 h. of testing

Figure 5- Dependence of stability of catalysts in reaction of 0.5 % of propane-butane in air oxidation

Data of the Table show that activity of palladium-containing catalyst in reaction of oxidation of CO does not significantly depend on concentration of metal and reaches 90-100% in the studied interval of temperatures. By the way the efficiency of Pd-catalyst in reaction of complete oxidation of C₃H₈ at low

temperatures (623-473 K) was much lower, than that of the Pt-catalyst, and was 78-90 %. The higher activity of the Pt-catalyst in reaction of NO reduction in comparison with Pd the catalyst was observed at contents of Pt equal to 0.1 % and T=773 K.

Research of Pt and Pd catalysts on thermo stability was carried out by maintaining of the catalyst with an interval of 5 hours at T=773 K in a reactionary gas mix with the contents of 0.5 % of propane-butane with the subsequent analysis of products of reaction. The total time of researches was 100 h. The most stable appeared the catalysts obtained from acetates Pt, less stable - on basis Pd.

It's known that by supporting of the secondary oxide covering on metal blocks of honey comb structure, as a rule, the carriers with the developed specific surface and porous structure are produced [20, 21], and high thermal stability of the secondary oxide covering is provided with introduction to it of the modifying additives. There are the works about inclusion of cerium, zirconium, lanthanum cations into the secondary alumina coating, which stabilize γ -Al₂O₃ phase and provide resistance to poisons or sintering of Pt, Pd, Rh- active components of the catalysts [22, 23]. In the work Pd-Mo-catalysts on Al₂O₃ carrier modified by additives of Ce⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, La³⁺, Fe³⁺ are prepared and investigated in reaction of NO_x+C₃H₆+O₂. Activity of Pd-Mo of catalysts increases when modifying the carrier with cations of Ce⁴⁺, Zr⁴⁺. Activity of Pt-Cu catalysts on the zeolite-containing carriers NaY, ZSM-5 and their hydrogen forms is studied. High activity of the catalyst is noticed when supporting of the active phase on the carrier in H⁺-form. A number of oxidic catalysts with the differing compositions of the secondary carrier (γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃+TiO₂) and of the active agent (Co+Mn, Fe+Mn) promoted and not promoted by platinum is studied. Introduction of titanium dioxide into the secondary carrier considerably increases extent of reduction of nitrogen oxides by means of propylene on both compositions of oxidic catalysts in all interval of the studied temperatures (423-773 K) and was equal to 34% at 523 K on the Co-Mn-catalyst, to 29% -on Fe-Mn, and at 773 K-33% and 55%, respectively. Promotion with platinum improves the reduction ability of cobalt-manganese catalyst on Al₂O₃ only at temperatures higher than 673 K. On the titanium-containing sample in the presence of platinum degree of NO conversion is decreased.

The samples of catalysts based on platinum group metals were investigated by electron microscope EM-125K with single stage replica method. In a sample with Pt the small congestions of dense particles which don't grow together in units and are dispersed on a carrier surface are observed.

The particles sizes are predominantly 10.0 nm, 5.0 nm and less 9.0 nm (Fig.6, a). In the sample with Pd there are some isolated dense particles in size 12.0 nm-15.0 nm (Fig.6, b). The platinum obtained by reduction in solution has the sizes about 15.0-18.0 nm, at the same time, the platinum colloid obtained by reduction with lemon acid had almost monodisperse distribution, the average size of particles was equal to 8.0 nm. It is found that the organometallic complexes of Pd and Pt at magnification of 33,000 times represent translucent areas of the clots of polymer filled with dispersed particles of 3.0 nm. At higher magnification (in the 62,000 times) also small rare congestions of more dense particles of 5.0 nm in size are observed.

Investigation of Pt and Pd-containing catalyst by means of XPA showed X-ray scattering, which confirmed the high dispersion of catalysts obtained by thermal decomposition of organometallic complexes.

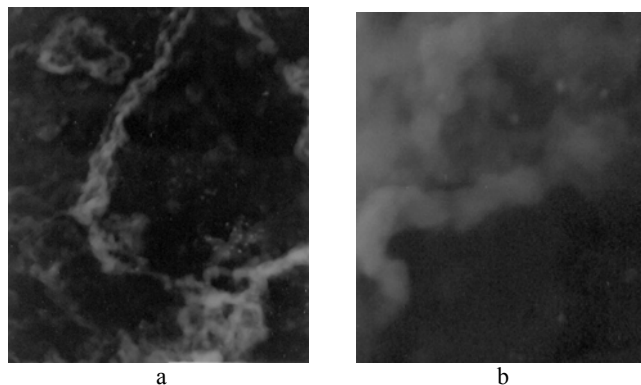


Figure 6-EM - pictures of distribution of noble metals : (a) -Pt, (b) -Pd, on the metal carrier

Physical and chemical researches of catalysts on the basis of base metals were carried out by XRD method on x-ray diffractometer DRON-4.0.7 with the copper anode. Samples for research were prepared by mechanical destruction of the catalyst put on a block metal framework. The fallen part of the catalyst was crushed in an agate mortar up to 100 microns and was used for research by method XPA. It was found, that the oxide catalysts represented spinel with cubic lattice NiMnO_4 with peaks 2Å, 52Å, 148Å, 203Å. Also there were small intensive peaks of CeO_2 (308Å) and alumina (160Å, 256Å). The conducted research of supports and catalysts by means of XPA showed the formation TiO_2 -anatase structure, peaks 3.52; 1.89; 2,38 Å. The carrier based on V_2O_5 - WO_3 -peaks 4.38, 3,4, 2,8 Å, it has an orthorhombic lattice. In the active phase NiO-crystal lattice is not formed. Catalysts based on base metals have been investigated with an electron microscope EM-on device 125M single by stage replica method. On a nickel-vanadium-tungsten sample the congestions of dense particles which don't grow together in units and are dispersed on a carrier surface are observed. The sizes of particles were mainly 15.0-20.0 nm.

Conclusions

The technology of synthesis of catalysts on block metal carriers for neutralization of waste gases of motor transport and the industry is developed and improved. Catalysts for neutralization of toxic gases of the industry and motor transport on metal carriers with the honey comb structure of channels are prepared. For preparation of the secondary carrier were used either aluminum oxide or aluminum oxide with the addition of a zeolite or Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Fe^{3+} . For preparation of solutions of the active components of catalysts are applied oxides of Mn, Ni, Co, Fe, obtained from acetates and formiates. Also were synthesized the samples of catalysts based on metals of the platinum group converted into colloidal state.

The activity of Pd-Mo catalysts carrier is increased by modifying with cations Ce^{4+} , Zr^{4+} . The activity of the palladium catalyst does not depend on the metal concentration in the CO oxidation reaction and is about 90-100%. However, the effectiveness of the Pd-catalyst in the C_3H_8 complete oxidation reaction at low temperatures (623-473 K) is significantly lower than of Pt-catalyst, and is 78-90%. For catalysts based on base metals introducing into the secondary carrier of Ti^{4+} significantly increases the degree of reduction of nitrogen oxides with propylene, at 523 K on a Co-Mn-catalyst - 34%, on Fe-Mn - 29%, at 773 K - 33% and 55%, respectively.

REFERENCES

- [1] Awofeso N., *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **2011**, 10, 1437. (In Eng.)
<http://dx.doi.org/10.1164/ajrccm.183.10.1437>
- [2] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl. Catalysis*, 7, **1983**, 249-282. (In Eng.)
- [3] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [1] Yang S., He L-Y., *J. Energy & Environment.*, **2016**. (In Eng.)
<http://dx.doi.org/10.1177/0958305x15627545>.
- [5] Lukinin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Rus).
- [6] Kalygin V.G. Industrial ecology. M.: MNEPU, 2000, 239 p. (In Russ).
- [7] Medvedev V.T. Engineering ecology. M.: Gardariki, 2002, 687 p. (In Russ).
- [8] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: AST-PRESS, 1996, 512 (In Russ.).
- [9] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: Izdatelstvo MNEPU, **2000**, 112 (In Russ.).
- [10] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TISIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [11] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2003**, 221,1-3, 131-134 (In Eng.).
- [12] Gryaznov V., Serov Ju., *12th Int. Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, **2000**, P.1583-1588. (In Eng.)
- [13] Lucena P., Vadillo J.M., Joserna J.J., *J. Appl. Spectrosc.*, **2001**, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [14] Sassykova L.R., Massenova A.T. *ISCS 2012, Internn. Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, Tlemcen, Algeria, **2012**, 121 (In Eng.)
- [15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *Catalysis: Fundamentals and Application*, Novosibirsk, **2007**, Abstracts, II, 532-534 (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, **2012**, PP.03,456 (In Eng.).
- [17] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. *The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, Taipei, Taiwan, **2013**, P2-177, 255 (In Eng.)
- [18] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S., *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany. Preprints of the Conference, *DGMK Tagungsbericht*, **2014**, 3, 181-187 (In Eng.)

- [19] Nalibayeva A.M., Sassykova L.R., Kotova G.N., Bogdanova I.O., *Izvestiy NAN RK, ser. Chimiy I technology*, **2016**, 5, 55-64. (In Russ.)
- [20] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. *Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*, **2002**, 55, 2, 217-230 (In Eng.)
- [21] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., *Proceedings. Pt.B. 12th Int. Congress on Catalysis*, Granada, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456 (In Eng.)
- [22] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P., *Phys.Chem.*, **2003**, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)
- [23] McGrath M. <http://www.bbc.com/news/science-environment-38170794>. (In Eng.)

ӘОЖ: 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

Л.Р. Сасыкова^{1*}, А. Налибаева²

¹ әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

² Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

АВТОКӨЛІК ПЕН ӨНДІРІСТЕН ШЫҒАРЫЛАТЫН ГАЗДАРДЫ ТИІМДІ БЕЙТАРАПТАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Аннотация. Мақалада автокөлік пен өндірістен шығарылатын газдарды залалсыздандыруға арналған блокты металл тасымалдаушылардағы катализаторларды, авторларымен әзірленген және жетілдірілген синтездеу әдіс-төмесінің сипаттамасы. Екінші ретті тасымалдаушыларды дайындау үшін алюминий оксиді мен цеолит немесе Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Fe^{3+} қоспасы бар алюминий оксиді қолданылды. Активті фаза ретінде Mn, Ni, Co, Fe қосылыстары және платина группасының металдары қолданылады. Катализаторлар NO_x , CO, C_3H_8 қосылыстарының толық тотығу процесі және $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$ реакциясы барысында сынақталды. Pd-Mo катализаторларының активтілігі құрамына Ce^{4+} , Zr^{4+} катиондарын енгізген кезінде жоғарылай бастайды. Палладия негізіндегі катализаторлардың активтілігі CO-нің тотығу реакциясы кезінде 90-100%-ды құрайды және металл концентрациясына тәуелсіз, температурасы 473-623 К-дегі C_3H_8 толық тотығу реакциясы кезінде - 78-90%, құрамында Pt бар катализаторлардікі - 95-100%. Асыл емес металдар негізіндегі катализаторлардың екінші ретті тасымалдаушы құрамына Ti^{4+} енгізу азот оксидінің пропиленмен тотықсыздандыру дәрежесін айтарлықтай арттырады.

Түйін сөздері: катализатор, экология, шығарылатын газдар.

541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

Л.Р.Сасыкова^{1*}, А.М. Налибаева²

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

²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Казахстан

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ТРАНСПОРТА И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация. В статье описывается разработанная и усовершенствованная авторами методика синтеза катализаторов на блочных металлических носителях для обезвреживания отходящих газов транспорта и промышленности. Для приготовления вторичного носителя использовали оксид алюминия или оксид алюминия с добавлением цеолита или Ce^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Fe^{3+} . В качестве активной фазы использовались соединения Mn, Ni, Co, Fe и металлов платиновой группы. Катализаторы испытывали в процессе полного окисления NO_x , CO, C_3H_8 и реакции $\text{NO}_x + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$. Активность Pd-Mo катализаторов увеличивается при добавлении в состав носителя катионов Ce^{4+} , Zr^{4+} . Активность катализатора на основе палладия в реакциях окисления CO составляет 90-100% и не зависит от концентрации металла, в полном окислении C_3H_8 при 473-623 К - 78-90%, для Pt-содержащего катализатора - 95-100%. Для катализаторов на основе благородных металлов введение Ti^{4+} во вторичный носитель значительно увеличивает степень восстановления оксидов азота пропиленом.

Ключевые слова: катализатор, экология, отходящие газы

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 16 – 21

UDC 378.16

L.R.Sassykova^{1*}, A.S.Zhumakanova²

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

² D.V.Sokolski Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

*e-mail: larissa.rav@mail.ru

**INTENSIFICATION OF TRAINING
IN CHEMICAL DISCIPLINES OF SPECIALIZATION
IN THE CONDITIONS OF CREDIT SYSTEM OF EDUCATION**

Abstract. Kazakhstan is the first state in Central Asia which entered terms of Bologna Process and being the participant of the European space of the higher education. By now Kazakhstan educational programs in universities shifted to the credit system and brought into line with the International Standard Classification of Education. The article describes test system as a way to intensify the cognitive activity of students in the chemical specialties of universities. The authors prove the need for regular use of the tests as a method that encourages students to be always prepared for classes. The growing informatization of society results in need of changes in the organization of educational process, directed to a tutoring process intensification. For the solution of such tasks in the considerable degree it is promoted by use of test monitoring of students. The test allows the teacher with the minimum expenses of time to objectively assess the knowledge of the entire contingent of students. Properly set up the test task makes it possible to obtain the necessary information about the degree of assimilation and mastering of the essence of chemical processes and phenomena by students. The positive aspects of using testing systems also include: saving most of the classes for the study of new material, the ability to test the knowledge of students in the group, rather than individual students, accustoming the students to understand the need to prepare for each lesson, the mobilization of the mental abilities of students.

Key words: chemistry, teaching technique, credit technology, testing

Introduction

In accordance with the provisions of the Lisbon Convention (1997) and the Bologna Declaration (1999) in Kazakhstan universities since the early 2000s, it was introduced the credit system of education. The need to go to the credit system of education was associated with the integration of the national education system of Kazakhstan into the world educational space, as well as the need to create the necessary conditions to meet the graduation diplomas of students who graduated from higher educational institutions of the Republic of Kazakhstan the requirements of the international community and the possibility of their employment abroad [1-3]. The credit technology is the educational technology leading to increase in level of self-education and creative development of knowledge on the basis of individualization, a possibility of the choice of the studied disciplines within a rigorous regulation of educational process and the accounting of volume of knowledge in type of loan. On this system the organization of tutoring with reorientation of students to more self-contained, active mastering system of knowledge, skills, to accumulation of creative experience, development of their educational cognitive activity, professional and cognitive requirements and interests is carried out [4, 5].

In compliance with requirements of time, a global computerization strengthening of "an education intensification" is necessary. The task of assimilation of necessary knowledge and abilities in a stream of a huge number of information which during a short time term quickly becomes outdated is set for today's student. Yu.K.Babansky under "an education intensification" represented "increase in labor productivity of the teacher and a pupil in each unit of time" [6, 7].

S.I.Arkhangel'sky this term defined as "upgrading of tutoring and simultaneous decrease in time expenditure" [7, 8]. The purposes of an intensification should be intense, focused on a maximum of opportunities of students and thus should cause high activity and to be accessible, actual; as the overestimated purposes lead to "self-disconnection" from the solution of objectives; they should be changing with change of conditions and opportunities for their achievement. H.Ebli emphasized that tutoring requires energy release and motivations" [9]. Success of tutoring is defined by three major factors: mental abilities, its motivation regarding training objectives, techniques of training and work (teaching methods).

The teacher who created system of learning on discipline can guarantee to students the planned on it result. The learning tools cannot change over time, however tendencies of development of society leave a mark on their choice and use by the teacher.

In the modern conditions for increase in level of tutoring of the students studying chemical specialties there are various methods of an intensification mobilizing abilities of students [10-12]. Cases when a particular part of yesterday's school students, coming after a school bench to chemical faculty with good (or excellent) estimates, honestly learning material are quite frequent, cannot comprehend and understand these or those events after retelling of material. Some part of students at answers to questions has problems just with judgment of the composite chemical concepts, and they are limited to routine retelling of material without explanation of subtleties of the chemical phenomenon. In the classical model of lessons only a part of the students can be queried (especially if the number of groups of students is large enough). For this reason, some students understand that if they were interviewed in today's lesson, then the turn to be interviewed will approach them only through 2-3 lessons. So it is possible to come to lessons unprepared. For elimination of this shortcoming the testing method which intensifies ideational activity of students may be used. Certainly, this method is not ideal and is not indisputable, but in it there is a lot of positive. Only a very conscientious student will learn the material for each lesson in full, and most of the group of students is only slightly acquainted with a given at home.

Essence of test system and its application

The test system teaches students to think about the need to prepare for each lesson a training material. The most important difference from the usual test task - its processability. This means that the task has a clear and unequivocal and answer is evaluated as standard.

Using the test method in teaching students and pupils is not a new method of teaching. In the literature, many references about the use of the test system since ancient times [13-16]. It is impossible to restore the complete and precise history of tests and testing. In ancient Babylon tests of graduates at schools of professional copyists were carried out. In ancient Egypt the system of tests for interviews and the subsequent check of abilities was used. In England the written works for increase in motivation of study were for the first time used.

The ancestor of testing is often called the English scientist Francis Galton who in 1884-1885 carried out a row of testing for visitors of the laboratory [17]. In the USA the first book with the test tasks in mathematics, history, grammar, navigation, the texts for essay, with using simple statistical calculations in the pedagogical work appeared. In Germany examinations with the commission not less, than from two people were held oral (unlike traditional English written). In France there were the first attempts of testing of mental abilities of children by specially created tests for intellectuality check.

The first tests on the territories of imperial Russia appeared at the beginning of the 20th century and were used as auxiliary tools of checking of knowledge. In the USSR along with auxiliary use of tests and testings there were available also attempts of rejection and even the ban of testing. For example, in 1936 the Resolution of Council of People's Commissars "About pedagogical perversions in system Narkompross" was accepted [18].

All this has resulted to stagnation in the development of tests for the period from mid-30s to late 70s. At the source of modern testology were representatives of American and European schools of psychology of the nineteenth and twentieth centuries: Binet, Wechsler, Guilford. The modern testing is reckoned usually from the tests developed A.Binet and T.Simon by request of the Ministry of Public Education of France for selection in special schools of children with a delay of intellectual development. There has been an increased growth of interest to tests and testing in many countries in order to maintain a

certain, though often the minimum, state-level general education. For example, in the US, Germany, France, Australia and other countries.

In Kazakhstan there was for a number of years the Uniform National Testing, as well as the Unified state examination in Russia since 2000.

So the test is a system of short questions and tasks, with restriction of a run time for establishment of characteristics of training and their subsequent analysis. The test consists of test tasks. Test task – an educational situation for which student (pupil) should choose possible answer or design such option.

In practice when teaching chemical specialties at the greatest distribution was gained by the following forms of test tasks [17-19] :

1. Closed test tasks: alternatives; double alternatives; graduation; compatibility or chain; cumulation (accumulation)

In the task it can be identified major part of the approval, containing the statement of the problem, and ready-made answers, formulated by the teacher. Among the answers a correct answer is usually only one, but does not exclude other options. The number of wrong answers determined by the reference view, usually not more than five.

In addition to general there are some more requirements to tasks of the closed form:

- in the text of a task any ambiguity or an ambiguity of formulations should be eliminated;
- it is necessary to include as much as possible words in the main part of a task, leaving for the answer no more than two-three the most important, keywords for this problem.

Tasks of the closed form have both advantages, and shortcomings. Their advantages are associated with the speed of testing and with simplicity of calculation of points. Among shortcomings usually note effect of guessing, the characteristic of poorly prepared students at answers to the most difficult test questions. Tasks of the closed form are followed by the instruction: "Lead round number of the correct answer". In case of computer delivery of tasks use the instruction: "Dial number of the correct answer".

2. The open test tasks

At the answer to an open task the student finishes the missed word, a formula or number on the place of a dash. The task is formed so that demands definite and the unambiguous answer and does not allow double interpretation. In case it is possible, after a dash the units of measure are specified. A dash is put in place of the key term, knowledge of which is essential for controlled material. All dashes in open tasks for one test is recommended to do the same length. In the course of development of a task it is necessary to simplify the complicated syntactic designs.

For a task of an open form it is recommended to use the instruction consisting of one word: "Add".

3. The tasks on compliance

In these tasks the teacher checks knowledge of communications between elements of two sets.

At the left elements of this set, on the right - the elements which are subject to the choice are usually given. The number of elements of the second set can exceed number of data.

To tasks the reference instruction consisting of two words is offered: "Establish compliance". As in tasks of the closed type, the greatest difficulty in the design associated with the selection of plausible redundant elements in the second set. The effectiveness of the task will be significantly reduced, if implausible elements are easily distinguished by students.

4. The task to establish the correct sequence.

Tests of the fourth form are designed to estimate the level of knowledge of a sequence of actions, processes, calculations, etc. In the task are provided in arbitrary random sequence actions or processes associated with a particular task. The student must set the correct order of the proposed actions and indicate it with the figures in specially allocated places.

Standard Instruction for tasks of the fourth form is "Set the correct sequence." Tasks for establishment of the correct sequence of actions have particular advantages when developing complex tests because they are convenient for assessment of professional standard of students, directly bound to their future activity.

At the choice of a form of a test task it is necessary to remember that to each discipline own unique content, different from other disciplines is inherent. Therefore is not present and there cannot be uniform recommendations for the right choice of a form.

Process of test measurements is extremely standardized:

- all instructions to one form are given by the same words;
- in advance developed system of calculation of points is applied to all examinees to students equally;
- all examinees answer on tasks of identical complexity.

To exclude a possibility of cheating, exam tip (prompt) and other violations, in tasks it is necessary to enter variable parameters which change in tolerance limits provides multivariate of each test question. At the same time all students of group perform the same tasks, but with different values of parameter and, respectively, with different answers. Thus, two problems are solved at the same time: the possibility of cheating (copying) is eliminated and a parallelism of the variants of tasks offered to various students is provided. Tasks in the open form with variable parameter are especially effective at computer control when values of parameter are chosen in a casual order. Therefore at developing computer version of the test these tasks should give preference though the final decision of a question of the choice of a form depends on the maintenance of a controlled subject.

So, let's review some examples of test tasks for students on chemical specialties (Table).

Table - Approximate tasks for test monitoring on chemical specialties (with the different complexity of the questions)

#	Questions	Correct answer
1	Which of the following is not a chemical element? a) nitrogen, b) helium, c) boron, d) tar	d) tar
2	In which reaction cannot enter saturated hydrocarbons? a) hydrogenation, b) dehydrogenation, c) cracking, d) oxydation	a) hydrogenation
3	What is the IUPAC name for $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$? a) propane, b) propanol, c) ethanol, d) propenol	b) propanol
4	What is the chemical formula of sodium carbonate? a) NaCO_3 , b) Na_2CO_3 , c) $\text{Na}(\text{CO}_3)_2$, d) NaNO_3	b) Na_2CO_3
5	In the list of substances: A) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, B) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, C) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, D) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, E) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, F) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ to saturated alcohols include: a) A, F b) B, D, F c) A, D, E d) A, C, E	d) A, C, E
6	Which list relates to solid fuels? a) coal, brown coal, combustible slates (shales), peat, wood; b) coal, plastics, acid, wood, brown coal; c) wood, soil, peat, brown coal, tar; d) brown coal, peat, amber, tar, coal.	a) coal, brown coal, combustible slates (shales), peat, wood
7	How many countries were included into OPEC at the beginning of the creation of the organization? a) 7, b) 6, c) 5, d) 9	c) 5
8	How it's correct to show the stages of coal formation: a) 1) Peat → 2) → Lignite 3) Coal → 4) Anthracite b) 1) Peat → 2) → shale(slate) 3) Coal → 4) boghead (torbanite) c) 1) Peat → 2) → Lignite 3) Coal → 4) bitumen d) 1) Peat → 2) → Lignite 3) shale (slate) → 4) Tar	a) 1) Peat → 2) → Lignite 3) Coal → 4) Anthracite
9	What process is not the process of the secondary processing of oil? a) alkylation, b) catalytic cracking, c) distillation, d) hydrotreating	c) distillation
10	The technological principle of "fluidized bed" is used in the production of: a) ammonia; b) methanol; c) sulfuric acid; d) aluminum.	c) sulfuric acid

Conclusion

Thus the positive aspects of using testing systems are the ability to test the knowledge of all students in the group, accustoming the students to understand the need to prepare for each lesson, the mobilization of the mental abilities of students. Despite the seeming simplicity the test questions also

check attentiveness. After estimation of results of testing it is necessary to carry out a lesson for an explanation of results of answers. It is possible to involve in a discussion of students, who the best of all answered the tasks. It is known that the tested tasks used in some countries and some companies of the CIS countries, not only in training but also in the interview when applying for a job. Perhaps, in the long term test method may be useful for students and in their future professional activity. Therefore, testing the use undoubtedly will be more useful in training on chemical specialties.

REFERENCES

- [1] <http://bologna.ntf.r>
- [2] Bologna Process in Kazakhstan, *Caravan*, **2007**, 12, 19. (In Russ.)
- [3] Tanatova B., *Molodezhnii klub*, <http://www.provko.kz/news/2005/10/23/10.htm>. (In Russ.)
- [4] Mussin E.A., Saktaganova Zh.G., *Vestnik KarGU*, 2, **2008**, 19-21. (In Russ.)
- [5] Rakhimbek Kh., *Vestnik APN Kazakhstan*, 4-5, **2005**, 39, 44. (In Russ.)
- [6] Mukhina T.G. The active and interactive educational technologies (training form) at the higher school: manual, N-Novgorod, *NNGASU*, **2013**, 97 p. (In Russ.)
- [7] Pedagogics of the peoples of the world: history and modernity, under the editorship of K.I. Solovyova, M., 2001. (In Russ.)
- [8] Roginsky V.M., Alphabet of pedagogical work, M., H.sch., 1990, 112 p. (In Russ.)
- [9] Selevko G.K., Encyclopedia of educational technologies, M.: NII schol'nykh technologii, Vol.1, 2006, 816 p. (In Russ.)
- [10] Komensky Ya.A., Selected pedagogical works: In 2 V., M., 1982. (In Russ.)
- [11] Pestalozzi I.G., Selected pedagogical works: In 2 V., M., 1982. (In Russ.)
- [12] Pryanikov V.G. The history of education and educational thought: Tutorial Directory M., 1995. (In Russ.)
- [13] Anthology of history of the Ancient East. M, 1980. (In Russ.)
- [14] The anthology of history of foreign pedagogics, under the editorship of A.I.Piskunov, M., 1981. (In Russ.)
- [15] The anthology of history of school and pedagogics in Russia, author S.Ph.Egorov, M., 1983. (In Russ.)
- [16] Allahverdiyeva D.T., *The Higher education in Russia*, 2, **1993**, 102-104. (In Russ.)
- [17] Sadovnichiy V.A., *The Higher education in Russia*, 3, **1994**, 20-26. (In Russ.)
- [18] Khubayev G., *The Higher education in Russia*, 3, **1996**, 122-125. (In Russ.)
- [19] Shchapov A., Tikhomirova N., Brushes C, Lobov T., *The Higher education in Russia*, 3, **1995**, 100-102 (In Russ.)

ӘОЖ: 378.16

Л.Р. Сасыкова¹, А.С. Жумақанова²

¹ әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

² Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан
E-mail: larissa.rav@mail.ru

НЕСИЕЛІК ЖҮЙЕ ЖАҒДАЙЫНДА ОҚЫТУДАҒЫ МАМАНДАДЫРУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ПӘНДЕРІН ҮЙРЕТУДІ ҚАРҚЫНДАНДЫРУ

Аннотация. Қазақстан – Болон процесінің мүшесі болатын және Еуропа кеңістігіндегі жоғарғы білім беру қатысушысы болған, Орталық Азия елдерінің алғашқысы болып табылады. Қазіргі уақытта қазақстандық жоғарғы оқу орындарының білім беру бағдарламалары несиелі жүйелерге көшкен және де білім берудің Халықаралық стандартты классификациясына сәйкесінше ауыстырылған. Мақала жоғарғы оқу орындарында химия мамандығы бойынша оқитын студенттерді тестілеу жүйесін, студенттердің танымдық қызметін қарқындыру әдістерінің бірі ретінде суреттеп отыр. Авторлар тестілеуді уақытылы қолдану қажеттілігі, студенттердің әрдайым сабаққа дайындығын күшейтетіндігін негізге алып отыр. Қоғамда өсіп келе жатқан ақпараттандыру, білім беру процесін қарқындыруға бағытталған оқу процесін ұйымдастыруда өзгерістер енгізу қажеттілігін туғызады. Бұған химия пәні бойынша мамандандыру жүйесіндегі студенттерді тестілі бақылау елеулі деңгейде мүмкіндік береді. Тестілеу арқылы студенттердің барлық контингентінің білімін, мұғалімнің уақытын көп кетірмей ақ әділетті бағалауға болады. Тестілік тапсырмаларды дұрыс жасау студенттердің химиялық процестер мен құбылыстарды қаншалықты игергендіктері жөнінде қажетті мәліметтерді алуға мүмкіндік береді. Тестілеу жүйесін қолдануда жағымды жақтарына мыналар да жатады: жаңа материалды зерделеуде сабақтың көп бөлігі үнемделеді, топтағы жеке емес барлық студенттердің білімдерін тексеруге мүмкіндік бар, студенттерді әр бір сабаққа дайындалу қажеттігіне үйрету, студенттердің ақыл – ой қабылеттерін жұмылдыру.

Түйін сөздері: химия, сабақ беру методикасы, несиелі технологиясы, тестілеу.

Л.Р. Сасыкова^{1*}, А.С. Жумаханова²

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

*e-mail: larissa.rav@mail.ru

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОБУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ ДИСЦИПЛИНАМ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ КРЕДИТНОЙ СИСТЕМЫ ОБУЧЕНИЯ

Аннотация. Казахстан - это первое государство в Центральной Азии, вступившее в члены Болонского процесса и являющееся участником Европейского пространства высшего образования. К настоящему времени казахстанские образовательные программы в вузах перешли на кредитную систему и приведены в соответствие с Международной стандартной классификацией образования. Статья описывает систему тестирования как один из способов интенсификации познавательной деятельности студентов, обучающихся на химических специальностях вузов. Авторы обосновывают необходимость регулярного использования тестирования как один из методов, который побуждает студентов быть всегда подготовленными к занятиям. Растущая информатизация общества приводит к необходимости изменений в организации учебного процесса, направленных на интенсификацию процесса обучения. Этому способствует в значительной степени при изучении химических дисциплин специализации система тестового контроля студентов. Тест позволяет с минимальными затратами времени преподавателя объективно оценить знания всего контингента студентов. Правильно созданное тестовое задание дает возможность получить необходимые сведения о степени усвоения сути химических процессов и явлений студентами. К положительным моментам использования системы тестирования также относятся: экономия большей части занятия для изучения нового материала, возможность проверки знаний всех студентов в группе, а не отдельных студентов, приучение студентов к пониманию необходимости готовиться к каждому уроку, мобилизация умственных способностей студентов.

Ключевые слова: химия, методика преподавания, кредитная технология, тестирование.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 22 – 26

UDK 620.197

**N.A. Vysokaya, B.N. Kabybekova, A.A. Anarbayev,
A.U. Basymbekova, Yu.A. Fayzullina, G.A. Beisenova**

M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan
(16000, Shymkent, Tauke khan Ave.5), visockaya42@mail.ru.

**RESEARCHES OF STRUCTURE OF CORROSION
AND SCALE FORNATIONS IN PIPES SYSTEMS OF HEAT SUPPLY
FOR SELECTION COMPOSITION OF WASHING SOLUTIONS**

Abstract: The goal and the purpose of an experiment consisted in research of composition corrosion of scale incrustation formed on an internal surface of pipelines which are operated in systems of heat supply with the different heat carrier from different cities of south Kazakhstan. The composition of corrosion scale incrustation from a surface of metallic and plastic pipes in heat supply systems of Shymkent and Arys cities was established by means of a raster electronic microscope JSM-6490LV with systems of the power dispersive microanalysis INSA Energu and the structural analysis of HKL – Basic with useful magnification 300 000 in combination with the highly effective liquid Varian Pro Star chromatograph.

It is established that specific parts of corrosion scale incrustation, which taken from an internal surface of metallic and plastic pipelines in systems of supplies of Shymkent and Arys aren't identical in composition.

Knowledge of composition of corrosion scale incrustation in pipes of systems of heat supply, the date of solubilities of these elements in various solutions of acids, can promote the correct selection of washing solutions for removal of corrosion scale incrustations.

Key words: corrosion scale incrustation, washing solutions.

Introduction

According to the data of many researchers [1-3] the chemical composition of corrosion scale incrustation can be classified as: alkaline earth, silicates which complex in composition, iron, manganese and copper. Compositions of alkaline earth and complex silicates for 90% consist of carbonates, sulfates, silicates, and phosphates of alkali metals and formed as hard, dense crystal deposits in the heat pipes of networks, and in conditions of alkali boiling water falls as sludges [04.07]

At increased water content in the phosphate, iron and manganese are formed by loose-covering scum and in case the water content in copper - copper scum as a layered accumulation. During exploitation of boilers with the change of hydrodynamic and thermal regime with the boiler tube wall is washed away with highly disperse sludge, which is composed of complex carbonates and phosphates. This sludge entrained by coolant and also involved in the processes of scale formation, contributing to the formation of denser deposit layers on the inner surface of the pipe.

For removing the scaled deposits which formed on the inner surface of pipelines in heating systems should be selected compositions washing solutions so that they are removed from the inner surface of the tube exceptionally scaled deposits without damaging the metal surface [8-16].

Study methods

Objective and the task of the experiment was to study the composition of corrosion-scale deposits formed on the inner surface of pipelines exploited in heating systems with different coolant from different

cities of South Kazakhstan region. Knowledge of the composition of corrosion-scale deposits in pipes of heating systems can contribute to the correct selection of washing solution for the removal of accumulated deposits.

To achieve this goal we selected heating facilities of cities: Shymkent, Aris, with their water intake, where the average carbonate hardness of water in mgEq./l makes accordingly: 3.12; 6.26.

The composition of corrosion scale incrustation from a surface of metallic pipes in heat supply systems of Shymkent and Arys cities was established by means of a raster electronic microscope JSM-6490LV with systems of the power dispersive microanalysis INSA Energu and the structural analysis of HKL – Basic with useful magnification 300 000 in combination with the highly effective liquid Varian Pro Star chromatograph.

Discussion

Possibilities of electronic microscope allow for qualitative and quantitative analysis of scale deposits. Corrosion scale incrustation stimulate general and local corrosion of iron (pipe) which results in the destruction of the pipe, boiler, heat exchanger, radiator, and overrun is observed when operating power of about 10.8% when the thickness of deposits in the system to 2 mm [17- 20].

Useful 300,000 increase of the microscope in combination with high pressure liquid chromatography Varian Pro Star allows to identify various impurities and inclusion in the sample.

Possibilities of the microscope allow to determine the contents of all elements in analyzed samples in weight percent, as well as to see the structure of analyzed samples. In Figure 1 and 2 showed the composition components of scale incrustation taken from the inner surface of the metallic pipe of Shymkent and plastic pipe of Aris city.

It can be seen from Figures 1 and 2 elements in the composition of corrosion-scale incrustation taken from the inner surface of metal and plastic pipes in heating systems of Shymkent and Arys, not identical in composition. In scale incrustation appear plastic pipe elements such as phosphorus, sulfur, zinc, titanium, carbon, which is not observed in scale incrustation of steel pipes. Analysis of the composition of elements in scale incrustation indicates that the main component in both pipes is iron.

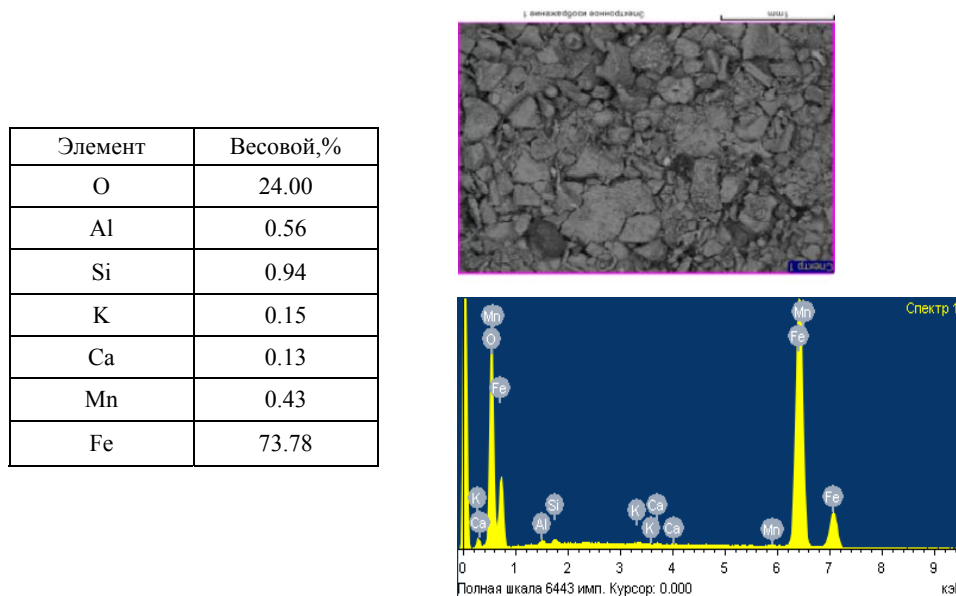


Figure 1 - The quantitative composition of the components elements in corrosion-scale incrustation taken from the surface of Shymkent metal pipe and their structure

For the study of acid action as solvent corrosion-scale incrustation on the inner surface of pipelines were selected acids - sulfamic, hydrochloric, oxalic and citric.

Obsoluted from the inner surface of the steel tubes suspended scaled incrustations an electronic microscope with a fixed structure elements placed in various acid solution with a concentration of 5% by weight, the first - sulphamic, the second - hydrochloric, the third - oxalic, citric acids in the fourth and left for five hours (minimum time of pipeline cleaning incrustation from scale in practice) at room temperature. After the specified time, composition analysis was performed on the content of these acids components.

Table 1 - shows data studies of solubility elements in the scale incrustation in solutions of various acids (Figure 1)

Элемент	Весовой, %
C	30.78
O	33.21
Na	0.33
Mg	0.54
Al	1.93
Si	4.51
P	0.20
S	0.09
K	0.60
Ca	3.15
Ti	0.24
Mn	0.22
Fe	23.81
Zn	0.40

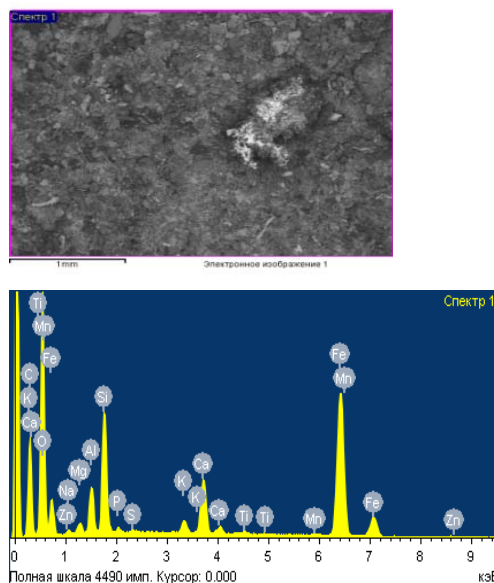


Figure 2 - The quantitative composition of the components elements in corrosion-scale incrustation taken from the surface of the plastic pipe of Aris and their structure

Table 1 - The solubility indicators of elements taken from the steel pipe in acid solutions

Acid	Elements consisting scale incrustation to their dissolution in acid	Elements consisting scale incrustation after dissolution in acid
Sulphamic acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe	Iron traces
Hydrochloric acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe	manganese and iron traces
Oxalic acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe	silicon, iron and manganese traces
Citric acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe	iron, aluminum and silicon traces

As shown in Table 1, sulphamic acid dissolves almost completely all elements except iron, whereas solution of other acids found traces of almost all the components.

Table 2 shows the solubility parameters of elements taken from the inner surface of plastic tubes (Figure 2).

Table 2 - The solubility indicators of elements taken from the plastic tubes in acid solutions

Acid	Elements consisting scale incrustation to their dissolution in acid	Elements consisting scale incrustation after dissolution in acid
Sulphamic acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Mg, Zn, Ti, S, P, C, Ca	iron, zinc, titanium traces
Hydrochloric acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Mg, Zn, Ti, S, P, C, Ca	manganese, iron, titanium, sulfur, magnesium traces
Oxalic acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Mg, Zn, Ti, S, P, C, Ca	silicon, iron, manganese, titanium, zinc, magnesium traces
Citric acid	Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Mg, Zn, Ti, S, P, C, Ca	iron, aluminum, silicon, zinc, titanium, sulfur, magnesium traces

As shown in Table 2 sulphamic acid solution dissolves many elements except iron, zinc and titanium. In solutions of other acids the solubility of the individual elements is difficult, such as titanium, magnesium, silicon.

Conclusions: Based on the above task by selecting the chemical composition of the washing solution for the removal from the inner surface of pipelines in heating systems of corrosive scale incrustation could be successfully solved by using sulphamic acid in combination with an inhibitor.

REFERENCES

- [1] Ilyin D., Zhilin V. *Novosti teplosnobzheniya*. **2010**, 2, 3-7 (In Russ.).
- [2] Vysotskaya N.A., Kabyzbekova B., Anarbayev A., Tukibayeva A., and Adyrbekova G. *Oriental journal of chemistry CODEN: OJCHEG* **2016**, 32, (1), 261-266. (in Eng.).
- [3] Balaban-Irmenin U.V., Fokina N.G., Petrova S.U. Protection of internal corrosion of pipelines water heat networks. Proceedings of III Scientific-practical conference "Modern methods of training and protection against corrosion and scaling equipment". *M.: IEC EXPO CENTER*, **2009**, 12-20. (In Russ.).
- [4] Lurie U.U. Analytical chemistry and industrial waste water. *M.: Himija*, **1984**, 448p. (In Russ.).
- [5] Akolzin A.P., Zhukov A.P. Oxygen corrosion chemical production equipment. *M.: Himija*, **1985**, 239p. (In Russ.).
- [6] Shishenko V.V., Sidorova S.V., Moiseyev U.V., Khaziakhmetova D.R., Fedorov K.A. Hydrogen sodium cation exchange-water treatment installations to feed the heating system. Materials of scientific practical International Conference. *Ekologiya energetiki*. **2000**, 153-155. (In Russ.).
- [7] Kosachev V.B., Gulidov A.P. *Novosti teplosnobzheniya*. **2001**, 6(10). (In Russ.).
- [8] Potapov N.V. Technology of water softener with the disposal of sewage on the RTS. Materials of scientific practical International conference. *Ekologiya energetiki*. **2000**, 185-188. (In Russ.).
- [9] Balaban-Irmenin U.V., Fedoseev V.S., Bessolitsyn S.E., Rubashov A.M. *Teploenergetika*. **1994**, 8, 30-37. (In Russ.).
- [10] Glazyrin A.I., Glazyrin S.A., Glazyrin A.A. Some problems of operation of heat networks and internal heating of premises. Collection of materials of the International scientific and practical conference "Scientific support of housing and communal services" *Astana* **2012**, 57-60. (In Russ.).
- [11] Akolzin P.A. *M.:Metalurgiya*, **1988**, 94. (In Russ.).
- [12] Shishkin V.V., Lukin E.G. Method of removing deposits from the inside walls of a pipeline and applying protective coatings thereto. Pat USA 4.818.298. 04.04.1989. (in Eng)
- [13] RF Patent 2349856 A method of chemical cleaning of pipelines from scale deposits. Borisova L.V., Kiselev B.I., Korneeva R.N., Zarodin G.S., Selmenev V.F., Obratsov A.A., Buneeva N.M. *published: 12.09.2007*. (In Russ.).
- [14] Patent 89208 RK A method of forming anticorrosive cover on the inner surface of pipelines in heating systems of high-modulus sodium silicate. Vysotskaya N.A., Kabyzbekova B.N. Aykozova L.D., Anarbayev A.A., Kadirkulova M., Bekmash T., *published: 09.09.2015*. (In Russ.).
- [15] Slepchenok V.S., Brusov K.N. *Novosti Teplosnobzheniya*. **2000**, 3, 11-17. (In Russ.).
- [16] Reizin B.P., Strizhevski I.V., Shevelev F.A. *M.:Stroiizdat*, **1979**, 397 p. (In Russ.).
- [17] Voronov V.N., Martynova O.I., Petrova T.I. *Teplo tehnika*. **2000**, 6, 46-51. (In Russ.).
- [18] Gabitov A.I. *M.:Reaktiv*, **1998**, 121p. (In Russ.).
- [19] Glazyrin A.I., Glazyrin A.A., Orumbaev R.K. *EKO*, **2011**, 728p. (In Russ.).
- [20] A.S. 1693900 USSR. Composition for removal of oxides and rust metal surface. Lukin E.G., Arstanov B.A.; *published: 10.23.1989*. (In Russ.).

ОӘЖ 620.197

**Н.А. Высоцкая, Б.Н. Кабылбекова, А.А. Анарбаев,
А.У. Басымбекова, Ю.А. Файзуллина, Г.А. Бейсенова**

М.Әуезов атын. Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті», Шымкент, Қазақстан

ЖУҒЫШ ЕРІТІНДІЛЕРДІҢ ҚҰРАМЫН ТАҢДАУ ҮШІН ЖЫЛУМЕН ҚАМТАМАСЫЗ ЕТУ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ ҚҰБЫРЛАРДЫҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ ҚАҚ ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация: Тәжірибенің мақсаты мен міндеті: ОҚО қалаларындағы әр түрлі жылу тасымалдағыш қондырғыларда пайда болатын коррозиялық қажалдықтарының құрамын зерттеу. Шымкент, Арыс қалаларында жылумен қамту жүйелерінің металл және пластик құбыр қабырғаларындағы коррозиялық қажалдықтарының құрамы келесі аппараттар: энергодисперсті микроанализ жүйелі JSM-6490LV, тиімділігі жоғары

сұйық хроматограф Varian Pro Star пен құрлымдық талдау 300000 үлкейткіші бар HKL - Basic маркалы микроскоп көмегімен анықталды.

Шымкент және Арыс қалаларының темір, пластикалық құбырларының қабырғаларынан алынған коррозиялық қақтардың құрамындағы элементтер әр түрлі екендігі анықталды.

Жылумен қамтамасыз ету жүйелеріндегі құбырлардың коррозиялық қақ қалдықтарының құрамын білу, коррозиялық қақ қалдықтарын жоюға дұрыс еріткіштер таңдауға, сол элементтердің қай еріткіштерде ерітіндігін білуге мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: коррозиялық қақ қалдықтар, жуғыш ерітінділер

УДК 620.197

**Н.А. Высоцкая, Б.Н. Кабылбекова, А.А. Анарбаев,
А.У. Басымбекова, Ю.А. Файзуллина, Г.А. Бейсенова**

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

ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА КОРРОЗИОННО-НАКИПНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ТРУБАХ СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ ДЛЯ ПОДБОРА СОСТАВА ПРОМЫВНЫХ РАСТВОРОВ

Аннотация: Цель и задача эксперимента состояла в исследовании состава коррозионно-накипных отложений, образующихся на внутренней поверхности трубопроводов, эксплуатирующихся в системах теплоснабжения с разным теплоносителем из разных городов ЮКО. Состав коррозионно-накипных отложений с поверхности металлических и пластиковых труб в системах теплоснабжения городов Шымкент, Арысь нами устанавливался с помощью растрового электронного микроскопа марки JSM-6490LV с системами энергодисперсионного микроанализа INSA Energy и структурного анализа HKL – Basic с полезным увеличением 300 000 в сочетании с высокоэффективным жидкостным хроматографом Varian Pro Star.

Установлено, что элементы, в составе коррозионно-накипных отложений, взятые с внутренней поверхности металлических и пластиковых трубопроводов в системах теплоснабжения города Шымкент и г.Арысь неодинаковы по составу.

Знания состава коррозионно-накипных отложений в трубах систем теплоснабжения, данные растворимости этих элементов в различных растворах кислот, могут способствовать правильному подбору промывочных растворов для удаления коррозионно-накипных отложений.

Ключевые слова: коррозионно-накипные отложения, промывочные растворы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 27 – 32

УДК 543.544-414

**N.T. Altynova, Zh.K. Utemuratova, R.S. Iminova,
G.Zh. Kayralapova, Sh.N. Zhumagaliyeva, M.K. Beysebekov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: altynova.nazerke@gmail.com

RESEARCH SORPTION ABILITY OF ACRYLATE-CLAY COMPOSITE SORBENTS

Abstract. This article describes the use of polymer-clay composite materials as sorbents for the purification of wastewater containing surface-active agents (surfactants). Intercalation synthesized by means of three-dimensional radical polymerization, the composite gels based on bentonite clay deposits Manyrak East Kazakhstan region and polyacrylic acid (PAA-BC) with different cross-linking, have improved strength, swelling and sorption-desorption characteristics. Therefore, they are of great interest from the point of view of their use as a sorbent materials in respect of surfactants. As a result, a number of studies of sorption-desorption BC-PAA indicators for cationic surfactants cetylpyridinium bromide (CPU). The kinetics of sorption depending composite gels in a solution of the CPU when the external conditions of the environment - the influence of temperature and pH. Based on a study of the sorption capacity acrylate-clay of composite sorbents it was found that increasing of the cross-linking agent in the composite and the change of external factors contribute to a substantial change in the properties of the sorbent. Studies suggest that an increase in temperature and pH of the medium leads to a significant increase sorption capacity gels, whereas, increased crosslinking of the gel composition leads to a reduction of the sorption performance. It was found that the optimum conditions for maximum sorption composite BC-PAA of cationic molecules CPU (up to 80-90 %) are the following: the degree of crosslinking of the composite of 0.5 % (MBAA), ambient temperature - 60 °C and pH environment - alkaline.

Keywords: acrylate-clay composite, acrylic acid, bentonite clay, sorbent, SAS.

ӘОЖ: 543.544-414

**Н.Т. Алтынова, Ж.К. Утемуратова, Р.С. Иминова,
Г.Ж. Кайралапова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

АКРИЛАТ-САЗДЫ КОМПОЗИЦИОНДЫ СОРБЕНТТЕРДІҢ СОРБЦИЯЛҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРПТЕУ

Аннотация. Берілген мақалада полимер-сазды композициялық материалдарды құрамында беттік белсенді заттар бар ағынды суларды тазалауда сорбент ретінде пайдалану мүмкіндігі қарастырылды. Үшөлшемді радикалды полимеризация арқылы интеркаляциялау әдісімен синтезделген әртүрлі тігілген Маңырақ кең орынынан алынған бентонит сазы мен полиакрил қышқылы БС-ПАҚ жақсартылған беріктік, ісінгіштік және сорбциялық-десорбциялық сипаттамаларға ие. Сондықтан олар ББЗ-ға қатысты сорбенттік материалдар ретінде қолдануда үлкен қызығушылық тудырады. Сол себептен БС-ПАҚ-тың цетилпиридиний бромиді (ЦПБ) мысалында катионды ББЗ-тар қатысында сорбция-десорбциялық көрсеткіштеріне бір қатар зерттеулер жүргізілді. Композиттік гельдердің ЦПБ ерітіндісінде сыртқы жағдайлардың – температура, рН әсерінен сорбцияланудың кинетикалық тәуелділігі зерттелді. Акрилат-сазды композициялық сорбенттердің

сорбциялық қасиеттерін зерттеу негізінде композит құрамындағы тігуші агенттің артуы және сыртқы факторлардың әсері сорбент қасиеттерінің едәуір өзгеруіне алып келеді. Зерттеу барысында температура мен рН-ортаның жоғарылауы гельдің сорбциялық қасиетінің айтарлықтай артуына алып келетіні, ал композициялық гельдің тігілу жиілігі сорбциялық көрсеткіштердің төмендеуіне алып келетіні байқалды. Катионды ЦПБ молекулаларын БС-ПАҚ композиті максималды сорбциялау (80-90 % дейін) үшін оңтайлы жағдай болып: композиттің тігілу дәрежесі – 0,5 % (МБАА), температуралық ортасы – 60 °С және рН-орта – негіздік болу қажеттілігі анықталды.

Түйін сөздер: полимер-сазды композиттер, акрил қышқылы, бентонит сазы, сорбент, ББЗ.

Кіріспе. Соңғы 50-60 жылда техникалық дамыған мемлекеттерде беттік белсенді затты өңдеу химияның үлкен жаңа саласына айналды. ББЗ-дың кең қолданысы ағынды суларды ластаудың жаңа жолын ашты. ББЗ-дың өзіне тән қасиеттері ағынды суларды химиялық биохимиялық әдіспен тазалауда өте үлкен қиындық туғызуда. Осыған орай жерасты және жерүсті су бастауларының ластануы артуда. Осы ластану түрінің өзгешеліктері мен оның алдын алу жолдарын қарастыруда инновациялық орындар маңызды ғылыми зерттеулерді белсенді жүргізе бастады [1].

ББЗ жер үсті суларда кең таралған ластандырғыш заттар мен сулы нысандарды қорғауға байланысты соңғы кезде ерекше өткірлік пен көкейкесті мәселелерді туындататын топқа кіреді. Қазіргі уақытта беттік белсенді заттарды, соның ішінде катиондық ББЗ-дар өндірісі мен қолдану аумағы қарқынды түрде өсуде. Сонымен бірге, олардың қоршаған ортаға қауіптілігі, атап айтқанда ағынды суларды ластауы да күннен-күнге артуда. Осы себептен ББЗ ағынды суда кездесетін ең қауіпті зиянды заттар тобына жатады. Ағынды суларды ББЗ-дан қорғау мәселесі қазіргі таңда маңызды болып табылады [2].

Ағынды суларды ББЗ-дан тазартудың әдістерінің жеткіліксіздігінен сулы нысандарды қорғау технологияларын құрастыру керек. Су өздігінен жаңартылатын табиғи ресурс болып табылады. Соңғы уақыттарда табиғи тепе-теңдік бұзылып, су өз қасиеттерін қайтымсыз өзгертуде. Осының нәтижесінде биологиялық толық жарамды су көлемі мүлдем азайды. Аталған өзекті мәселелерді шешу мақсатында ағын суларды тазалаудың әртүрлі әдістері қолданылуда. Соның ішінде сорбциялық әдістердің алатын орны ерекше. Соңғы кездері бұл мақсатта органикалық және бейорганикалық полимерлерді үйлестіру арқылы механикалық, физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері анағұрлым жақсарған композициялық материалдарды қолданудың маңызы артып келеді.

Сол себептен қазіргі көкейкесті талаптарға жауап беретін, таңдамалы қасиеттерге ие бентонит сазы-поликарбон қышқылы негізінде химиялық тігілген композициялық сорбенттер алынды [3]. Ағынды суды тазартуда көбінесе табиғи немесе синтетикалық көміртекті емес сорбенттер қолданылады [4]. Мұндай сорбенттерді пайдалану катион алмастырғыш қасиеттеріне, экономикалық жағынан тиімділігіне, қол жетерлігіне және т.б. бірқатар артықшылықтарына байланысты.

Тәжірибелік бөлім. Бұл жұмыста Шығыс Қазақстан облысындағы Маңырақ кен орынынан алынған бентонит сазы-полиакрил қышқылы негізіндегі композициялық сорбенттер синтезделіп және олардың катиондық беттік белсенді зат - ЦПБ ионынан сорбциялау заңдылықтары анықталды.

Маңырақ жерінен алынған қызғылт түсті бентонит сазы Д.П. Сало әдісімен дистилденген суда көп қайтара шаймалау арқылы тазаланды. Дистилденген сумен тазалау барысында зерттеліп отырған саз үш дүркін шаймалаудан кейін ғана құмнан және ірі дисперсті бөлшектерден тазартуға болатыны анықталды, бұл қоспалардың мөлшері 48 %-ға жетеді. Саздың судағы 10 %-дық суспензиясын дайындап, түйіршіктері жоғалғанша ағаш қалақшамен жақсылап араластырады. Араласқан суспензияны 2,5-3 минутқа қалдырып, кейін жүзінді бөлігін декантациялайды. Түтікшені суспензияға 0,5-1 см. тереңдікте батырып, осы жолмен жұқа фракцияларды жинайды. Тұнбаға тағы су құйып, жақсылап араластырып, тағы 2,0-2,5 минутқа қалдырып, ұзақ жүзіндіні декантациялайды. Және тұнба үстіндегі су 1,0-1,5 минутта мөлдірленгенінше осылай қайталап отырады. Жуылған бөлігі де осылай өңделеді, тек декантациялау алдында жүзінді 2 минуттай ұсталды. Құм қоспасынан таза жуылғаны екі шыны арасында үгу жолымен бақыланды.

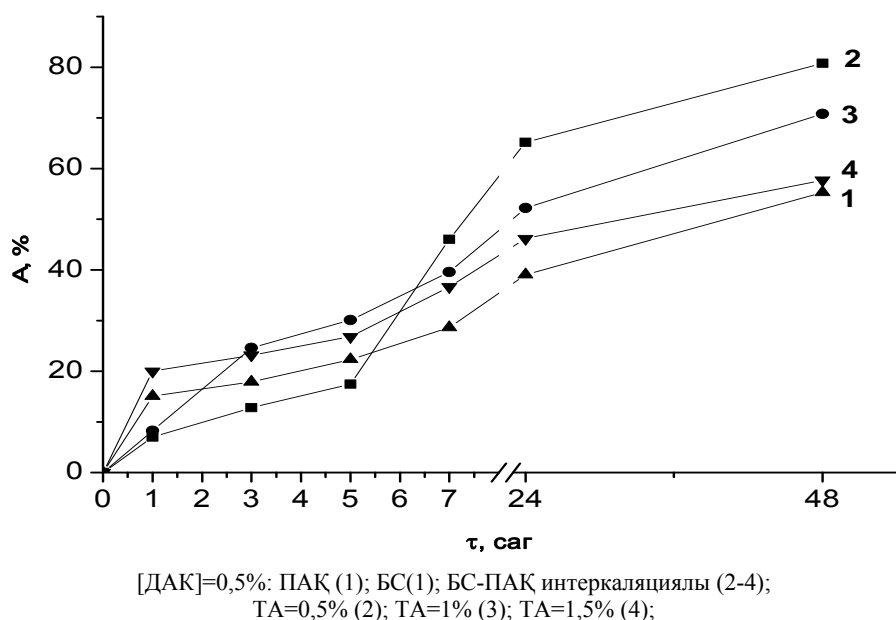
Бентонит сазының суспензиясына акрил қышқылын, инициатор ретінде мономер массасының 0,5 % мөлшерін құрайтын ДАҚ және тігуші агент (ТА) ретінде 0,5 %, 1 %, 1,5 % метилен–бис–

акрил-амид (МБАА) қосып, әртүрлі қатынасындағы композициялық гелдер алынды. Түзілген гель полимерленбеген мономерлерден дистилденген суда 2-3 апта бойы жуылды. Жуудың аяқталғаны бромды сумен сапалық реакция арқылы бақыланды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Кез-келген гельдің комплекс түзу, сорбциялық қасиеттері жүзеге асу үшін оның бірден-бір қажетті шарты – гельдің ісінуі екені белгілі [5-7]. Мұның нәтижесінде олардың полимерлік тізбектерінің функционалдық топтары диссоциацияланып, қажетті конформацияға енеді, тордың саңылаулары ашылады т.б. Осы тұрғыдан құрғақ гелдер мен алдын-ала ісінген гелдердің сорбциялық қасиеттері әртүрлі деп болжамдауға болады.

1-суреттегі нәтижелерде көрсетілген заңдылықтар бойынша композициялық гелдерге сорбциялану мөлшері бойынша 1 тәулікте 70 % дейін жеткен. Сонымен қатар бұл суретте ЦПБ-нің БС-ПАҚ негізіндегі гелдерінде сорбциялануын сандық зерттеулер процестің тепе-теңдік мәндері шамамен 1 тәулікте орнайтынын және $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/г тең екенін көрсетті.

Профессор Ж.Ә. Әбілов пен М.Қ. Бейсебеков жетекшілігімен атқарылған жұмыстарында [8-10] таза бентонит сазында ББЗ-ның сорбциялану мөлшері 90-95 % дейін жеткен. Мұнда шекті мөлшеріне жеткенімен, бірақ ол тиімсіз, деструкциялық ыдырайды. Осындай кемшіліктерін біле отырып бентонит-сазы поликарбонқышқылдарына композициялық материалдарды енгізу себебіміз, бұл композициялық гелдердің қолдану аймағын кеңейтуі мүмкін.



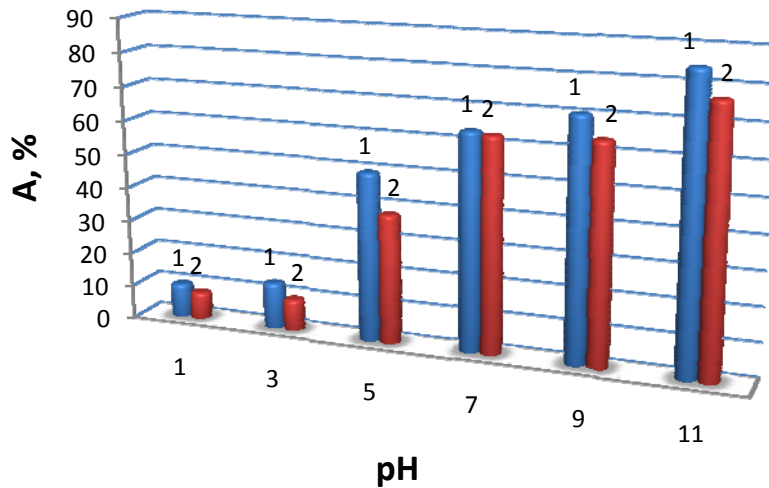
1-сурет - ЦПБ-нің композициялық гелдермен сорбциялану кинетикасы

1-суретте байқап отырған заңдылықтың бірі ол сорбциялық қабілеттің ісінгіштікке тура пропорционал болуында. Таза ПАҚ гелінің ісінгіштігі жоғары көрсеткіштерді көрсеткенімен, БС-ПАҚ негізіндегі гелдермен салыстырғанда олардың сорбциялық қабілеттілігі біршама төмен. Бұл композициялық гелдің құрамындағы бентонит сазының атқаратын рөлінің жоғары екендігін көрсетеді. Яғни, БС-ның құнды қасиеттерін біле отырып, композициялық гелдің сорбциялық қабілеттілігін арттыратын осы бентонит сазы деп кесіп айтсақ болады. Мысалы, таза ПАҚ гелі және БС-ПАҚ Г 1 тәуліктегі ісінгіштігі шамамен 150 г/г және 80 г/г көрсетсе, сорбциялық қасиетте олар $\approx 38\%$ және $\approx 65\%$ көрсетті.

Композициялық гелдердің сорбциялау қабілеттілігінің әр түрлі ортада өзгеру заңдылықтарын зерттелінді. Оны композиттің және ЦПБ-нің қасиетіне байланысты қарастыруымыз керек. Енді, осы факторлардың әсеріне жеке-жеке тоқтала кетейік.

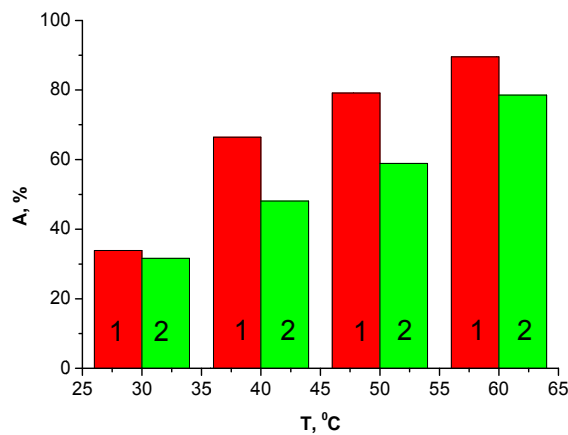
Полиқышқыл макромолекулаларының иондануы мен конформациялық күйі ортаның рН-ына тығыз байланысты болатыны мәлім [11-12]. Бейтарап және негіздік орталарда теріс зарядты ПКК

молекулалары жазық конформациялық күйде болады. Әлсіз қышқылдық ортада олардың жазылу дәрежесі төмендейді, ал күшті қышқылдық ортада қышқылдың диссоциациясы басылып, ПҚҚ молекулалары статистикалық шумақ күйіне енеді. Осы жағдайлардан ПҚҚ-ның және оның негізіндегі композиттердің ісіну, осыған байланысты сорбциялық қабілетіне ортаның рН-ы айтарлықтай әсер ететінін аңғаруға болады. Шынымен де, әртүрлі рН-та зерттелген сорбциялау нәтижелері бойынша (2-сурет) орта рН-ының жоғарылауы ББЗ сорбциясын айтарлықтай арттыратыны байқалады. Мысалы, рН 1-ден 11-ге дейін өзгергенде БС-ПАҚ композициялық гелдері үшін сорбция мөлшері 9 %-дан 82 % дейін жоғарылайды. Бұл нәтиже ісіну мәліметтерін талқылаған кездегі пайымдаулардың дұрыстығын дәлелдейді.



$\tau = 24 \text{ сәә; [ДАК]=0,5 \% ; БС-ПАҚ ин-лыг; ТА=0,5 \% (1); 1,5 \% (2)$

2-сурет - ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гелдердің сорбциясының рН-қа тәуелділігі



$\tau = 24 \text{ сәә; [ДАК]=0,5 \% ; БС-ПАҚ ин-лыг; ТА=0,5 \% (1); 1,5 \% (2)$

3-сурет - ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гелдердің сорбциясының температураға тәуелділігі

Полимер-саз негізіндегі композициялық гелдердің сорбциялық қасиетіне температураға әсері зерттелді, оның нәтижелерін 3-суретте көрсеттік. Бұл суретте келесідей заңдылықтарды байқауымызға болады: температура жоғарлаған сайын, сорбцияның пайыздық мөлшерінің жоғарлауы және композит құрамындағы тігуші агенттің мөлшері көбейген сайын сорбциялық қабілеті төмендейді. Бұл заңдылықтарды мына мысалдар дәлелдейді: 30°C қалыпты температура

болған жағдайда полимер-саз негізіндегі композициялық гельдердің сорбциялау шамасы БС-ПАҚ Г, ТА=0,5 моль % және ТА=1,5 моль % сәйкесінше 33,8 % және 31,6 % болса, ал температураны 60°C-ға дейін арттырған жағдайда аталған полимер-саз негізіндегі композициялық гельдердің сорбциялық қасиеті шамамен 89,5 % және 78,5 %-ға дейін артты.

Полимерлік гельдердің ісінуіне және жиырылуына жауапты қасиеттеріне температураның әсері екені белгілі [13-14]. Температура жоғарлаған сайын БС-ПАҚ желінің ісіну дәрежесі, соған сәйкес сорбциялық қабілеті біртіндеп өседі. Бұл құбылысты былайша түсіндіруге болады: температураның жоғарлауы Ван-дер-ваальс күштерін, сутектік байланыстарды әлсіретеді, гель ерітінді бөліну шекарасындағы қос электрлік қабатты кеңейтіп, ісіну қысымының электростатикалық құрамдасын арттырады. Осы келтірілген факторлардың себебінен желдің ісінуі артады, яғни сорбцияның көбеюі себебі де осыдан.

Қорытынды. Сонымен, бентонит сазы мен поликарбон қышқылы (акрил қышқылы) негізінде химиялық тігілген композициялық гелдер алынды. Композициялық гелдердің сорбент ретінде пайдаланылуының экономикалық тиімділігін қарастыру барысында олардың катиондық ББЗ иондарын сорбциялау қабілеті 50-80 % көрсеткішке тең болатындығы дәлелденді. Бұл қасиеттер композициялық гелдердің артықшылығын көрсетеді, осыған орай осы композициялық материалды сорбент ретінде экологиялық мақсатта ағын суларды тазартуда пайдаланудың болашағы зор деп пайымдауға болады.

REFERENCES

- [1] Shachneva E.Ju. Methods for determination of non-ionic surfactants [Metody opredeleniya neionogennyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv] Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie. - 2015. - № 6(90). - S. 18-23. (in Russian)
- [2] Volkova G.A., Smorotun N.Ju. Methods wastewater containing surfactants [Metody ochistki stochnyh vod, soderzhashih poverhnostno-aktivnye veshhestva] Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. - 2012. - № 2. - S. 38-41. (in Russian)
- [3] Altynova N.T., Kayralapova G.Zh. Surfactants based sorbents Bentonite clay and polyacrylic acid [Bentonit sazy polikarbon kyslykly negizindegi bettik aktivti zattardyn sorbentteri] Mezhdunarodnaya nauchnaya konf. «Farabi alemi». – Almaty, 2015. – S.163. (in Kazakh)
- [4] Glazunova I.V., Martynenko N.P. Kompleks sorbent for sewage treatment from petroleum products and heavy metals [Kompleksnyy sorbent dlya ochistki stokov ot nefteproduktov i tyazhelyh metallov] Agrohimicheskiy vестnik. – 2008. - №4. - S. 38-39. (in Russian)
- [5] Sarshesheva A.M., Kayralapova G.Zh., Zhymagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. Sorption surface-active substances and metal ions organo-mineral composite materials [Organo-mineraldy kompozitsiyalyk materialdarda bettik belsendi zattardy zhane metall iondaryn sorbcialau] Himicheskiy zhurnal Kazahstana, spec. Vypusk. – 2012. - №38. - S. 152-157. (in Kazakh)
- [6] Erlan D.E., Kayralapova G.Zh., Zhaksybaev Zh.S., Sarshesheva A.M. Bentonite clay and polycarboxylic acids chemically cross-linked gel based on the laws of interaction of surface-active substances [Bentonit sazy men polikarbon kyslykly negizindegi himiyalyk tigilgen gel'derdi bettik aktivti zattarmen qrekettesu zandylyktary] Mezhd. nauchnaya konf. studentov i molodyh uchenykh «Mir nauki». - Almaty, 2012. - S.54. (in Kazakh)
- [7] Dautbaeva L., Kayralapova G.Zh., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K. Cleaning the manufacturing wastewater composite sorbent based on BC-PAA [Bentonit sazy men poliakril kyslykly negizindegi kompozitsiyalyk sorbentpen ondiristik agyndy sulardy tazalau] Kazakstan gylmy. -№4. – 2014. –S.21-29. (in Kazakh).
- [8] Iminova R.S., Beysebekov M.M., Kayralapova G.Zh., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. Химически сшитые полиакрилат-глинистые композиты [Himicheski sshitые poliakrilat-glinistye kompozity] Tezisy dokladov XIX Mendeleevskogo sezda po obshhey i prikladnoy himii, Volgograd, 2011, s. 335. (in Russian)
- [9] Altynova N.T., Kayralapova G.Zh., Beysebekov M.K., Zhumagalieva Sh.N., Abilov Zh.A. Sorption industrial wastewater based on PAA-BC [Ondiristik agyndy sulardy BC-PAK negizindegi kompozitsiyamen sorbcialau] VII Mezhdunarodnyy Beremzhanovskiy sezd. – 2014. –S. 29-33. (in Kazakh)
- [10] ErzhanKyzy Zh., Aynashova Zh.Zh., Kayralapova G.Zh., Beysebekov M.K. Research abilities strongly crosslinked composite sorbents based on polyacrylamide bentonite clay [Poliakrilamid-bentonit sazy negizindegi zhii tigilgen kompozitsiyalyk sorbentterdin kasietterin zertteu] Mezhdunarodnaya nauchnaya konf. «Farabi alemi». -2015. –S.123. (in Kazakh)
- [11] Iminova R.S., Kayralapova G.Zh., Beysebekov M.M., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. The polymer-clay composite materials and their application prospects [Polimer-glinistye kompozitsionnye materialy i perspektivy ih primeneniya] (Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Kolloidy i poverhnosti-2015" 3-5 iyun') - 2015 -S. 51-59. (in Russian)
- [12] Dautbaeva L.M., Kayralapova G.Zh., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K. Cleaning of industrial wastewater composite sorbents based on bentonite clay and polyacrylic acid [Bentonit sazy zhane poliakril kyslykly negizindegi kompozitsiyalyk sorbentpen ondiristik agyndy sulardy tazalau] Kazakstan gylmy, -№3. -2014, -S. 21-29. (in Kazakh)
- [13] Esengulova A.A., Esengeldi A.M., ErzhanKyzy Zh. Synthesis and research of physical - chemical abilities cryogel based on polyacrylic acid and bentonite clay [Poliakril kyslykly – bentonit sazy negizindegi kriogel'der sintezi zhane olardyn

fizika-himiyalyk kasietterin zertteu] «Zhastar, gylym zhane innovaciya» atty Halykaralyk gylymi-praktikalyk konferenciya. Aktobe, 2016. – S. 117-120. (in Kazakh)

[14] Esengulova A.A., Esengeldi A.M., Erzhanzy Zh. Polymer clay composite sorbents [Polimer glinistye kompozicionnye sorbenty] Mezhdunarodnaya nauchnaya studencheskaya konferenciya. – Novosibirsk, 2016. – S. 152. (in Russian)

**Н.Т. Алтынова, Ж.К. Утемуратова, Р.С. Иминова,
Г.Ж. Кайралапова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков**

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКРИЛАТ-ГЛИНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ

В данной статье рассмотрена возможность использования полимер-глинистых композиционных материалов в качестве сорбентов для очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ). Синтезированные методом интеркалирования посредством трехмерной радикальной полимеризации, композиционные гели на основе бентонитовой глины Маньракского месторождения Восточно-Казахстанской области и полиакриловой кислоты (БГ-ПАК) разной сшитости, имеют улучшенные прочностные, набухающие и сорбционно-десорбционные характеристики. Поэтому они представляют большой интерес с точки зрения использования их как сорбентных материалов в отношении ПАВ, вследствие чего проведен ряд исследований сорбционно-десорбционных показателей БГ-ПАК в отношении катионного ПАВ на примере цетилпиридиний бромида (ЦПБ). Исследована кинетика зависимости сорбции композитных гелей в растворе ЦПБ при изменении внешних условий среды – влияние температуры и pH. На основе исследования сорбционной способности акрилат-глинистых композиционных сорбентов установлено, что увеличение сшивающего агента в составе композита и изменение внешних факторов способствует существенному изменению свойств сорбента. Исследования показывают, что увеличение температуры и pH-среды приводит к значительному увеличению сорбционной способности гелей, тогда как учащение сшивки композиционного геля приводит к уменьшению сорбционных показателей. Установлено, что оптимальными условиями максимального сорбирования композитом БГ-ПАК молекул катионного ЦПБ (до 80-90 %) являются степень сшивки композита равной 0,5 % (МБАА), температура среды - 60 и pH-среда - щелочная.

Ключевые слова: полимер-глинистые композиты, акриловая кислота, бентонитовая глина, сорбент, ПАВ.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 33 – 40

UDC 544.33; 544.34

**Zh.S. Akhmetkarimova¹, Z.M. Muldakhmetov¹, M.G. Meyramov¹,
A.T. Ordabaeva¹, Zh.H. Muldakhmetov¹, M.I. Baikenov², A.M. Dyusekenov²**

¹Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda;

²Academician E.A.Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: zhanarnf@mail.ru, myrzabek_b@mail.ru

HYDROGENATION IN THE PRESENCE OF ANTHRACENE COMPOSITE CATALYSTS

Abstract. Due to rising oil prices the fuel and chemical products from coal and the appointment of heavy oils get practical value, it can be considered as one of the promising areas in the energy and petrochemical industry of the near future. Production of liquid fuel from solid fuels is reduced to molecular degradation of the feedstock, increasing the relative content of hydrogen, removal of oxygen, nitrogen, sulfur and mineral ash. The hydrocarbon feedstock consists of condensed aromatic hydrocarbons and other high-molecular compounds are a complex mixture of organic and mineral substances. In such systems it is quite difficult to describe the mechanism of the process of the activity and selectivity of selected catalysts. Model compounds (anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and others.) facilitate the process of learning, depending on the reactivity of the chemical structure of substances as the organic fragments may represent a primary weight of coal tar and its fractions. The results of the hydrogenation model mixture (anthracene-benzothiophene), and the calculations of kinetic and thermodynamic parameters of the process were given. The results of the hydrogenation of the model anthracene compound are presented in this work. Thus, this article shows the process of hydrogenation of polyaromatic compounds, anthracene, in the presence of the synthesized composite catalysts based on Group VIII elements. In the process of hydrogenation of linear polyaromatic compound, anthracene, in the presence of a zeolite carrier, impregnated with finely divided iron and cobalt-containing additives, it can be stated that the synthesized cobalt-based catalyst shows high activity in hydrogenation processes, hydrodestruction of object of study.

Key words: hydrogenation, anthracene, composite catalysts, cobalt, iron

УДК 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкаримова¹, З.М. Мулдахметов¹, М.Г. Мейрамов¹,
А.Т. Ордабаева¹, Ж.Х. Мулдахметов¹, М.И. Байкенов², А.М. Дюсеменов²**

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганды, Казахстан;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г. Караганды, Казахстан

ГИДРИРОВАНИЕ АНТРАЦЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация. В связи с неуклонным ростом цен на нефть практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелых нефтей, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Углеводородное сырье состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, является сложной смесью органических и

минеральных веществ. В таких системах достаточно сложно описать механизм процесса активности и селективности выбранных катализаторов. Модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу первичной каменноугольной смолы и ее фракции. В работе представлены результаты гидрогенизации модельного соединения антрацен. Тем самым, в данной статье представлен процесс гидрирования полиароматического соединения, антрацена, в присутствии синтезированных композитных катализаторов на основе элементов VIII группы элементов. В процессе гидрирования линейного полиароматического соединения, антрацена, в присутствии цеолитного носителя, импрегнированных высокодисперсными железом- и кобальтсодержащими добавками, можно констатировать, что синтезированные катализаторы на основе кобальта проявляют высокую активность в процессах гидрирования, гидродеструкции объекта исследования.

Ключевые слова: гидрогенизация, антрацен, композитные катализаторы, кобальт, железо.

Химические процессы, в которых под давлением водорода осуществляются преобразования полиароматических углеводородов, составляющие фрагменты органической массы угля и тяжелых углеводородов, играют важнейшую роль не только в нефтехимической, углехимической промышленности, но по масштабам использования будут занимать одно из ведущих мест среди каталитических химических процессов. Все более очевидным становится тот факт, что особый интерес для решения ряда технических задач переработки топлива представляют полиароматические углеводороды.

Процесс гидрогенизации протекает при участии катализаторов, ускоряющих реакции гидрирования. Катализаторы гетерогенного гидрирования – обычно многокомпонентные каталитические системы на основе переходных металлов VIII группы (Fe, Ni, Co, Mo), а также их оксидов или сульфидов. Нанесенные оксидные катализаторы гидрирования, применяемые обычно для гидрирования в газовой фазе, получают осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей на пористый носитель или пропиткой последнего раствором соли активного компонента, затем следует сушка и восстановление.

Пористые катализаторы, применяемые обычно для гидрирования в жидкой фазе, готовят выщелачиванием сплавов, содержащих активный в реакции гидрирования металл, например, Ni, Co, Fe, и др [1].

Наибольшее распространение такие катализаторы гидрирования получили в нефтеперерабатывающей промышленности в процессах гидроочистки и гидрообессеривания нефтяных фракций и остатков, гидрокрекинга, каталитического риформинга.

Нанесение каталитически активного компонента тонким слоем, с максимально равномерным распределением его на поверхности, обеспечивает уменьшение расходов активных металлов, дает увеличение активной поверхности при невысоком содержании активного агента. Носитель, как правило, повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход. Это обеспечивает более эффективное взаимодействие реагентов с каталитически активным металлом. В качестве носителя применяли синтетически цеолит. Структурно цеолиты являются сложными кристаллическими неорганическими полимерами, элементарными строительными блоками в которых являются тетраэдры AlO_4 и SiO_4 (атомы Al и Si принято идентифицировать как T атомы), связанные с друг с другом общим ионом кислорода. Каждый тетраэдр AlO_4 несет отрицательный заряд, компенсируемый вне каркасными катионами. Важно отметить, что согласно Ловенштейну [2-5], смежное расположение тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолитов невозможно из-за электростатического отталкивания отрицательных зарядов этих тетраэдров. Поэтому отношение числа атомов кремния в каркасе цеолита к числу атомов алюминия не может быть меньше единицы. Бесконечно простирающийся трехмерный четырехсвязный каркас, образованный тетраэдрами AlO_4 и SiO_4 , формирует пористую структуру цеолита (рис.1).

В качестве подложки катализаторов использовался один из наиболее современных сверхвысококремнеземных синтетических цеолитов ZSM-5 с модулем Si/Al =50. По данным [6] цеолит ZSM-5 – $Na[AlSi_96-nO_{192}] \cdot 16H_2O$, ($n = 3 \div 5$), средний размер каналов $0.51 \times 0.56 - 0.51 \times 0.55$ (3D). Цеолит ZSM-5 (zeolite «Soconobil») не содержит больших полостей. Он представляет собой трехмерную пористую структуру, состоящую из прямых каналов и

связывающих их зигзагообразных каналов. Диаметр 10-членных колец, являющихся сечениями прямых каналов цеолита ZSM-5, составляет 0.55 нм.

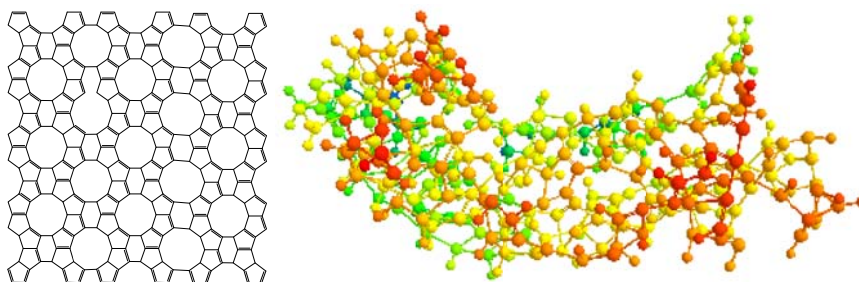


Рисунок 1 - Структура цеолита

Высокодисперсное распределение активных металлов может быть достигнуто импрегнированием носителя (синтетического цеолита ZSM-5) растворами их солей и комплексных соединений с последующим переводом в требуемую форму с использованием различных химических или физических воздействий.

Нанесение активных добавок проводили в два этапа:

1. Пропитывание носителя водорастворимыми солями с последующим удалением влаги;
2. Обработка полученного продукта в термических условиях.

В условиях термического воздействия происходит деструкция солей металлов, адсорбированных в порах носителя, за счет высокотемпературного воздействия. Образующиеся атомы и кластеры металлов модифицируют активные центры, находящиеся в определенных точках цеолита, происходит стабилизация в нано- и мезопорах носителя и их закрепление на поверхности носителя [7].

Для получения композитного железосодержащего катализатора сульфат железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) растворяли в дистиллированной воде и добавили к синтетическому цеолиту, перемешивали в течение 60 минут при комнатной температуре и упарили на роторном испарителе. Получили цеолит с нанесенным сульфидом железа. Модифицирование полученного образца проводили в условиях термической обработки (при температуре 750°C , длительность 30 минут) с целью перевода металлов в оксидную форму, в ходе которого происходит формирование каталитически активных центров, с образованием оксида железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$).

Аналогично был получен композитный катализатор на основе кобальта, импрегнированный на поверхность синтетического цеолита (CoO/ZSM).

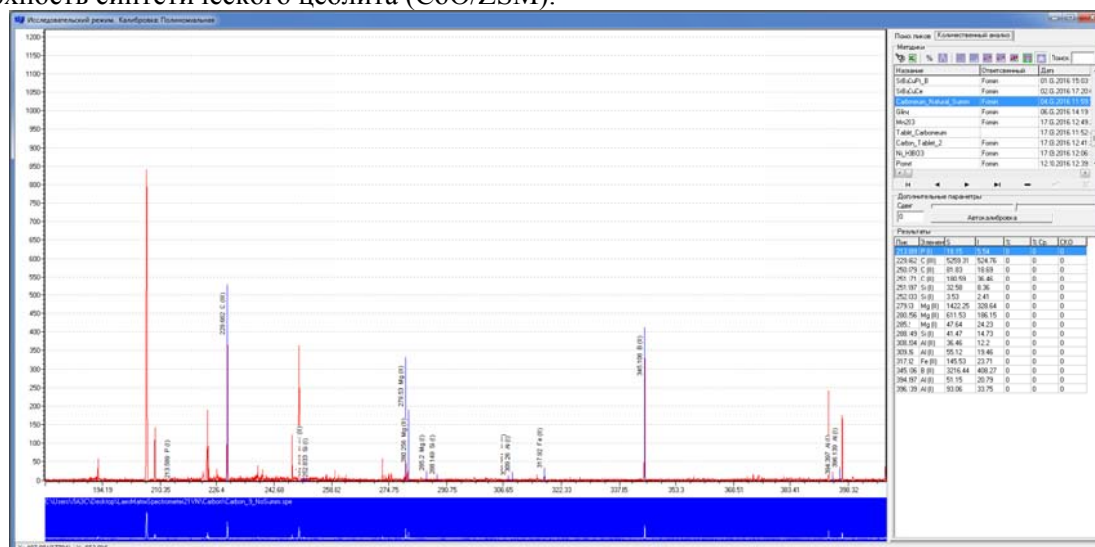


Рисунок 2 - Атомно-эмиссионный спектр катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$

Вполне закономерно предположить, что активность используемого катализатора в большей степени зависит от природы иммобилизации используемых соединений на активной поверхности носителя, а также структуры металлосодержащих центров. С целью определения структуры синтезированного катализатора проведен атомно-эмиссионный анализ на приборе - лазерный атомно-эмиссионный спектрометр Laes Matrix Spectrometer оптическая схема Пашена-Рунге с длиной оптического пути 250мм, с дифракционной решёткой 2400штр/мм и 5 ПЗС детекторами фирмы Toshiba, диапазон длин волн от 190 до 420нм.

Анализируя атомно-эмиссионный спектр катализатора Fe_2O_3/ZSM , следует, отметить наличие таких элементов, как алюминий, кремний, формирующих пористую структуру цеолита. Несмотря на незначительное количество нанесенного железа (>5%), спектр демонстрирует присутствие пика высотой 317,92 нм, площадью 145,53 нм, что подтверждает его наличие на носителе.

Таким образом, согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии, гематит нанесен на цеолит, представлен в виде катализатора Fe_2O_3/ZSM .

С целью изучения активности синтезированных композитных катализаторов, нанесенных на цеолит, проведено гидрирование полиароматического соединения. Реакции каталитического гидрирования полициклических углеводородов позволяют изучить механизмы процесса деструкции и гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья. Одной из наиболее удобных моделей, используемых при изучении данного процесса, является – антрацен. В сравнении с другими полиароматическими углеводородами (фенантрен, нафталин и др.), антрацен легче присоединяет водород, в более жестких условиях отдает его, являясь донором водорода в процессе ожижения тяжелого углеродного сырья [8-10].

Следовательно, полиядерные ароматические соединения можно разделить на два основных типа:

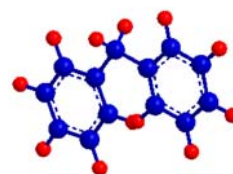
1. Соединения, в которых бензольные ядра изолированы и в определенной степени автономны:



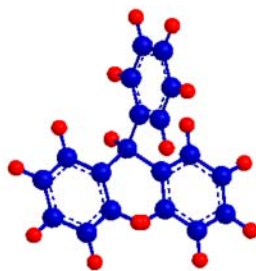
Бифенил



Флуарен

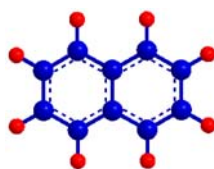


Дифенилметан

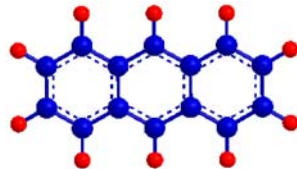


Трифенилметан

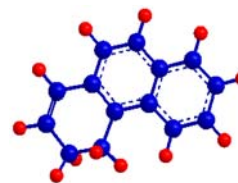
2. Соединения с конденсированными бензольными ядрами:



Нафталин



Антрацен



Фенантрен

Приведенные данные свидетельствуют о том, что поликонденсированные ароматические углеводороды обладают достаточно реакционноспособными связями, имеющими частично характер изолированной двойной связи.

Таким образом, объектом исследования выбран антрацен. Представляет собой сочетание трех шестичленных циклов. Изучение антрацена при помощи рентгеноструктурного анализа показывает, что все 14 атомов углерода молекулы антрацена лежат в одной плоскости [11-14]. Это кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячем бензоле, плохо растворимое в спирте и эфире и нерастворимое в воде.

Особенно подвижны в молекуле антрацена атомы водорода в положении 9 и 10, т.е. в среднем, так называемом мезо- положении. Подвижность атомов водорода в мезо- положении проявляется, в частности, в том, что при действии окислителей они окисляются гораздо легче других атомов с образованием антрахинона.

Анализ исследований [15-20], связанных с гидрогенизацией полиароматических углеводородов, приводит к выводу, что на скорость гидрирования полициклических углеводородов в условиях, не осложненных побочными реакциями полимеризации и расщепления, влияет, прежде всего, их строение. Для изучения активности железосодержащей каталитической добавки проведена оценка влияния катализатора на степень конверсии антрацена в процессе гидрогенизации.

Эксперименты гидрирования антрацена проводили в автоклаве высокого давления «CJF-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, герметизировали, продували водородом и закачивали водород до 4,0 МПа, нагревали до температуры 400°C при скорости нагрева 10°C в минуту. Продолжительность процесса составила 60 мин после достижения автоклавом рабочей температуры. После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры.

На рисунке 3 представлена хроматограмма продуктов гидрирования антрацена с использованием в качестве катализатора оксида железа, на цеолите.

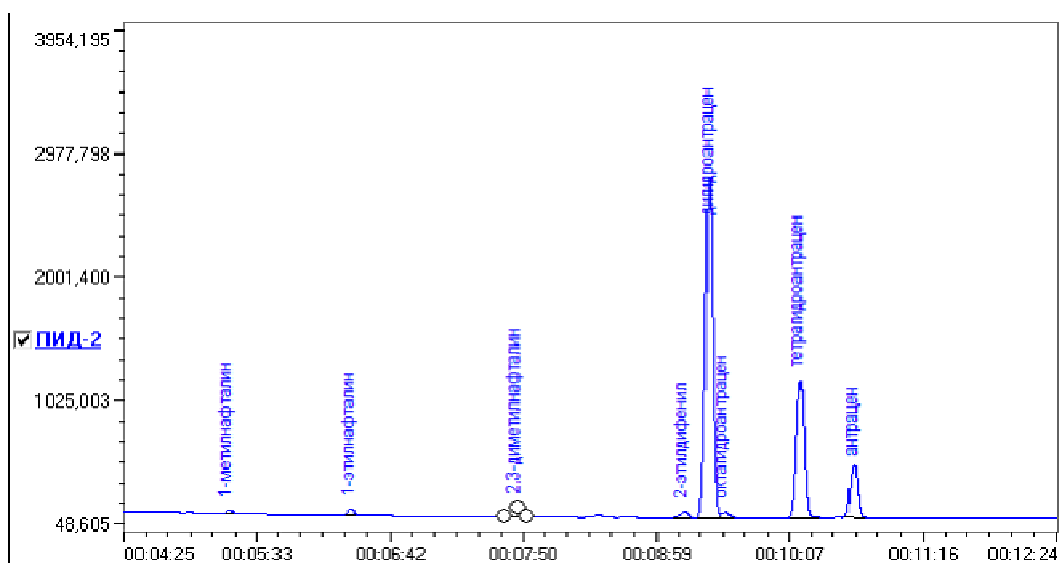


Рисунок 3 - Хроматограмма продуктов гидрирования антрацена в присутствии катализатора Fe₂O₃/ZSM

Таблица 1 – Компонентный состав гидрирования антрацена в присутствии катализатора Fe₂O₃/ ZSM

Компонент	Время, мин	Концентрация, %
1-метилнафталин	5,33	0,36
1-этилнафталин	6,37	0,95
2,3-диметилнафталин	7,80	2,21
2-этилдифенил	9,22	1,30
Дигидроантрацен	9,44	60,01
Октагидроантрацен	9,56	0,95
Тетрагидроантрацен	10,21	24,78
Антрацен	10,68	9,36

Анализируя хроматограмму, представленную на рисунке 3, установлено, что присутствуют пики производных нафталина (от 0,36 до 2,21%) и антрацена (0,95 до 60,01%). Также присутствует исходный антрацен в количестве 9,36%. Активность и селективность синтезированных композитных катализаторов оценивали по выходу продуктов гидрирования и гидрогенолиза (табл. 1).

Следовательно, приведенные данные каталитического гидрирования антрацена позволяют заключить, что в данном процессе происходит изменение направления реакции гидрирования и деструкции антрацена, связанных с разрушением ароматических структур, образованием гидроароматических углеводородов и выделением активных радикалов атомов водорода, которые повышают реакционную способность соединений. Однако, как было уже отмечено, присутствует исходное вещество – антрацен в количестве 9,36%. Продукты гидрирования определены в концентрации 85,74%, а продукты деструкции составили 4,82%. Также выявлено небольшая концентрация продуктов изомеризации, менее 1%.

В работе использовались методы ХМС и ГЖХ анализа газообразных и жидких продуктов реакции. ХМС исследование проводилось на приборе HP 5890/ 5972 MSD фирмы Аджилент (США), на капиллярной колонке DB-5ms 30mm x 0.250mm x 0.50µm, в интервале температур 60-300⁰С. Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98.

ГЖХ анализ газообразных продуктов проводился на хроматографе «Кристаллюкс 4000 М» (Россия) с детекторным модулем 2ДТП/ПИД, на колонке СаА 1- 3м, d-3мм для постоянных газов и на колонке Porapak R 1- 3м, d-3мм для углеводородных газов. ГЖХ анализ жидких составляющих проводился на хроматографе «Кристаллюкс 4000 М» с детектором ПИД на колонке DB-5ms 30mm x 0.250mm x 0.50µm. с программированием температуры термостата 120-280⁰С. Для ГЖХ был разработан метод анализа продуктов гидрирования антрацена. В методе использовалась база данных компонентного состава, созданная на основе результатов анализа стандартных образцов и ХМС анализа продуктов реакции.

Изменяя условия, можно регулировать ход процесса гидрогенизации с получением целевых продуктов.

В аналогичных условиях на модифицированном кобальтоксидном катализаторе на цеолитном носителе образуется больше продуктов гидрирования и меньше гидрогенолиза, чем на железooksидном катализаторе (рис. 4, табл. 2).

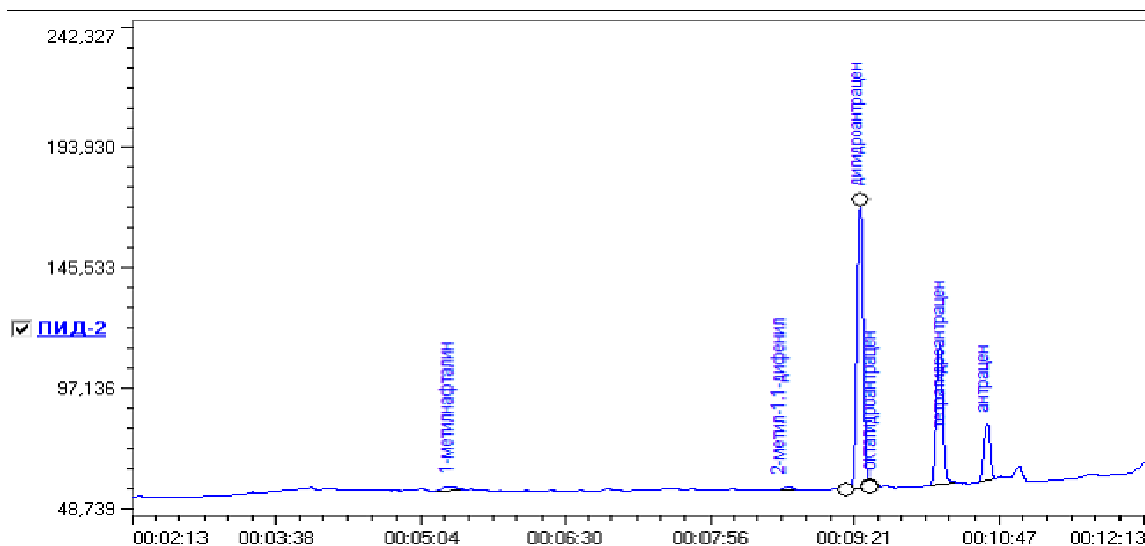


Рисунок 4 - Хроматограмма продуктов гидрирования антрацена в присутствии катализатора CoO/ZSM

На рисунке 4 представлен состав продуктов гидрирования антрацена. Присутствует значительное количество дигидроантрацена (57,10%), тетрагидроантрацена (29,03%). Производные деструкции присутствуют в количестве 2,41% в сумме. В таблице 2 представлен компонентный состав гидрирования антрацен.

Таблица 2 – Компонентный состав гидрирования антрацена в присутствии катализатора CoO/ZSM

Компонент	Время, мин	Концентрация, %
1-метилнафталин	5,38	1,36
2-метил-1,1-дифенил	8,65	1,05
Дигидроантрацен	9,43	57,10
Октагидроантрацен	9,57	0,46
Тетрагидроантрацен	10,21	29,03
Антрацен	10,67	11,01

В ходе исследования установлено, что в одинаковых условиях Fe_2O_3/ZSM и CoO/ZSM образуют состав продуктов реакции различный по соотношению компонентов. Так, при незначительной разнице в степени конверсии антрацена – 95,02% для Fe_2O_3/ZSM и 97,38% для CoO/ZSM , разница в содержании продуктов гидрогенолиза и гидрирования более заметна.

Таким образом, в ходе проведения сравнительного анализа представленных продуктов реакции полученных в процессе гидрирования линейного полиароматического соединения, антрацена, в присутствии цеолитного носителя, импрегнированных высокодисперсными железом- и кобальтсодержащими добавками, можно констатировать, что синтезированные катализатор на основе кобальта проявляет высокую активность в процессах гидрирования, гидродеструкции объекта исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахметкаримова Ж.С. // Химический журнал Казахстана. – 2014. – №4. – С.121-127.
- [2] Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. – 2015. – №3. С.80-87.
- [3] Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Ма Фэн Юнь. // Химия твердого топлива. – 2016. – №5. С.3– 8.
- [4] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. // Химия твердого топлива. – 2015. – №3. – С.22-28.
- [5] Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженова Р.А., Даутова З.С. // Известия НАН РК. – 2015. – №1. – С.116-124.
- [6] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., // Вестник КарГУ. - 2013.- №1(69). – С.44-48.
- [7] Малышев В.П., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. // КИМС. – 2011. - №1(274). – С.61-70
- [8] Ахметкаримова Ж.С. Теория и практика переработки тяжелого углеводородного сырья Центрального Казахстана. – Караганда: «Форма Плюс», 2016. – 365 с.
- [9] Гагарин С.Г., Кирилина Т.А., Кричко А.А. // Химия твердого топлива. – 1987. – №3. С.110-114.
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. // European Applied Sciences. – 2013. - №3. – P.71-73.
- [11] Малышев В.П. // КИМС. - 2009. - №4(265). –С.61-71.
- [12] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. // Доклады НАН РК. - 2014. - №1. - С.70-77.
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.K., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H. // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2016. №1. – P. 40– 44.
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. // Химический журнал Казахстана. – 2016. - №1. – С. 331-336.
- [15] Ахметкаримова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсекепов А.М., Богжанова Ж.К. // Известия НАН РК. – 2016. – №2 – С. 23– 29.
- [16] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – С.336.
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. // Fuel Process Technology. – 1982. – 4(2). – P.191.
- [18] Каримова Л., Каримов Р. Равновесно-кинетический анализ. – М.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014. – 65с.
- [19] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 315с.
- [20] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2014**, 4. 121-127 (in Russ).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meiramov M.G., and other. *Reports of NAS of RK*, **2015**, 3, 80-87 (in Russ).
- [3] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Feng-yun Ma // *Solid fuel chemistry*, **2016**, 5, P.277-281 (in Russ).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Solid Fuel Chemistry*, **2015**, 3, 22-28 (in Russ).
- [5] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Muldakhmetov M.Z., and other. *News of NAS of RK*, **2015**, 1, 116-124 (in Russ).
- [6] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin of the University*, **2013**, 1(69), 44-48 (in Russ).

- [7] Malyshev V.P., Karimov L.M., Zhumashev K.Zh. *CUMR*, **2011**, 1(274), 61-70 (in Russ).
- [8] Akhmetkarimova JS Theory and practice of processing heavy hydrocarbon feedstocks in Central Kazakhstan. - Karaganda: "Form Plus", 2016. - 365 p. (in Russ).
- [9] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. *Solid Fuel Chemistry*, **1987**, 3, 110-114 (in Russ).
- [10] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. *European Applied Sciences*, **2013**, 3, 71-73 (n Eng).
- [11] Malyshev V.P. *CUMR*, **2009**, 4(264), 61-71 (in Russ).
- [12] Akhmetkarimova Zh.S., Fengyun Ma, Baikenov M.I. *Reports of NAS of RK*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).
- [13] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., and other. *Bulletin of the University*, **2016**, 1(69), 40-44 (in Eng).
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2016**, 1. 331-336 (in Eng).
- [15] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I., and other. *News of NAS RK*, **2016**, 2, 23-29 (in Kaz).
- [16] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. *Chemistry and processing of coal*. M.: Chemistry, **1988**, 336p (in Russ).
- [17] Haley S.K., Bullin J.A., Anthony R.G. *Fuel Process Technology*, **1982**, 4(2), 191 (in Eng).
- [18] Karimova L., Karimov R. *Equilibrium-kinetic analysis*. M.: Lap Lambert Academic Publishing, **2014**, 65p (in Russ).
- [19] Tromberg A.G., Semchenko D.P. *Physical chemistry*. M.: Higher School, **1988**, 315p (in Russ).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. *Solid fuel chemistry*, **2005**, 42, 67-70 (in Russ).

ӘОЖ: 544.33; 544.34

**Ж.С. Ахметкәрімова¹, З.М. Молдахметов¹, М.Г. Мейрамов¹,
А.Т. Ордабаева¹, Ж.Х. Молдахметов¹, М.И. Байкенов², А.М. Дюсеменов²**

¹ҚР Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды қ., Қазақстан
²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

КОМПОЗИТТИ КАТАЛИЗАТОРЛАР ҚАТЫСЫНДА АНТРАЦЕННИҢ ГИДРЛЕУІ

Аннотация. Мұнай бағаларының үздіксіз жоғарлауы көмір мен ауыр мұнайдан отын және химиялық белгілеуіндегі өнімдерді алу тәжірибелі маңызды болады, бұл жақын болашақтағы энергетика мен мұнай химия өнеркәсіптеріндегі келешегі бар бағыттың бірі ретінде қарастырылады. Қатты жанатын қазбалардан сұйық отындарды алу бастапқы өнімнің молекулалардың бөлінуіне, сутегі көлемінің біршама жоғарлауына, оттегіні, азотты, күкіртті және күлді минералды заттарды кетіруге әсер етеді. Көмірсутекті шикізат органикалық және минералды заттардың қоспасы болып саналып, конденсирленген ароматикалық көмірсутектерінен және жоғары молекулалық қосылыстардан тұрады. Осындай жүйелерде алынған катализаторлардың белсенділік пен іріктелгіштік механизмдерін сипаттау айтарлықтай қиын. Үлгілі қосылыстар (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин және т.б.) заттың химиялық құрылымына реакциялық қабілеттілік тәуелділігінің зерттеуін жеңілдетеді, өйткені олар біріншілік тас көмір шайырының және оның фракцияларының органикалық массаларының үзіндісі ретінде қарастырылады. Мақалада үлгілі қосылыс ретінде антраценнің гидрогенизация нәтижелері көрсетілді. Осылайша, мақалада полиароматикалық қосылыстың, антраценнің, VII топ элементтерінің негізінде алынған композитті катализаторлар қатысында гидрлеу үрдісі көрсетілген. Линеарлы полиароматикалық қосылыстың, антраценнің, цеолит тасымалдағышы қатысында, жоғарыдисперсті темір және кобальт құрамды қосылыстармен импрегнирленген қоспалар қатысындағы гидрлеу үрдісі нәтижесінде келесі тұжырым жасауға болады, кобальт негізінде синтезделген катализатор зерттеу нысанының гидрлеу үрдісі кезінде жоғары белсенділігін көрсетеді.

Түйін сөздер: гидрогенизация, антрацен, композитные катализаторы, кобальт, железо.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 41 – 47

UDC 541.1.38

A.B. Bayeshov¹, S.S. Yegeubayeva¹, A.K. Bayeshova², M. Zh. Zhurinov¹¹«D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan;²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstanbayeshov@mail.ru, salamat.egeubaeva@mail.ru, azhar_b@bk.ru**DISSOLUTION OF BIPOLAR NICKEL ELECTRODE
IN SULFURIC ACID SOLUTION AT POLARIZATION WITH
INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT**

Abstract. The electrochemical dissolution of the bipolar and monopolar electrodes in nickel polarization with industrial alternating current in sulfuric acid solution has been researched for the first time. We plotted the cathode and the anode-cathode-anode cyclic potentiodynamic polarization curves. It was established that in the potential "negative" \div 160 "plus" 220 mV it is observed intense dissolution of nickel, then at the potentials of the "plus" 220 \div 460 mV passivated electrode comes, and the potential of the "plus" in 1250 mV reaction occurs yielding oxygen. The influence of the main electrochemical parameters: current density, concentration of acid, electrolysis time on the formation of nickel ions (II). When the current density at the monopolar and bipolar nickel electrode in the range of 50 - 300 mV current output value of dissolving each monopolar and bipolar nickel electrodes decreases from 100% to 20%. The effect of acid concentration in the range of 25-250 g/l on the current efficiency of nickel ions dissolving (II). When the concentration of sulfuric acid output current value nickel dissolution passes through a maximum. Performance of the nickel electrode dissolution process thus increases compared with the anode is about in 1.5 times.

Keywords: electrolysis, polarization, nickel, a bipolar electrode, sulfuric acid.

УДК 541.1.38

А.Б. Бешов¹, С.С. Егеубаева¹, А.К. Бешова², М.Ж. Журинов¹¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» Алматы, Казахстан;²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан**РАСТВОРЕНИЕ БИПОЛЯРНОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА
В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ
ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ**

Аннотация. Впервые исследовано электрохимическое растворение биполярного и монополярных никелевых электродов при поляризации промышленным переменным током в растворе серной кислоты. Снимались анодно-катодные и катодно-анодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые. Установлено, что в области потенциалов «минус» 160 \div «плюс» 220 мВ наблюдается интенсивное растворение никеля, далее при потенциалах «плюс» 220 \div 460 мВ происходит пассивация электрода, и при потенциале «плюс» 1250 мВ протекает реакция выделения кислорода. Изучено влияние основных электрохимических параметров: плотности тока, концентрации кислоты, продолжительности электролиза на процесс образования ионов никеля (II). При изменении плотности тока на монополярных и биполярном никелевом электроде в интервале 50 -300 А/м² величина выхода по току растворения каждого монополярного и биполярного никелевых электродов понижается от 100% до 20%. Рассмотрено влияние концентрации кислоты в интервале 25-250 г/л на выход по току растворения ионов никеля (II). При увеличении концен-

трации серной кислоты значение выхода по току растворения никеля проходит через максимум. Производительность процесса растворения никелевого электрода при этом увеличивается по сравнению с анодным примерно в 1,5 раза.

Ключевые слова: электролиз, поляризация, никель, биполярный электрод, серная кислота.

В настоящее время электрохимический синтез применяют в различных областях химической промышленности. Развитие метода электрохимического синтеза способствует повышению качества производимой продукции в разных отраслях народного хозяйства и техники.

Литературные данные последних лет свидетельствуют о том, что применение нестационарных токов в электрохимических процессах повышает эффективность и продуктивность процессов [1,2]. Например, исследование электрохимического поведения никеля при поляризации промышленным переменным током способствует разработке новых способов получения различных соединений данного металла с более высокими показателями.

Никель в виде порошка является одним из активных катализаторов. Его каталитическая активность зависит от дисперсности металлического порошка, чистоты и способа получения. Для приготовления катализатора из никеля применяют всего лишь 10% от всего количества добываемого в мире никеля, а 80% используют для получения различных сплавов. В последние годы никель в качестве катализатора используют и в электрохимических процессах [3-7]. Никель широко применяют при создании химической аппаратуры, в изготовлении щелочных аккумуляторов, в строительстве и в электротехнике [8].

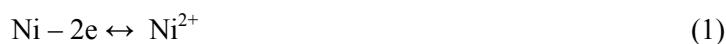
Электрохимическое растворение никеля при поляризации стационарными и нестационарными токами исследовано в ряде научных работ [9-15]. В то же время поведение никелевого электрода в растворах серной кислоты при поляризации анодным импульсным током представляет особый интерес. Исследование электродных процессов, протекающих при поляризации переменным током с применением конкретного вида нестационарного тока, обеспечивая тем самым высокую скорость некоторых электрохимических реакций, позволяет разработать способы синтеза ряда соединений металлов [16-21].

Целью данной работы является исследование электрохимического растворения монополярных и биполярного никелевых электродов в растворе серной кислоты при поляризации переменным током.

Исследования проводились на установке, представленной на рисунке 1, с применением двух монополярных и одного биполярного электродов в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током. Три никелевых электрода (площадь $11,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$) в электролизере установлены вертикально и параллельно друг другу. К источнику переменного тока присоединяются два крайних электрода, и они работают в качестве монополярных. Время каждого эксперимента составляет 0,5 ч., концентрация серной кислоты равна 50 г/л, температура электролита 20°C.

Исследовано влияние плотности тока, концентрации серной кислоты и продолжительности электролиза на выход по току образования ионов никеля (II) в растворе серной кислоты при поляризации никелевых электродов переменным током с частотой 50 Гц.

В анодном полупериоде переменного тока каждый никелевый электрод растворяется с образованием ионов никеля по реакции (1):

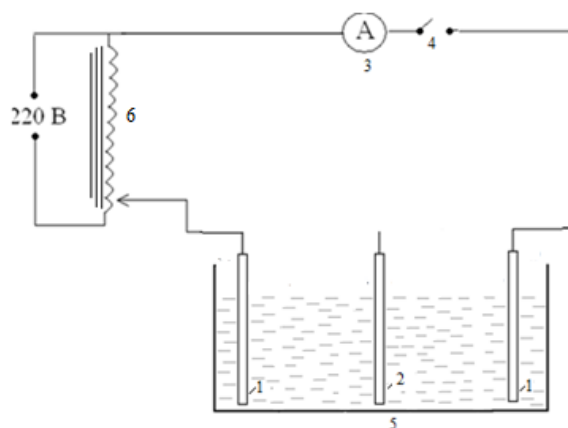


В катодном полупериоде переменного тока на поверхности никелевых электродов восстанавливаются ионы водорода:



С целью выяснения механизмов электрохимического поведения никелевых электродов в водных растворах были проведены исследования на потенциостате-гальваностате «IPC Pro MF» методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. В качестве рабочего электрода

использовали никелевую пластину диаметром 2 мм. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке относительно хлорсеребряного электрода ($E^0=+0,203$ В). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока.



1-монополярные никелевые электроды, 2 – биполярный никелевый электрод, 3 – амперметр, 4 - ключ, 5 – электролизер, 6-лабораторный трансформатор ЛАТР

Рисунок - 1 – Принципиальная схема установки для электрохимического растворения монополярно- и биполярно соединенных никелевых электродов при поляризации переменным током

Сняты анодно-катодные, катодно-анодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые в растворе серной кислоты.

Как видно из рисунка 2, при смещении потенциала в анодном направлении на циклической анодно-катодной поляризационной кривой можно наблюдать 4 части: I - область интенсивного растворения никеля: «минус» 160 ÷ «плюс» 220 мВ; II – пассивация электрода: + 220 ÷ +460 мВ; III – область транспассивного растворения: + 460 ÷ +1240 мВ; IV – выделение кислорода. При смещении потенциала в катодном направлении обратное восстановление никеля не наблюдается. Это явление связано с более низким перенапряжением выделения водорода на поверхности электрода.

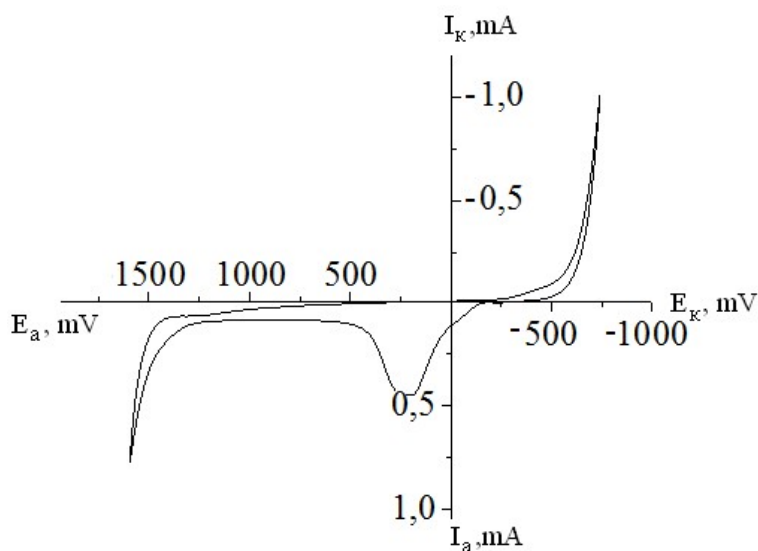


Рисунок -2 - Анодно - катодная циклическая поляризационная кривая никелевого электрода в сернокислом растворе: $H_2SO_4 - 0,25M$, $V = 100mB/c$, $t=25^0C$

На рисунке 3 показана циклическая катодно-анодная поляризационная кривая, на которой осуществляются явления, описанные выше.

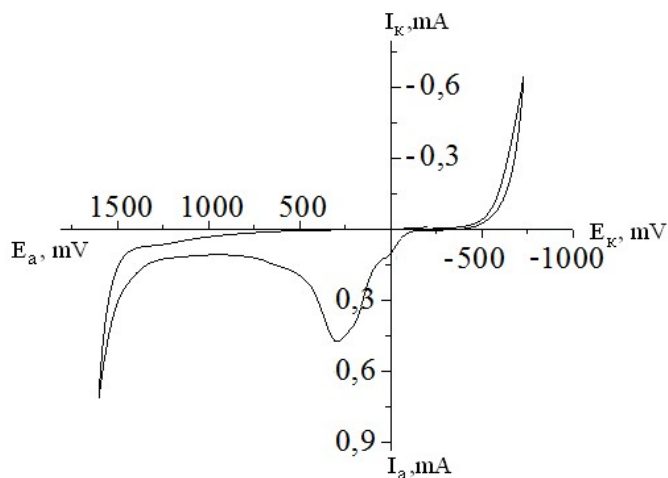
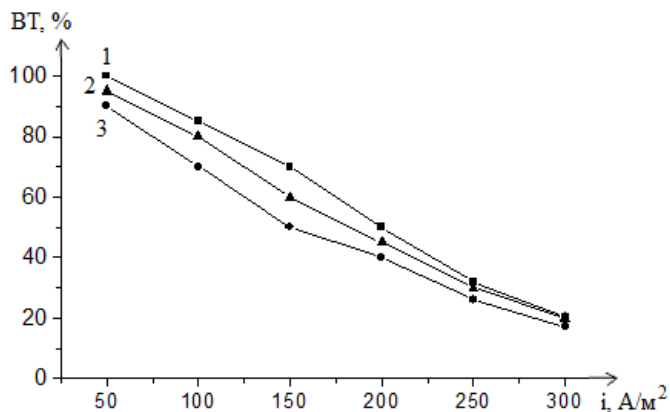


Рисунок -3 - Катодно - анодная циклическая поляризационная кривая никелевого электрода в сернокислом растворе: $H_2SO_4 = 0,25M$, $V=100mB/c$, $t=25^{\circ}C$.

Далее исследовано влияние плотности тока на электродах на выход по току образования ионов никеля (II) при поляризации переменным током.

На рисунке 4 представлены кривые зависимости выхода по току растворения никелевых электродов от плотности тока.

При повышении плотности тока на электродах в интервале $50-300 A/m^2$ наблюдается понижение значения выхода по току растворения двух монополярных электродов от 100 % до 20 %. В растворе серной кислоты при высоких плотностях тока поверхность никелевых электродов покрывается слоем $NiSO_4$ который пассивирует дальнейшее электрохимическое растворение никелевых электродов.



$H_2SO_4 = 50$ г/л, $\tau = 0,5$ ч., $t = 20^{\circ}C$

Рисунок – 4 - Влияние плотности тока на электродах на выход по току растворения моно – и биполярно соединенных никелевых электродов при поляризации переменным током

Исследовано влияние концентрации растворов серной кислоты на выход по току образования ионов никеля (II). Исследования проводились в интервале концентрации серной кислоты $25-250$ г/л (рисунок 5). При повышении концентрации серной кислоты величина выхода по току проходит через максимум. На каждом электроде при концентрации серной кислоты, равной 50 г/л величина выхода по току образования ионов никеля (II) достигает максимального значения (100 %)

(рисунок -5, 1 -кривая). Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты приводит к уменьшению выхода по току до 25 %. При повышенных концентрациях серной кислоты наряду с электрохимическим растворением протекает также и химическое растворение никелевых электродов. Отмечается, что в соответствии с повышением концентрации раствора серной кислоты в насыщенных растворах выход по току образования ионов никеля уменьшается.

Следует отметить, что до и после каждого электролиза взвешивали массу каждого электрода и рассчитывали выход по току в анодном полупериоде переменного тока. В результате исследования показано, что масса растворения биполярно соединенных электродов заметно меньше массы растворения монополярно соединенных электродов. То есть, это показывает, что выход по току растворения биполярного электрода меньше, чем величины выхода по току растворения каждого монополярного электрода (рисунок -5, 3-кривая).

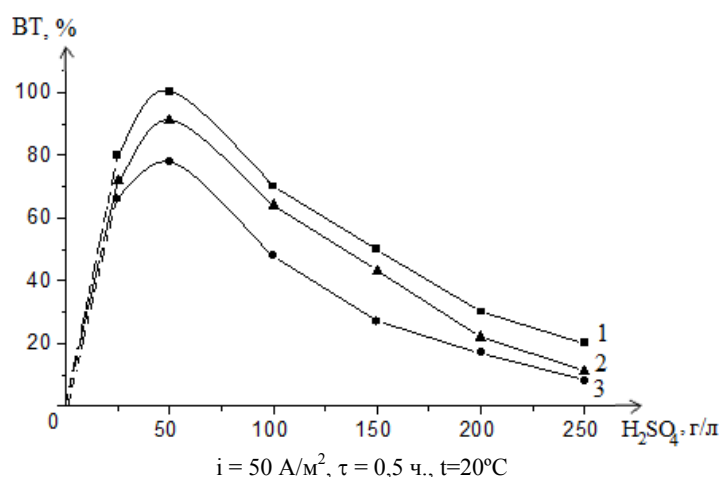


Рисунок – 5 - Влияние концентрации серной кислоты на выход по току растворения каждого моно – и биполярно соединенных никелевых электродов с образованием ионов никеля (II) при поляризации переменным током.

Также проведены эксперименты при изменении продолжительности электролиза на выход по току образования ионов никеля (II) в интервале 0,5 ч. -2,5 ч. При оптимальной концентрации серной кислоты 50 г/л, и плотности тока на электродах 50 A/m^2 наблюдается снижение выхода по току образования ионов никеля от каждого монополярного электрода от с 100 % до 16 % (рисунок 6, 1-кривая) при увеличении времени электролиза. Значительно уменьшается выход по току образования и для биполярного электрода от 80 % до 6 % (рисунок 6, 3 кривая).

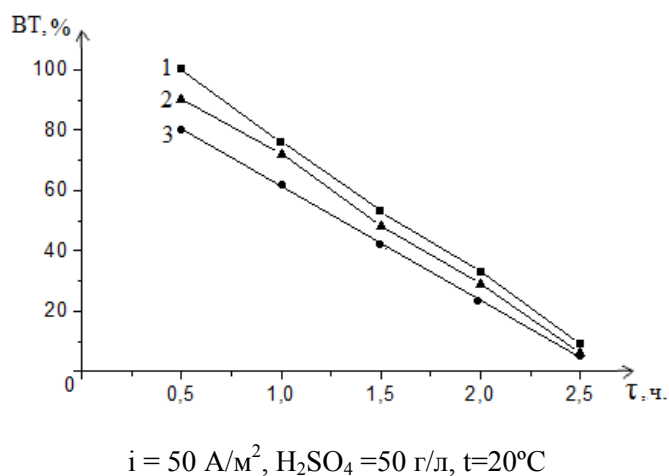


Рисунок – 6 - Влияние продолжительности электролиза на выход по току растворения моно – и биполярно соединенных никелевых электродов с образованием ионов никеля (II) при поляризации переменным током.

Таким образом установлено, что при поляризации переменным током биполярного никелевого электродов в растворе серной кислоты на выход по току образования ионов никеля (II) оказывают влияние плотность тока на электродах, концентрация серной кислоты, продолжительность электролиза. Наблюдается увеличение интенсивности растворения никелевых электродов по сравнению с анодным растворением в 1,5 раза. Установлено, что максимальная величина выхода по току образования ионов наблюдается при $i = 50 \text{ А/м}^2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ г/л}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК, серия химия и технологии. - 2011. - №2. - С.3-23.
- [2] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. Алма-Ата: Наука, 1990 - 108 с.
- [3] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. - Lambert: Academic Publishing, 2012. - 72 с.
- [4] Никифорова Е.Ю., Климник А.Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока // Вестник ТГТУ. - 2009. -Т15. - № 3. - С. 604-614.
- [5] Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. - Л. : Наука, 1974. - С.74.
- [6] A.S. Kadirbayeva, A. B. Baeshov. Laws of Dissolution of Copper Electrodes Polarized by the Alternating Current in Solution of Potassium Iodide // Acta Physica Polonica A. 2015. - V 128. - № 2-B. - P. 458-460.
- [7] A. B. Baeshov, A.S. Kadirbayeva, M. J. Jurinov. Dissolution of a copper electrode in sulfuric Acid at polarization by an industrial Alternating current. International Journal of Chemical Science. Int. J. Chem. Sci.: 12(3), 2014. - P. 1009-1014.
- [8] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // «Мұнай-газ индустриясының инновациялық даму мәселелері» атты VII Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының еңбектері, Алматы, 2015, -Б. 409-413.
- [9] Баешов А., Мырзабеков Б., Сарбаева Г.Т. Алюминий электродтарын нейтрал ортада бір және үш фазалы айнымалы токтармен поляризациялау арқылы алюминий гидроксидін алу. «Промышленность Казахстана» журналы, Алматы, №4, 2010, Б. 85-87.
- [10] Сарбаева М.Т., Баешов А.Б., Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $\text{Al}(\text{OH})_3$ түзе еруі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары». Алматы. 2013. -Б.134-140.
- [11] Баешов А. Б. Сарбаева М. Т. Сарбаева Г. Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда. 2013. - Б. 176.
- [12] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н., Мыршылова А.С. Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №2. - Б. 5-10.
- [13] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ташенов А.Е., Минтаева Г.А. Айнымалы токпен поляризациялау арқылы синтезделген темір, алюминий және темір-алюминий аралас коагулянттарының коагуляциялық қабілетін зерттеу // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2016, №3. - Б. 34-40.
- [14] Баешов А.Б. Экология және су проблемалары. - Дәнекер. 2003. - 270 б.
- [15] И.Л. Кнунянс. М. Алюминий. Краткая химическая энциклопедия / Изд-во Советская энциклопедия, 1961.Т.1 - С.147-159.
- [16] Кульский Л.А. Указания по применению смешанного алюможелезного коагулянта для обесцвечивания и осветления воды.- Изд-во Акад. Архитектуры УССР, 1985. - 106 с.
- [17] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. - 4-е изд.,испр. - М.: Высш. шк., Изд-во Центр Академия, 2001. - 743 с.
- [18] Запольский А.К., Баран А. А.Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987, -79. с.
- [19] Баешов А.Б., Сапиева М.М., Вигдорович В.И., Ізтілеуов Ғ.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титанның құрамында фторид иондары бар фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2014, №1 (403). - Б. 7-10.
- [20] Баешов А.Б., Абдувалиева У.А. О влиянии различных параметров на электрохимическое поведение вольфрама в нейтральных средах при наложении промышленного переменного тока //Известия научно-техническое общество «КАХАК», 2009, № 2(24). - С. 24-27.
- [21] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Абдувалиева У.А., Баешова А.К., Конурбаев А.Е., Журинов М.Ж. Анодное поведение вольфрама в серноокислом растворе // Вестник НАН РК, 2011, № 2. - С. 29-31.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B. *Izvestiya NAS RK*, 2011, 2, P. 3-23 (in Russ.).
- [2] Bayeshov A.B. *Alma-ata: Nauka*, 1990. - 108 p. (in Russ.).
- [3] Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods of preparation of inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, Germanija, 2012, - 7 p (in Eng.).
- [4] Nikifarova E.Y., Klimnik A.B. *Vestnik TGTU*. -2009. - Т. 15. - №3. - P. 604-614. (in Russ.).

- [5] Shulgin L.P. Elektrohimicheskie processi na peremennom toke. – L.: Nauka, 1974. – P. 74. (in Russ.).
- [6] Kadirbayeva A.S., Baeshov A. B.. *Acta Physica Polonica A*. 2015. - V 128. - № 2-B. - P. 458-460. (in Eng.).
- [7] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Jurinov M. J. *International Journal of Chemical Science. Int. J. Chem. Sci.*: 12(3), 2014. – P. 1009-1014. (in Eng.).
- [8] Baeshov A. B., Kadirbayeva A.S., Baeshova A.K. *Konferentsiya, Almaty*, 2015. – P. 409-413. (in Kazakh).
- [9] Baeshov A.B., Mirzabekov B., Sarbaeva G.T. *Promishlennost Kazahstana, Almaty*, №2 (59), 2010. –P. 85-87 (in Kazakh).
- [10] Sarbaeva M. T., Baeshov A. B., Sarbaeva G. T. *Halikaralik simpozium materialdari, Almaty*, 2013. –P. 134-140. (in Kazakh).
- [11] Baeshov A. B., Sarbaeva M. T., Sarbaeva G. T. *Materiali konferencii. Karaganda*, 2013. –P. 176. (in Russ.).
- [12] Konurbayev A.E., Baeshov A.B., Ibragimova G.N., Mirishova A.S. *RK NAN Habarlary*, 2016, №2. –P. 5-10. (in Kazakh).
- [13] Konurbayev A.E., Baeshov A.B., Tashenov A.E., Mintaeva G.A. *RK NAN Habarlary*, 2016, №3. –P. 34-40. (in Kazakh).
- [14] Baeshov A. B. *Ekologiya zhane su problemalari. - Daneker*. 2003. – 270 b. (in Kazakh).
- [15] Knunyans I.L., *Aluminiy. Izd-vo Sovetskaya inceklopedia*, 1961. T. 1. – P. 147-159. (in Russ.).
- [16] Kulskii L.A. *Ukazaniya po premeneniyu smeshannogo aluimozhelezogo koagulznta dlya obescvechivanie i osvetleniya vodi. – Izd-vo Akad. Arhitektury USSR*, 1985. – 16 p. (in Russ.).
- [17] Ahmetov N.S. *Obshaya i neorganicheskaya himiya: ucheb. dlya vuzov. – 4-oe izd., ispr. –M.: Vish. shk., Iz-vo Centre Akademii*. 2001. – 743 p. (in Russ.).
- [18] Baeshov A.B., Sapieva M.M., Vigdorovich V.I., Iztileuov G.M. *RK NAN Habarlary*, 2014, №1. –P. 7-10. (in Kazakh).
- [19] Zapolskii A.K., Baran A.A. *Koagulyanti I flokulyanti v processah ochistki void. L.: Himiya*, 1987, 79 p. (in Russ.).
- [20] Baeshov A.B., Abdualieva U. A. *Izvestiya Obshchestvo Kahak*, 2009, №2(24). –P. 24-27. (in Russ.).
- [21] Baeshov A.B., Ivanov N.S., Abdualieva U. A., Baeshova A.K., Konurbayev A.E., Jurinov M. J. *Vestnik NAN RK*. - 2011, № 2. – P. 29-31. (in Russ.).

ӘОЖ: 541.1.38

А.Б. Бешов¹, С.С. Егеубаева¹, А.Қ. Бешова², М.Ж. Журинов¹

¹Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

БИПОЛЯРЛЫ НИКЕЛЬ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАҒАНДА КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Аннотация. Биполярлы және монополярлы никель электродтарының айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі күкірт қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруі алғаш рет зерттелді. Анодты-катодты және катодты-анодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсірілді. «Минус» 160 ÷ «плюс» 220 мВ потенциалдар аймағында никельдің қарқынды еруі байқалады, «плюс» 220 ÷ 460 мВ потенциалдар мәндерінде электродтың пассивтену аймағы және «плюс» 1250 мВ потенциалында оттегінің бөлінуі тоғы полярограммада тіркеледі.

Никель (II) иондарының түзілуіне неізгі электрохимиялық параметрлердің: ток тығыздығының, электролиз ұзақтығы, күкірт қышқылының концентрациясының әсері зерттелді. Электродтардағы ток тығыздығын 50-300 А/м² аралығында арттыру барысында әрбір монополярлы және биполярлы никель электродтарының еруінің ток бойынша шығымының мәндері 100%-дан 20%-ға дейін төмендейтіндігі көрсетілді. Никель (II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациясының әсері 25-250 г/л аралығында қарастырылды. Күкірт қышқылының концентрациясының артуымен ток бойынша шығымның мәні максимум арқылы өтетіндігі анықталды. Биполярлы электрод қолданғанда никель электродының еру процесінің тиімділігі анодтық ерумен салыстырғанда шамамен 1,5 есе артатындығы белгілі болды.

Түйін сөздер: электролиз, поляризация, никель, биполярлы электрод, күкірт қышқылы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 48 – 53

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8

A.A. Gallamova¹, K.S. Rakhmetova², Z.T. Mataeva³

² JSC «D.V.Sokolski Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» Almaty, rahmetova_75@mail.ru;

³Kazakhstan Engineering Technological University, Almaty;

¹Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty,

DEVELOPMENT OF CATALYTIC SYSTEMS FOR PRODUCING DIMETHYL ETHER FROM NATURAL GAS

Abstract. In order to develop polyfunctional catalyst to dimethyl ether synthesis (DME) the nature of the active metals and modifier in the catalyst, the process parameters the behavior of the catalyst systems for the conversion of natural gas were investigated. Research of the production of methanol by direct partial oxidation of methane at the block of metal catalysts based on CuO was conducted. Secondary supports served chromium oxides, zinc, titanium, aluminum. The optimum ratio of CH₄: air = 5: 3. The most active catalyst in this reaction – ZnO – CuO, maximum methanol yield – 12.4%. The reaction of the dehydration of methanol to DME catalysts based on CuO, CoO, NiO supported on γ -Al₂O₃ was investigated. At T = 150–200°C, except for DME, methyl formate formed at higher temperatures, methane is also produced. The effect of feeding methanol in the mixture with air and argon to the output of DME at T = 150–350°C was studied. In argon reaction product was the only DME. Yield of DME in both environments at the most 250°C and makes up 28–42%, depending on the catalyst composition.

Keywords: dimethyl ether, methane, methanol, natural gas, catalysts, support

ӘОЖ: 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8

А.А. Галламова¹, К.С. Рахметова², З.Т. Матаева³

¹Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

² Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан;

³Қазақстан инженерлік технологиялық университеті, Алматы қ., Қазақстан

ДИМЕТИЛ ЭФИРИН ТАБИҒИ ГАЗДАН АЛУДЫҢ КАТАЛИЗДІК ЖҮЙЕСІН ЖАСАУ

Аннотация. Диметил эфирін алудың полифункционалды катализаторларын тағайындау мақсатында, табиғи газ конверсиясы кезіндегі катализдік жүйелерге катализатор құрамына енетін активті металл және модификаторлар табиғаттарының, процесті жүргізу параметрлерінің әсерлері зерттелді.

CuO катализаторында, блокты металлды катализаторларда метанның тікелей парциалды тотығуымен метанол алудың зерттеу жұмыстары жүргізілді. Екінші реттік тасымалдағыш ретінде хром, титан, цинк, алюминий оксидтері қолданылды. Ең қолайлы қатынас- CH₄: ауа = 5: 3 қатынасы. Бұл реакцияда ең активті катализатор – ZnO-CuO, ең үлкен метанол шығыны – 12,4 %. γ -Al₂O₃ енгізілген CuO, CoO, NiO катализаторларында метанолдың диметилэфиріне дегидрациялану реакциясы зерттелді. T= 150-200-та ДМЭ-мен қоса метилформиат, ал одан жоғары температурада сонымен қатар метан түзіледі.

T= 150-350 °C-та ДМЭ-нің шығымы ауа мен аргон қоспасына метанолды енгізу әсері зерттелді. Аргон ортасында реакция өнімі тек ДМЭ болды. Екі ортада да катализатор құрамына байланысты ең үлкен ДМЭ шығымы 250°C- та 28- 42 % құрады.

Түйін сөздер: диметил эфирі, метан, метанол, табиғи газ, катализатор, тасымалдағыш.

Кіріспе. Еліміздегі экологиялық ахуалдың жылдан жылға нашарлап кетуінің негізгі себебі – автокөлік сандарының үздіксіз өсуі болып отыр. Қазақстанда 30 млн. астам автокөліктер бар екен, олардың ішінде 5,5...6 млн. жүк көліктері мен автобустар еншісінде. Атмосфераны ластайтын техногенді заттардың ішінде автокөліктер үлесі орташа 43%, парник газдар -10%, өнеркәсіптік қалдықтар – 2% құрап отыр. Атмосфераның ластануы мәселесі әлеуметтік және саяси бояу алып отырғаны кездейсоқ жағдай емес. Орын алып отырған жағдай қандай да бір шара қолдануды талап етіп отыр.

Сондай шаралардың бірі - бұл мотор майларына балама экологиялық таза майлар қолдану. Оларды қолдану барысында қоршаған ортаға автокөліктердің кері әсері азаяды деп күтілуде. Ішкі жану қозғалтқыштарына арналған келешігі мол балама отындардың бірі диметил эфирі болып табылады. Қазіргі таңда бұл дәстүрлі дизель отынын толық алмастыра алатын жалғыз синтетикалық отын. Диметил эфиріне деген қызығушылықтың пайда болуын, соңғы жылдары отандық химиялық өнеркәсіпте диметил эфирін метаннан алудың жаңа технологияларының жасалуымен түсіндіруге болады.

Жасалған зерттеулер - дизельдер үшін мотор майы ретінде диметил эфирді пайдалану оптимистік болжаулар жасауға негіз бола алатынын дәлел. Диметил эфирдың басқа дизель және балама отындардан артықшылығы көп. Оның құндылықтары: жанған кезде күйе аз бөлінетіндігі, пайдаланылған газдарда айтарлықтай түтіннің болмауы, дизельден өздігінен тұтануы жоғары болуы (цетан саны ЦС = 55...60 салыстырғанда ЦС = 45...50 –дизель отыны үшін). ДМЭ қасиеттері және оның құрамында оттегі атомының болуы - отынның түтінсіз жануын, қозғалтқыштың суық күйінде іске қосылуын, шуыл деңгейінің төмендеуін қамтамасыз етеді.

Мотор отыны ретінде диметил эфирді, пропан-бутан, метанды пайдалану атмосфераға көміртегі оксидінің, көмірсутектердің және азот оксидінің шығуын басқа мотор майларымен салыстырғанда 30-70% төмендетеді.

Қазіргі таңда Швеция мен Дания елдерінің қоғамдық көліктері ДМЭ толығымен көшкен. Сонымен қатар Жапонияда да жүк таситын көліктер саласында осыған ұқсас іс-шаралар жүргізілуде [1].

ДМЭ алудың бірнеше әдістері белгілі. Мысалы, зертханаларда ДМЭ H_2SO_4 метанолға әрекеттестіру арқылы алады. Өнеркәсіпте ДМЭ 1-3 МПа қысым мен 800-900⁰С температурада синтез-газдан алынады, реакция нәтижесінде ДМЭ басқа метанол және метилформиат та алынады. Келешегі мол әдіс бұл ДМЭ метанолды дегидратациялау арқылы алу, Германия и Жапония елдерінді дәл осы жолмен алынады [1].

Қазақстанда, қазіргі таңда тек тұрмыстық отын ретінде қолданылып келе жатқан, табиғи газдың орасан зор қоры бар, оның негізгі көлемі шикізат ретінде тасымалданады.

Осыған орай, мұнайдан алынатын дизель отындарына бәсеке бола алатын, технологиялық жағынан қарапайым және үнемді, өз кезегінде әлемдік нарықтағы отын бағасын төмендетуге мүмкіндік беретін және атмосфераның экологиялық жағдайын жақсартатын - жаңа мотор отынын табиғи газдан алу үшін, тиімділігі жоғары катализдік жүйе жасау арқылы ғана қол жеткізуге болады. Сондықтан Қазақстанның табиғи шикізатынан ДМЭ синтездеудің технологиялары мен катализаторларын жасау үлкен ғылыми және практикалық қызығушылық туғызып отыр.

Тәжірибелік бөлім. Әдістемелер: Кинетикалық, газхроматографиялық. Метанолдың диметил эфиріне айналу процесі зертханалық ағынды қондырғыда зерттелді. Кристалл 2000 М және Chrom 3700 хроматографтарында метанол және оның айналу өнімдерінің хроматографиялық талдаулары анықталды.

Әдебиеттерде метанолды метаннан және метанқұрамдас газдардан алудың бірқатар әдістері бар [3-13]. Қазіргі кезде метанның метанолға тікелей тотығуының, синтез-газ алу сатысынсыз жүретін тиімді катализдік процестерін жасау мүмкіндіктері қарқынды зерттелуде.

Осыған орай метанолды диметил эфирге дегидратациялау процесіне әртүрлі катализдік жүйелер дайындалып, сынақтан өткізілді, процесс атмосфералық қысымда зерттелді.

Нәтижелер және оны талқылау. Блокты металды катализаторларда метанның тікелей парциалды тотығуымен метанол алудың зерттеу жұмыстары жүргізілді. Екінші реттік тасымалдағыш ретінде хром, титан, цинк, алюминий оксидтері қолданылды, олар блоктың металды қаркасына нитратты тұздарынан алынып енгізілді. Катализаторлардың активті компоненттері

ретінде 5% шамасында мыс оксиді екінші реттік тасымалдағыштарға отырғызылды. Метан:ауа қатынасы 6:3 -тен 3:3 дейін өзгертілді. Газ ағынының көлемдік жылдамдығы 2000 сағ¹ құрайды. Металды блокты катализатордың көлемі - 2 мл. Метанды метанолға дейін тотықтыруды зерттеу барысындағы катализаторлар құрамының метанол шығымына әсері 2 кестеде көрсетілгендей.

Кесте 1- ДМЭ және басқа да көмірсутекті отындардың физикалық қасиеттері [2]

Көрсеткіштер	ДМЭ	Метан	Пропан	Метанол	Дизель отыны
Химиялық формуласы	CH ₃ OCH ₃	CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₃ OH	-
Қайнау температурасы, °C	-25,1	-161,5	-42,0	64,6	180-370
Тығыздық, 20 °C-тағы, г/см ³	0,67	0,42	0,49	0,79	0,84
Қаныққан булардың қысымы, 25 °C-тағы, МПа	0,61	24,6	0,93	-	-
Кинематикалық тұтқырлық 20°C-тағы, мм ² /с	0,15	-	0,17	-	3-5
Тұтану температурасы, °C	235	650	504	470	250
Жарылыс беру шегі, %	3,4-17	5-15	2,1-9,4	5,5-26	0,6-7,5
Цетан саны	55-60	0	5	5	40-55
Төменгі жану жылуы, кДж/кг	28 900	50 300	46 500	21 000	42 500

Кесте 2- Метанды парциалды тотықтыру процесіндегі катализаторлар құрамының метанол шығымына әсері

Катализатор	Метанол шығымы, %			
	400 ⁰ C	450 ⁰ C	550 ⁰ C	600 ⁰ C
Al ₂ O ₃ -CuO	1,27	1,9	4,3	5,7
Cr ₂ O ₃ - CuO	1,11	1,55	4,6	6,0
TiO ₂ -CuO	1,19	1,66	8,6	12,3
ZnO-CuO	1,28	2,0	7,8	12,4

Бұл зерттеуде ең активті катализатор – ZnO-CuO, ең үлкен метанол шығымы – 12,4 %, 600 °C температурада болды, сонымен қатар реактордан шыққан зат құрамында формальдегид, СО және су анықталды.

Метанолдың диметил эфирге дегидратациялану процесінде қолданылған блокты металды тасымалдағыштардағы әртүрлі катализдік жүйелерге зерттеулер жүргізілді.

Метанолды диметил эфирге дегидратациялау процесіне арналған блокты металды тасымалдағыштардағы әртүрлі катализдік жүйелер дайындалып, сынақтан өткізілді. Катализаторлардың активті компоненттері ретінде 1-5% (салмақ) γ-Al₂O₃ отырғызылған мыс, никель және кобальт оксидтері қолданылды. Метанолдың диметил эфирге айналуы ағынды қондырғыда атмосфералық қысымда жүргізілді. 3 кестеде метанолдың диметил эфирге айналуы конверсиясы дәрежесінің температураға әсері көрсетілген.

3 кесте Әртүрлі температуралардағы метанол конверсиясы

Катализатор	ДМЭ шығымы %, (температура, °C)				
	150	175	200	225	250
Al ₂ O ₃ -CoO	5,0	9,0	16,0	18,0	18,0
Al ₂ O ₃ -CuO	8,0	12,7	17,5	18,1	18,0
Al ₂ O ₃ -NiO	12,0	14,0	18,0	18,1	18,1

Берілген салыстырмалы төмен температураларда (150-200 °C) ДМЭ ден басқа метилформиат, ал одан да жоғары температураларда реакция өнімдерінде метан пайда болады.

Метанол дегидратациясы мен метанның парциалды тотығуы процестерінің айырмашылығын анықтау мақсатында, әртүрлі температурада метанолдың ауамен қоспада және аргонмен берілуінің ДМЭ шығымына әсері зерттелді (Кесте 4).

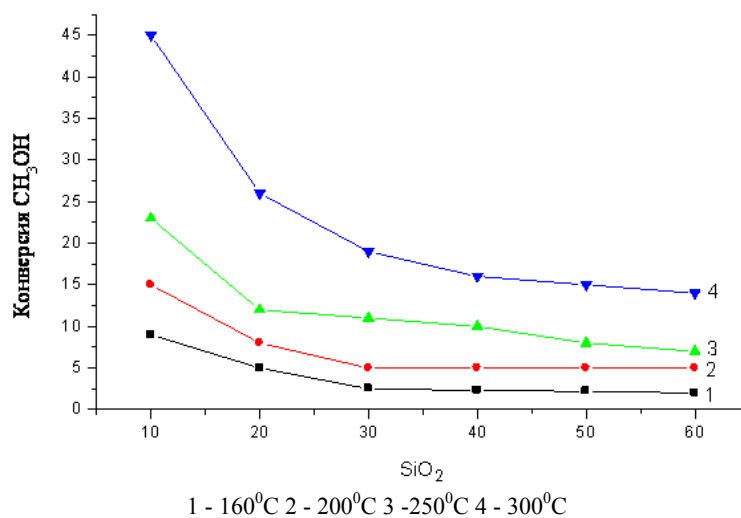
Аргонмен реакция жүргізген кезде көрсетілген температуралық интервалда метанолдың айналған жалғыз өнімі ДМЭ болды. Одан да жоғары температураларда (≥350⁰C) екіншілік өнімдер – олефиндер C₂-C₄ пайда бола бастады. Одан басқа 4 кестеден байқап отырғанымыздай аргонда да және оттегіде де метанол дегидратациясы бірдей температурада басталып отыр – 150⁰C.

Мөлшері 1,5-ден 40% дейін болатын аморфты кремний (полисорб МП) негізіндегі катализатор 140 -190⁰C диапазонда зерттелді.

Кесте 4 - Метанолдың ДМЭ айналуы

Катализатор құрамы, орта	ДМЭ шығымы % (температура, °C)				
	150	200	250	300	350
Al ₂ O ₃ -CoO (Ar)	6,0	11,0	28,0	26,0	20,0
Al ₂ O ₃ -CuO (Ar)	8,0	13,2	29,0	22,0	21,0
Al ₂ O ₃ -NiO (Ar)	16,0	26,0	32,0	24,0	18,0
Al ₂ O ₃ -CoO (O ₂)	7,2	10,8	30,0	20,0	15,0
Al ₂ O ₃ -CuO (O ₂)	8,4	17,0	33,0	21,0	18,0
Al ₂ O ₃ -NiO (O ₂)	19,0	24,0	42,0	36,0	30,0

Кремний мөлшерін көбейткен сайын метанолдың диметил эфирге айналуы төмендейтіні анықталды. Сурет 1.

Сурет 1 - Метанолдың ДМЭ айналуына катализатордағы SiO₂ концентрациясының әсері.

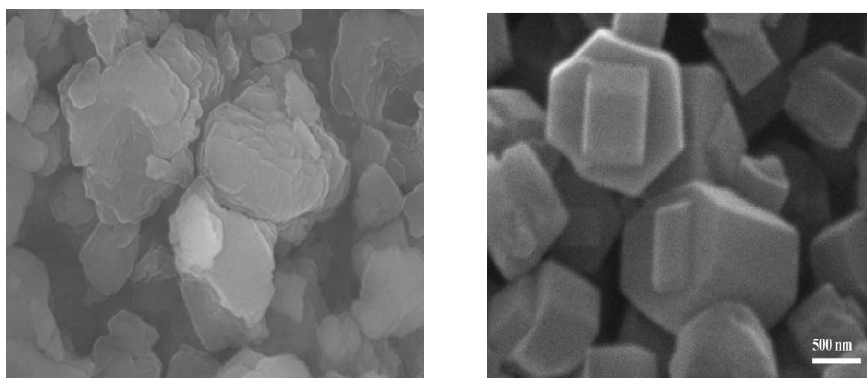
5 кестеде метанолдың ДМЭ айналу процесіндегі катализаторлардың тұрақтылығы уақытқа байланысты көрсетілген. Кестеден көріп отырғанымыздай ерекше тұрақты және активті катализатор 5 модульді цеолитті катализатор болып табылады. Оның активтілігі 65,2 % деңгейде 48 сағат бойы сақталды.

Кесте 5 - Метанолдың ДМЭ айналу процесіндегі катализаторлардың уақытқа байланысты тұрақтылығы

Катализатор	Температура °C	Уақыт (сағат)		
		1 - 2	20 - 24	47 - 48
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	205	65,6	59,5	54,9
SiO ₂ 1, 6 %/ Al ₂ O ₃	215	65,4	58,4	58,4
SiO ₂ 4, 5 %/ Al ₂ O ₃	221	68,3	64,1	64,5
SiO ₂ 22 %/ Al ₂ O ₃	225	64,8	58,0	55,0
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ NH ₄ ⁺	335	64,1	62,0	60,5
HZSM - 5	190	66	65,2	65,2

Дайындалған катализаторлар электронды микроскопия көмегімен зерттелді. Үлгілер экстракциялы репликалар, сонымен қатар микродифракциялар қолдана отырып әлсіз сәуле арқылы түсіру әдістерімен зерттелді. Соның ішінде активтілігі жоғары HZSM-5 үлгісі тасымалдағыштың беттік қабатында орналасқан, дисперстік бөлшектердің жиынтығы ретінде көрсетілген. Электронды микроскопияны қолдану катализатордың құрылымдық ерекшеліктерін анықтауға мүмкіндік берді.

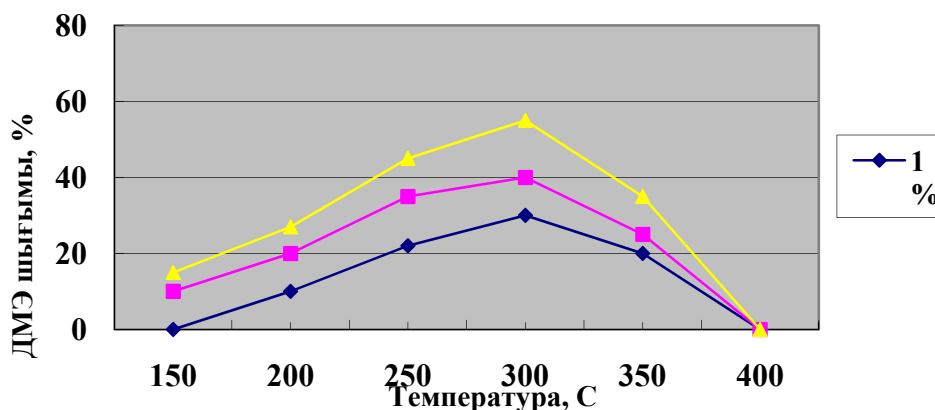
СЭМ түсірілімінде модификацияланбаған таза HZSM-5 цеолиті жақсы қоршалған кристалдармен (2 сурет, а) аз үлкейтілуде цеолиттің қабаттарының анық бейнеленгендігімен, 2 (б)-суретте көп үлкейтілуде кристалдар өлшемдері 420-740 нм. гексагональді пішінде көрсетілген.



а
б
Суреттің белгілеулері: а-үлкейту x 5000, б- үлкейту x 10000

Сурет 2 - СЭМ түсіріліміндегі HZSM-5 цеолиті

Катализатордың активті компоненттері концентрациясының ДМЭ шығымына әсері никель-оксидті катализаторда зерттелді. Мұнда никель оксидінің концентрациясы 3-5 % шамасы арасында өзгертілді (сурет 3).



Сурет 3 - ДМЭ шығымына NiO концентрациясының әсері.

Суреттен көріп отырғандай, құрамында ауыспалы металдары көп катализатордың дегидрациялау қабілеттіліктері жоғары.

Қорыта келе, CuO блокты металды катализаторында метанның тікелей парциалды тотығуымен метанол алуды зерттеуде екінші реттік тасымалдағыш ретінде хром, титан, цинк, алюминий оксидтері қолданылып, қолайлы CH_4 : ауа = 5: 3 қатынасында активтігі жоғары ZnO-CuO катализаторында метанолдың ең үлкен 12,4 %-дық шығымына қол жетті. Ал метанолдың диметилэфиріне $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ енгізілген CuO, CoO, NiO катализаторларында дегидрациялану реакциясында, ДМЭ-мен қоса метилформиат, ал одан жоғары температурада сонымен қатар метан түзілетіні анықталды. Метанол дегидратациясы мен метанның парциалды тотығуы процестерінің айырмашылығын анықтау мақсатында, метанолдың ауамен және аргонмен берілуінің ДМЭ шығымына әсері зерттеліп, мұнда аргон ортасында реакция өнімі тек ДМЭ болды. Екі ортада да катализатор құрамына байланысты ең үлкен ДМЭ шығымы 250⁰С- та 28- 42 % құрады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Тер-Мкртчян Г.Г., Лукшо В.А.. Новый этап – диметилвый эфир. Отечественные разработки нового двигателя далеко опережают исследования США и Японии // Независимая газета.-М., 2007.- 10 апреля.-С.4.
- [2] Справочник нефтехимика / Под ред.С.К.Огородникова.-Т.2.-Л.,1978.-С.249-251.
- [3] Васильев В. Диметилвый эфир. Надежды конструкторов, водителей и экологов // Основные средства.-2007.- №1.-С.18-20.
- [4] Розовский А.Я. Проблемы переработки природного (попутного) газа в моторные топлива // Катализ в промышленности.-2001.-№1.-С.23-31.

- [5] Розовский А.Я. Новое топливо из природного газа // Интернет-журнал «Путь в науку». -2005. -№1.
 [6] Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал. -2003. -№47. - С.53-61.
 [7] Патент РФ №2218988. Комплексный способ производства диметилового эфира из углеводородных газов // Розовский А.Я., Лин Г.И., Котельников В.Н., Майдуров Н.П., Петров В.Н., Бранд Б.Б., Махлин В.А., опубл.20.12.2003.
 [8] Розовский А.Я., Лин Г.И. Проблемы получения моторных топлив из альтернативного сырья // Изв.РАН, сер.хим.-2004.-№11.-С.2352-2363.
 [9] Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.
 [10] Danilov A.M., Emelyanov V.E., High-octane gasoline: how to do? <http://www.newchemistry.ru> 8
 [11] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003, 469p. 8
 [12] Karpov S.A., Features of oxygenates in gasoline, avtoref.diss...dokt.tekh.nauk, Ufa 2012, 46. 8
 [13] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, 2014,181-187. 8

REFERENCES

- [1] Ter-Mkrtichyan G.G., Luksho V.A., New stage - dimethyl ether. Domestic developments of new engine are far ahead of the US and Japan findings, *Nezavisimaya gazeta*, M., April 10, 2007. (In Russ.)
 [2], S.K.Ogorodnikov, *Petrochemicalis handbook -L.*, 2,1978, 249-251. (In Russ.).
 [3] Vasil'ev V. Dimethyl ether: Hope designers, drivers and ecologists, *Fixed assets*, 2007, 1, 18-20. (In Russ.).
 [4] Rozovskii A.Y. *J. Kamaliz v promishlennosty*, 2001, 1, 23-31. (In Russ.).
 [5] Rozovskii A.Y. *internet- journal «Put v nauku»*. 2005, 1. (In Russ.).
 [6] Rozovskii A.Y. *Rossiyskiy chimisheski journal* , 2003, 47, 53-61(In Russ.).
 [7] Patent Russian Federation №2218988. An integrated method for producing of dimethyl ether from the hydrocarbon gases, Rozovski A.Y, Lin G.I., Korelnikov V.N., Maidurov N.P., Petrov V.N., Brand B.B., Mahlin V.A., 20.12.2003(In Russ.).
 [8] Rozovskii A.Y, Lin G.I., *Izv.RAN, ser.him*, 2004, 11, 2352-2363. (In Russ.).
 [9] Karol' I.L., Kisselev A.A. Assessment of damage to "health" of the atmosphere, *Priroda*, 6, 2003, 18-21. (In Russ.).
 [10] Danilov A.M., Emelyanov V.E., High-octane gasoline: how to do? <http://www.newchemistry.ru> (In Russ.).
 [11] Tretyakov V. Ph., Burdeynaya T.N., Matyshak V.A., Glebov L.S. *Environmental catalysis: Achievements and Prospects, 17 Mendeleevskii congress on General and Applied Chemistry*, Kazan, September 21-26, 2003. Abstracts, Kazan. 2003, 469p. (In Russ.).
 [12] Karpov S.A., Features of oxygenates in gasoline, avtoref.diss...dokt.tekh.nauk, Ufa 2012, 46. (In Russ.).
 [13] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany, Preprints of the Conference, 2014,181-187. (In Eng.)

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8

А.А.Галламова¹, К.С.Рахметова², З.Т.Матаева³

¹ Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан;

²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан,
rahmetova_75@mail.ru;

³Казахстанский инженерно-технологический университет, Алматы, Казахстан,

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Аннотация. С целью разработки полифункциональных катализаторов синтеза диметилового эфира (ДМЭ) исследованы природы активных металлов и модификаторов в составе катализатора, параметров проведения процесса на поведение каталитических систем при конверсии природного газа. Проведены исследования по получению метанола прямым парциальным окислением метана на блочных металлических катализаторах на основе CuO. Вторичными носителями служили оксиды хрома, титана цинка, алюминия. Оптимальное соотношение CH₄:воздух = 5:3. Наиболее активный катализатор в этой реакции – ZnO – CuO, максимальный выход по метанолу – 12,4 %. Исследована реакция дегидратации метанола в ДМЭ на катализаторах на основе CuO, CoO, NiO, нанесенных на γ-Al₂O₃. При T=150-200°C, кроме ДМЭ, образуется метилформиат, при более высоких температурах также образуется метан. Исследовано влияние подачи метанола в смеси с воздухом и аргоном на выход ДМЭ при T= 150-350°C. В аргонной среде единственным продуктом реакции был ДМЭ. Выход ДМЭ в обеих средах наибольший при 250°C и составляет 28-42 %, в зависимости от состава катализатора.

Ключевые слова: Диметиловый эфир, метан, метанол, природный газ, катализатор, носитель.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 54 – 58

UDC 631.842.4

**Zh. G. Zhalgasbayeva, A. Zh. Suygenbayeva, A.A., S. T. Tleuova, A.A. Kadirbayeva,
D. A. Zhunisbekova, G. S. Kenzhibayeva, Sh.K. Shapalov, S.M. Serikbaev**

M. Auezov SKSU
janar_91_88.@mail.ru, +7-702-839-04-91

**RESEARCH OF PROCESS OF THE GRANULATED
WATERPROOF AMMONIAC SALTPETER OBTAINING
BY USE OF HYDROPHOBISATOR**

Annotation. Ammonium nitrate is used in agriculture not only as fertilizers, but also applied in mining places during the explosive works. Ammonium nitrate used as explosives shall be steady against moisture.

In case of industrial explosives and the prolonged fertilizers obtaining, nitrate of ammonium is crushed at the same time when hashing together with hydrophobisator - salts of stearin acid and compound of iron. As salts of stearin acid use sodium stearate, either ammonium stearate, or zinc stearate, or calcium stearate, or their mix. As compounds of iron (III) it was used ammonium sulfate, iron chloride, either iron sulfate, or iron oxide. In case of ammonium nitrate handling for receipt of a waterproof form, it was used mix, paraffin, alkylamine and bitumen, the called PAB-2. However at the same time it is impossible to reduce initial humidity of NH_4NO_3 , and also to completely dry up it

Keywords: ammonium nitrate, hydrophobisator, fertilizers, stearate, granules, water proofness.

ӘОЖ: 631.842.4

**Ж.Г. Жалгасбаева, А.Ж. Суйгенбаева, А.А. Қадірбаева, С.Т. Тлеуова,
Д.А. Жунисбекова, Г.С. Кенжибаева, Ш.К. Шапалов, С.М. Серикбаев**

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан

**ТҮЙІРШІКТЕЛГЕН СУҒА ТӨЗІМДІ АММИАК СЕЛИТРАСЫН
ГИДРОФОБИЗАТОРЛАРДЫ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ
АЛУ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Аммоний нитратын тыңайтқыш ретінде ауылшаруашылығында ғана емес, оны тау кен орындарында қопару жұмыстарында қолдануда. Жарылғыш заттар түрінде қолданылатын аммоний нитраты ылғалға төзімді болуы қажет.

Өнеркәсіптік жарылғыш заттар мен мерзімі ұзартылған тыңайтқыштар алу кезінде аммоний нитратын гидрофобизаторлармен бірге қолданады – стеарин қышқылының тұздары және темір қосылыстары мен бірге қосып ұсақтайды. Стеарин қышқылының тұздары есебінде натрий стеаратын немесе аммоний стеаратын, немесе мырыш, кальций стеаратын және олардың қоспасын пайдалануға болады. Темір қосылыстарының (III) ішінде темір-аммонийлі ашутастарын (квасцы), темір хлоридін, немесе темір сульфатын немесе темір оксидін (тотығын) пайдаланады. Аммоний нитратын өңдеу кезінде, суға төзімді түрін алу үшін парафин, алкиламин және битумнан тұратын ПБА-2 тұратын қоспаны пайдалануға болады. Бірақ, бұл кезде NH_4NO_3 -тің ылғалдылығын төмендету, сондай-ақ оны толық кептіру мүмкін болмайды.

Тірек сөздер: аммиак селитрасы, гидрофобизаторлар, тыңайтқыштар, стеарат, түйіршіктер, суға төзімділік.

Кіріспе. Минералды тұздар мен тыңайтқыштарды өңдеп алу химия өнеркәсібінің маңызды мәселелерінің бірі. Қазіргі таңда тыңайтқыштар өндірісінде үлкен мөлшерде пайдаланылатын жүз-мыңдаған тұз атаулары белгілі. Ерекше орынға нитрат тұздары ие, себебі олардың құрамында өсімдіктер үшін негізгі қоректік компонент болып табылатын азот бар. Осы қатардағы ерекше орынды құрамында екі азоты бар аммиакты тұздар алады, мысалы аммиак селитрасы. Аммоний нитратын алу үшін алдымен аммиак алу қажет, оны сутегі мен азоттан өндіру үлкен теріс энтальпиямен ($\Delta H = -91,96$ КДж) жүреді, ал жоғары температураларда $-112,86$ КДж құрайды [1-3].

Өнеркәсіптік жарылғыш заттар мен мерзімі ұзартылған тыңайтқыштар алу кезінде аммоний нитратын гидрофобизаторлармен бірге қолданады және оған қосымша стеарин қышқылының тұздарымен 0,1 масс.% кем емес мөлшерде және темір қосылыстарымен (III) темірге шаққанда 0,03 масс.% кем емес мөлшерде бірге қосып ұсақтайды. Стеарин қышқылының тұздары есебінде натрий стеаратын немесе аммоний стеаратын, немесе мырыш, кальций стеаратын және олардың қоспасын пайдаланады. Темір қосылыстарының (III) есебінде теміраммонийлі ашутастарын (квасцы), темір хлоридін, немесе темір сульфатын немесе темір оксидін (тотығын) пайдаланады. Аммоний нитратын өңдеу кезінде, суға төзімді түрін алу үшін 75% парафиннен, 20% алкиламиннен және №4 битумнан тұратын ПБА-2 аталатын қоспаны пайдаланатындығы белгілі [4]. Бірақ, бұл кезде NH_4NO_3 -тің ылғалдылығын төмендету, сондай-ақ оны толық кептіру мүмкін емес [5].

Тәжірибе жүргізу әдісі. Аналитикалық талдау келесі әдіспен жүргізілді:

- шикізат және негізгі заттардың құрамы химиялық талдау арқылы.

Нәтижелер және талқылау. Осыған байланысты біз суға төзімді аммоний нитратын алу үрдісіне зерттеу жүргіздік. Аммоний нитратын алу үшін үдістің бастапқы кезінде шоғыры 63-70% аммоний нитратының сілтішелерін буландырушы жабдықтарға жіберіп және вакуумде 96,5-97% шоғырға дейін буландырған соң, кристалдандырдық. Қосымша балқымаға гидрозатвормен үштік арқылы ерітінді, яғни шоғыры 120г/м жуық (темірге шаққанда) күкірт қышқылды темір тотығының және газ тәрізді аммиакты енгізеді. Ары қарай балқыманы суытады және суытылған барабанда жартылай кристалдандырады да, шнек-кристалдандырғышқа бағыттайды. Сол мезгілде шнекке ауамен шашырайтын май қышқылын немесе оның парафинмен қоспасын бүркіді. Температурасы 108°C шнектегі ыстық аммоний нитратын майлы қышқылмен араластырады шамалы кептіреді, суытады да, ары қарай таспамен қаптауға береді. Мұнан бөлек, металл тотығының гидратын алу үшін күкірт қышқылды темір тотығын және газ тәрізді аммиакты енгізу – өнімі аз нәтижелерге әкеп соғады, себебі күкірт қышқылды темір тотығы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ сулы ортада гидролизденеді. Бұл кезде әртүрлі гидроксидтер түзіледі.

Суға төзімді аммоний нитратын оны гидрофобты қоспамен өңдеп алуға болады. Онда аммоний нитратына, карбон қышқылы-стеариннен тұратын, құрамында 93% дейін стеарин қышқылы (қалғандары палмитин және олеин қышқылдары) бар өнімнің 0,2-0,4% мөлшерінде парафин қоспасымен өңдеу өнімді суға төзімді күйге алып келеді. Суға төзімді аммоний нитратын алу үшін газ тәрізді аммиакпен бейтараптандыру арқылы азот қышқылын жабдықтағы бейтараптану жылуын пайдаланып алуға болады. Осы кезде шоғыры 85-90% NH_4NO_3 аммоний нитратының ерітіндісі алынды, ол аммиакпен бейтараптандырылып болған соң буландыруға жіберіліп, шоғыры жоғары селитра балқымасы алынады. Балқыманы әрі қарай темірлендіреді, ол үшін құрамындағы темірі (Fe^{+3} шаққанда) 0,06-0,09% аралығында болатындай етіп күкірт қышқылды темір тотығымен газ тәрізді аммиакты енгізеді және балқыманың жалпы қышқылдығы 0,5 г/дм³ HNO_3 деңгейінде болады.

Бұл темір гидрототығы қабыршақтарының түзілуін болдырмайды және өнімді түйіршіктеуге мүмкіндік береді. Түйіршіктер қайнау қабатында 70°C температураға дейін суытылады және араластырғышқа бағытталады, онда гидрофобты қоспамен өңделеді, оның есебінде парафин қоспасындағы табиғи стеарин 1:1 қатынаста өнім массасынан 0,2-0,4% мөлшерде пайдаланылады. Қайнау қабатының екінші сатысында салқындатылғаннан кейін суға төзімді аммоний нитраты қаптауға түседі.

Аммоний нитратының суға төзімділігін сынауды гидродинамикалық аспапта МЕСТ 14839.13-69 бойынша жүргізіледі, соған сәйкес ол 24 см. су. бағ. төмен болмауы тиіс (кейбір жағдайларда 22 см. су. бағ.).

Жарылғыш заттар дайындау кезінде суға төзімді аммиак селитрасын алуға зерттеу жүргіздік, яғни минерал фазадан тұратын, минерал-органикалық эмульсия түйіршіктерін қолдандық. Оның құрамында темір-аммоний ашутастары бар және аммиак селитрасы, сонымен бірге үш валентті темір сульфатының ерітіндісі және натрий гидроксидінің ерітіндісі алынған органикалық фаза, сондай-ақ парафин мен табиғи стеарин бар. Алынған кептірілген өнімді ұсақтайды. Келесі сатыда түйіршікті аммиак селитрасын теміраммоний ашутастарының ерітіндісімен, үш валентті темір сульфатынан, аммиак селитрасынан және натрий гидроксидінен алынған, қышқылдық ортасы рН 1,5-тен 2,5-ке дейінгі ерітіндіні кептіріп, кейіннен түйіршіктердің құрамына парафин мен стеарині бар органикалық гидрофобизатор қосып өңдейді. Жүргізілген зерттеулердің негізінде суға төзімділік көрсеткіші жоғары 70-90 мм. су. бағ. суға төзімді аммиак селитрасы алынды.

Суға төзімді аммоний нитратын гидрофобизаторлар қосу арқылы өндеп алуда, гидрофобты қоспалар есебінде өнім массасынан 0,1% кем емес стеарин қышқылының тұздары және өнім массасынан 0,03 % кем емес (темірге шаққанда) темір қосылыстары (III) пайдаланылды. Гидрофобизаторларды аммоний нитратын ұсақтау үрдісіне бір мезгілде араластыра отырып енгізеді, бұл аммоний нитраты мен гидрофобизаторлар бөлшектерінің молекулалық деңгейде өзара әрекеттесуіне ықпал етті.

Компоненттердің ұсақталуы оларды ұсақ дисперсті күйге келтіреді, ал бір мезгілде араласуы гидрофобизаторлардың аммоний нитратының массасында Ван-дер-Вальс күштерінің туындауы есебінен біркелкі таралуына әкеп соғады. Бұл бөлшектердің өзара тығыз әрекеттесуіне және аммоний нитратының беткейінде гидрофобизатор молекулаларының ұсталуына әкеледі.

Суға төзімді аммоний нитратын алу үдерісін былайша жүзеге асырдық. Түйіршіктелген аммоний нитратын (МЕСТ 2-85 бойынша) стеарин тұздарымен (немесе натрий стеаратымен, немесе аммоний стеаратымен, немесе мырыш стеаратымен, немесе олардың олардың- қоспасымен) және темір қосылыстарымен (III) бірге диірменде ұсақтайды, бұл ұсақтау дәрежесінің жоғарылығы және ұнтақтың біркелкілігін қамтамасыз етеді; кептіргіш шкафта тұрақты салмаққа дейін кептірдік және эксикаторда суыттық. Осылай өңделген аммоний нитраты 24 см.су. бағ. кем емес суға төзімділік сынағына шыдады. Суға төзімділік сынақтары гидродинамикалық аспапта МЕСТ 14839,13-69 бойынша жүргізілді. Зерттеу нәтижелері келесі кестеде берілген.

Кесте 1-Аммоний нитратын сынау нәтижесі

№ р/р	Үлгі	Гидрофобизатор мөлшері, %	Кептіру температурасы, °С	Кептіру, уақыты, мин	Суға төзімділігі, сағ
1	Аммоний нитраты гидрофобты қоспамен өңделген	0,05	25	10	26
2	Аммоний нитраты гидрофобты қоспамен өңделген	0,1	25	10	72
3	Аммоний нитраты гидрофобты қоспамен өңделген	0,15	25	10	100
4	Аммоний нитраты гидрофобты қоспамен өңделген	0,2	25	10	88

Жүргізілген тәжірибелер 24 см. су бағ. кем емес суға төзімділік сынағына шыдауға қабілетті аммоний нитратын алуға мүмкіндік берді. Натрий стеаратының мөлшерін өзгерткенде, яғни құрамының төмендеуі аммоний нитраты үлгісінің суға төзімділігінің төмендеуіне әкеп соқты (45 см. су. бағ. қарсы 25 кем емес). Осы гидрофобизатор құрамын жоғарылатқанда суға төзімділік нәтижелерінің едәуір жоғарылауына әкелген жоқ, салдарында бұл компонент құрамын жоғарылату артық материал шығындарына әкеледі.

Натрий стеаратынан бөлек гидрофобизатор есебінде темір аммонилі квасцы (ТАК) пайдаландық. Аммоний нитратының суға төзімділігі бойынша оның құрамы 0,05% кем емес кезіндегі нәтиже, ТАК пайдаланбаған 3 тәжірибенің нәтижелерімен (45 см. су. бағ. кем емес) сәйкес келген. ТАК-ң 0,05-0,075 құрамында аммоний нитратының суға төзімділігі көбейген (60 см. су.

бағ. кем емес). Дегенмен, осы гидрофобизатордың ары қарай көбейтілуі (0,01% дейін) сондай-ақ материал шығындарына әкелді. Ары қарай, ТАК-ты темір оксидімен (III) алмастырдық. Аммоний нитратының массасынан 0,3% натрий стеараты құрамымен 0,9% Fe_2O_3 мөлшері кезіндегі суға төзімділік бойынша нәтиже өзге тәжірибелердің нәтижелерімен бірдей болған (30 см. су. бағ. кем емес). 0,9% натрий стеараты темір оксидімен (III) қолдану аммоний нитратының суға төзімділігін 55 см. су. бағ. дейін жоғарылатуға ықпал етті, бұл кезде де алдыңғы тәжірибемен сәйкес келді. Темір оксидінің (III) құрамы аз аммоний нитратының суға төзімділігі бойынша мәндері де МЕСТ 14702-79 талаптарына сәйкес (24 см. су. бағ. кем емес) 2-ші тәжірибе нәтижелерімен сәйкес келеді (40 см. су бағ. кем емес). Гидрофобизатор натрий стеаратының құрамын 1% дейін көбейткен кезде, сол құрамдағы темір оксиді (III) (0,03%) аммоний нитратының суға төзімділігі 110 см. су бағ. кем емес құраған.

Мынаны ескерген жөн, темір тұздары (III) гигроскопиялы (ылғал тартқыш) немесе оңай гидролизге ұшырайды [6-9], соның салдарынан олардың аммиак селитрасында болмағаны дұрыс. Бұған ТАК бар селитра үлгілерінің суға төзімділігінің едәуір төмен мәндері дәлел болады.

Барлық зерттелген металл стеараттарының арасынан суға төзімділігінің максималды мәндерімен натрий стеаратын пайдаланып алынған АС (аммиак селитрасы) үлгілері белгіленген. Бұл катионның артықшылықтары айқын. Натрий ионы (Na^+ 0,098нм) аммоний катионымен (NH_4^+ 0,143нм) және екі зарядты катиондармен (Ca^{+2} 0,104нм, Ba^{+2} 0,120нм) салыстырғанда аз өлшемге, төмен зарядқа ие, соның салдарынан анағұрлым қозғалғыш, әрі белсенді болып табылады [10-15], бұл оған аммоний нитратының беткейіне оңай еніп, жабыса отырып, аммоний нитратының бетінде гидрофобты бөлшектерден тұратын қабық түзуге мүмкіндік береді.

Қорытынды. Зерттеу нәтижесі бойынша натрий стеараты (май қышқылының тұздары) мен темір оксидінің нақты өзін қолдану аммиак селитрасының анағұрлым суға төзімді үлгілерін алуға мүмкіндік береді. Гидрофобизатормен өңделмеген аммоний нитраты небәрі 2-3 см.су. бағ. суға төзімділік сынағына шыдайды.

Сонымен суға төзімді аммоний нитратын оны гидрофобизаторлармен- өнім массасының 0,1% кем емес стеарин қышқылының тұздарымен және өнім массасының 0,03% кем емес темір қосылыстарымен өңдеу жолымен алу әдісі «Суға төзімді аммиак селитрасы. Техникалық шарттар» МЕСТ 14702-79 сәйкес суға төзімді аммоний селитрасын алуға мүмкіндік берді.

Ұсынылатын технология үрдістің энергия сыйымдылығын және оның ұзақтығын төмендетуге мүмкіндік бере отырып, алынатын өнімнің суға төзімділік көрсеткіштерін жоғарылады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Миниович В.А. Производство аммиачной селитры.-М.:Химия,1984.-240с.
- [2] Мухленов И.П. Основы химической технологии.-М.:ВШ,1991.-462с.
- [3] Орехов И.И., Лаптев М.Я. Производство минеральных удобрений: Учебное пособие.-Л., 1975.-95с.
- [4] Карапетьянц Т.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. –М.: Химия, 1981. -с.566
- [5] Позин М.Е. Технология минеральных солей.-М.:Химия,1970.-639с.
- [6] Галкин В.В., Маслов И.Ю, Буланцев Ю.А. и др. Опыт применения гранулированной аммиачной селитры на предприятиях, ведущих взрывные работы // Взрывное дело. 1998. №91/48. с. 226-230
- [7] Старшинов А.В., Ован А.И., Фадеев В.Ю. Некоторые принципиальные основы и технические особенности применения АС в смесевых ВВ// Взрывное дело. 1998. №91/48
- [8] Козак Г.Д., Кондриков Б.Н., Сумин А.И. Исследование зависимости скорости детонации вспененныхалюмотола и тротила от плотности заряда// Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, №4. с. 448-4.52.
- [9] Козак Г.Д., Райкова В.М., Казакова С.В., Алешкина Е.И. Экспериментальные методы исследования безопасности экзотермических реакций. М.:РХТУим. Д.И. Менделеева. 2008.
- [10] Kondrikov B.N.,Kozak G.D., Starshinov A.V. Critical conditions of low and high velocity regimes in liquid nitrocompounds // Paper summaries The 11-th Int. Detonation Symposium. USA, Snowmass, Colorado. 1998. p. 231-234.
- [11] КлевкеВ.Л.,Поляков Н.Н., АрсеньеваЛ.З. Технологияазотныхудобрений. М. 1986.
- [12] Кондриков Б.Н., Анников В.Э., Козак Г.Д. Обобщенная зависимость критического диаметра детонации пористых веществ от плотности// Физика горения и взрыва. Т. 33, №2. с.111-123
- [13] Лихолатов Е.А. Расчет кинетических характеристик химического превращения органических жидкостей в детонационной волне // Дис. к та тех. наук. М. 2004.
- [14] Анников В.Э., Кондриков Б.Н., Акинин Н.И., Козак Г.Д. Свойства и безопасность водонаполненных взрывчатых систем. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006.

[15] Анников В.Э., Кондриков Б.Н., Парфенов Л.П., Смагина Н.П., Шабалина Л.М. Изучение детонации алюминийсодержащих водонаполненных ВВ//Вопросы теории взрывчатых веществ: тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1984. Вып.83. С.79-88.

REFERENCES

- [1] Miniovich V. A. Production of ammonium nitrate. – M.: Chemistry, 1984. - 240 p.
- [2] Mukhlenov I. P. Bases of chemical technology. - M.:VSh,1991. - 462 pages.
- [3] Орехов И.И., Лаптев М.Я. Production of mineral fertilizers: Education guidance. - L., 1975. - 95 p.
- [4] Karapetyants T. H., Drakin S. I. General and inorganic chemistry. – M.: Chemistry, 1981. – P.566
- [5] Pozin M. E. Technology of mineral salts. - M.: Chemistry, 1970. - 639 p.
- [6] Galkin B.B., Maslov I. Yu, Bulantsev Yu. A., etc. Experience of use of the granulated ammonium nitrate at the entities processing explosive works//Explosive case. 1998. No. 91/48. - P. 226-230
- [7] Starshinov A. V., Ovyun A. I., Fadeyev V. Yu. Some basic bases and technical features of application the EXPERT in the smesevykh of VV//Explosive case. 1998. No. 91/48.
- [8] Kozak G. D., Kondrikov B. N., Sumin A. I. A research of dependence of speed of a detonation of trotyl from charge density//Physics of burning and explosion. 1998. T. 34, No. 4. - P. 448-4.52.
- [9] Kozak G. D., Raykova V. M., Kazakova C.B., Aleshkina E. I. Experimental methods of a research of safety of exothermic reactions. M.: D. I. Mendeleev RCTU.. 2008.
- [10] Kondrikov B.N., Kozak G.D., Starshinov A.V. Critical conditions of low and high velocity regimes in liquid nitrocompounds//Paper summaries The 11-th Int. Detonation Symposium. USA, Snowmass, Colorado. 1998. - P. 231-234.
- [11] Klevkev.L., Polyakov H.H., Arsenyev A.3. Technology of nitric fertilizers. M., 1986.
- [12] Kondrikov B. N., Annikov V. E., Kozak G. D. The generalized dependence of critical diameter of a detonation of porous substances on density//Physics of burning and explosion. 1997. T. 33, No. 2. P.111-123
- [13] Likhlatov E. A. Calculation of kinetic characteristics of chemical transformation of organic liquids in a detonation wave//Dis. to that technical sciences. M., 2004.
- [14] Annikov V. E., Kondrikov B. N., Akinin N. I., Kozak G. D. Properties and safety of the water filled explosive systems. - M.: RHTU of D. I. Mendeleev. 2006.
- [15] Annikov V. E., Kondrikov B. N., Parfyonov L. P., Smagina N. P., Shabalin L.M. Studying of a detonation of the aluminum-bearing water filled Centuries//Questions of the theory of explosives: works of RCTU D. I. Mendeleev. - 1984. Issue 83. P. 79-88.

УДК 631.842.4

**Ж.Г. Жалгасбаева, А.Ж. Суйгенбаева, А.А. Кадирбаева, С.Т. Тлеуова,
Д.А. Жунисбекова, Г.С. Кенжибаева, Ш.К. Шапалов, С.М. Серикбаев**

ЮКГУ им. М.Ауэзова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ВОДОУСТОЙЧИВОГО АММИАЧНОГО СЕЛИТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОФОБОБИЗАТОРОВ

Аннотация. Нитрат аммония используют в сельском хозяйстве не только как удобрения, но и применяют его в горнодобывающих местах при взрывных работах. Нитрат аммония, применяемый как взрывчатые вещества, должен быть устойчивым к влаге.

При получении промышленных взрывчатых веществ и пролонгированных удобрений, нитрат аммония измельчают одновременно при перемешивании совместно с гидрофобизаторами - солями стеариновой кислоты и соединения железа. В качестве солей стеариновой кислоты используют стеарат натрия, или стеарат аммония, или стеарат цинка, или стеарат кальция, или их смесь. В качестве соединений железа (III) используют железоаммонийные квасцы, хлорид железа, или сульфат железа, или оксид железа. При обработке нитрата аммония для получения водостойчивой формы используют смесь, парафина, алкиламина и битума, названной ПБА-2. Однако при этом невозможно снизить начальную влажность NH_4NO_3 , а также полностью высушить его.

Ключевые слова: аммиачная селитра, гидрофобизаторы, удобрения, стеарат, гранулы, водостойчивость.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 59 – 66

UDC 54.7642

M.S. Zhumamurat, A.B. Ahmetova

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: kak.pro93@gmail.com, akhmetova.aigul83@mail.ru

**SELECTION OF NATURAL SORBENTS
FOR WASTEWATER TREATMENT**

Annotation. With the development of heavy and light industry we have passed the technical revolution that lifted us to another level of global human evolution, but nothing is going so smoothly without any reason of consequences.

For example, nowadays, 80% of industrial companies merge their waste in natural waters (rivers, lakes, and even the soil), thereby forming the wastewater. Wastewater pollution problem is not less important than air pollution, because the water ecosystem is deteriorating, which will entail a large-scale ecological catastrophe, from exhaustion and losing of aquatic fauna and flora to fatal human diseases due to drinking water. In this connection, a question about effective ways of wastewater treatment appeared. This review article describes the wastewater pollution problems and examines the effectiveness of the using the natural sorbents for cleaning. Also the role of the porous structure in adsorption processes has been considered. There were results of identified using peat, bentonite, marl as sorbents for purification of wastewaters on an example of electroplating industry with different contents of copper ions. The mechanisms of interaction of copper ions with bentonite for more efficient use was identified by experiments.

Keywords: bentonite, natural sorbents, waste water, heavy metals, copper, filter, peat, tailings.

УДК54.7642

М.С. Жумамурат, А.Б. Ахметова

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

**ВЫБОР ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Аннотация. С развитием тяжелой и легкой промышленности прошли технические революции которые подняли нас на еще одну степень глобальной человеческой эволюции, но ничто так гладко без причин последствий не проходит.

Так например, на сегодняшний день 80% предприятий сливают свои отходы в природные воды (реки, озера и даже почва), тем самым образуя сточные воды. Проблема загрязнения сточных вод является не менее актуальнымчем загрязнение воздуха, так как ухудшается экосистема воды, которые повлекут за собой масштабную экологическую катастрофу, от истощения и потери водной фауны и флоры до смертельных заболеваний человека из за питьевой воды. В связи с этим встал острый вопрос по очистке сточных вод эффективными способами.

В данной обзорной статье описывается проблемы загрязнения сточных вод и рассматривается эффективность использования природных сорбентов для ее очистки. Так же рассматривается роли пористой структуры в адсорбционных процессах. Были выявлены результаты использования торфа, бентонита, мергеля в качестве сорбентов для очистки сточных водах на примере гальванического производства с различным содержанием ионов меди. Установлены механизмы взаимодействия ионов меди с бентонитом для более эффективного использования.

Ключевые слова: бентонит, природные сорбенты, сточные воды, медь, фильтр, торф, отходы.

Введение

Экологические изменения во многих водных объектах носят деградиционный характер, поскольку на протяжении многих лет в водоемы попадают неочищенные или недостаточно очищенные сточные воды различных отраслей промышленности. Особенно ощутимыми на сегодняшний день являются антропогенные нагрузки на небольшие реки, ручьи и другие малые водные объекты [8].

Львиную долю этих изменений приходит на агропромышленные комплексы, которые одни из наибольших водопользователей, водопотребителей и одновременно загрязнителей поверхностных и грунтовых вод. В частности, мясоперерабатывающие предприятия для своей деятельности нуждаются в значительном количестве свежей воды, 95% которой затем сбрасывается из производственных цехов в виде сильнозагрязненных сточных вод. Они характеризуются высокой мутностью, а также содержат ряд веществ органического и минерального происхождения, патогенные микроорганизмы [8].

Около 95% загрязняющих веществ, содержащихся в сточных водах агропромышленных и мясоперерабатывающих предприятий, по биологической потребности кислорода (БПК) составляют белковые вещества, концентрация которых, как известно, достигает 0,9 – 7 г/дм³, к таким веществам относят алифатические кислоты, некоторые эфиры, амины, спирты [9]. Поэтому недостаточная очистка сточных вод от белка наносит определенный ущерб окружающей среде. Наиболее опасными для людей, животных и растений являются окисленные соединения азота, особенно нитраты и их производные. Вредное влияние нитратов связано с их накоплением в поверхностных и грунтовых водах, а также в воздухе.

Одним из достаточно эффективных методов очистки сточных вод от соединений азота, фосфора и белковых фракций является адсорбция природными минеральными сорбентами такими как **шунгит, кремний, глауконитовый известняк**.

Природные глинистые минералы и биопродукты продолжительное время изучаются с целью использования в качестве сорбентов для очистки питьевых, технологических и сточных вод [1–3] и как эффективные биоиндикаторы. В качестве биоиндикаторов часто выступают лишайники, в водных объектах — сообщества бактерио-, фито-, зоопланктона, зообентоса, перифитона [4], чувствительные к экологической чистоте лито-, гидро- и атмосферы. Глинистые минералы активно сорбируют пестициды и другие низкомолекулярные органические загрязнители. Механизм сорбции и ее интенсивность зависят от химического строения молекул и водных молекулярных комплексов пестицидов, в частности наличия у них ионогенных и неионогенных групп. Рассмотрим на примере природный сорбент бентонит.

Бентонит – это глина, которая содержит не меньше 70 процентов минерала группы монтмориллонита, являющегося высокодисперсным слоистым алюмосиликатом, в котором за счет присутствия нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки, появляется отрицательный заряд, компенсирующийся обменными катионами, расположенными в межслоевом пространстве. Этим и обусловлена его достаточно высокая гидрофильность. Она, при затворении водой бентонита, проникает в межслоевое пространство монтмориллонита, гидратируя при этом его поверхность, а также еще имеющиеся обменные катионы, что затем вызывает набухание минерала [23]. Бентонит в случае дальнейшего разбавления с водой образует устойчивую вязкую суспензию, имеющую выраженные тиксотропные свойства. Вместе с тем, монтмориллонит обладает также высокими адсорбционными и катионообменными свойствами. Пористость различных в генетическом отношении бентонитов неодинакова. Она отображает колебания гранулярного и минерального составов пород. Там, где больше содержится мелкопелитовых частиц, всегда больше породообразующего монтмориллонита и в соответствии с этим изменяется пористость. В рассматриваемом случае наибольшая пористость (44,4%) присуща элювиальным бентонитам. Близкими значениями пористости характеризуются осадочные (32,4%) и вулканогенно-осадочные (34,2%) бентониты. Гидротермальные бентониты обладают пористостью в среднем 32,9%. В средних значениях набухаемость для гидротермальных бентонитов составляет 12,8 раз, вулканогенно-осадочных 8,1 раз, в том числе щелочных разновидностей 10 и щелочноземельных 3 раза [23]. Осадочные и элювиальные бентониты набухают незначительно – в среднем не более чем в 3 раза. Набухаемость, при всем различии показателей не зависит ни от

емкости обменных катионов, ни от заряда тетраэдрического слоя кристаллической решетки. Она связана с замещениями катионов в октаэдрах. Чем больше таких замещений, тем выше набухаемость монтмориллонита. Это свойство связывается с диссоциацией монтмориллонита, и чем она выше, тем больше набухаемость. Следовательно, наибольшая набухаемость натриевых монтмориллонитов по сравнению с кальциевыми объясняется наибольшей степенью диссоциации, в результате чего большое количество структурных единиц остается с отрицательным зарядом [23]. Но недостатком природных глинистых минералов является их малая сорбционная емкость, находящаяся для катионов металлов в следующих пределах, ммоль/л: 0,09–0,12 (Ca) [5]; 0,048–0,107 (Mg) [5]; 0,02–0,034 (Sr) [5]; 0,163 (Fe³⁺) [5]; 0,12 (Mn) [5]; 0,11–0,16 (Zn²⁺) [5]; 0,06 (Fe²⁺) [5]. Однако это компенсируется низкой себестоимостью подобных сорбентов, богатой сырьевой базой, технологичностью их использования, экологической чистотой, отсутствием проблем с заменой сорбента при удалении нетоксичных катионов (Ca²⁺, Mg²⁺). Кроме того, для существенного повышения удельной адсорбции природные минералы модифицируют [6,7].

Глинистые сорбенты представляют собой высокопористые образования, что в свою очередь во многом может определять кинетику сорбции и их сорбционную емкость.

Согласно [10], уже многие годы в огромном числе публикаций приводятся данные об удельной поверхности, объеме и размерах пор и их распределении на многих сорбентах. Однако используется почти исключительно модель цилиндрических пор. Это существенно затрудняет понимание механизма, вызванного разного рода воздействиями, включая химические, механические, термодинамические, гидротермальные. Строение глинистых минералов показывает, что слоистые продукты могут иметь жесткую (каолинит, диксит, слюдапиррофиллит, тальк) или расширяющуюся (монтмориллонит, вермикулит) решетку. Схема образования пор в пластинчатых минералах приведена на рис. 1 [21].

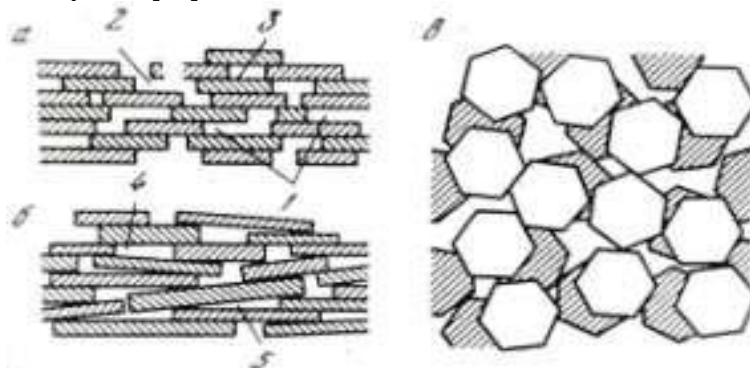


Рисунок 1 - Схема образования пор в пластинчатых минералах: а, б – разрез минерала; в – вид сверху; 1 – щелевидные поры; 2 – лабиринтообразные поры; 3 – замкнутые поры; 4, 5 – клиновидные поры [21]

В любой пористой системе промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В расширениях ведут несколько проходов (горло поры) из соседних подобных объемов. В [11] отмечается, что неоднородность структуры адсорбента оказывает существенное влияние на кинетику адсорбции. Вместе с тем кинетические измерения позволяют получить важную информацию о пористой структуре адсорбента.

Также для придания природным сорбентам оптимальных физико-химических, каталитических и адсорбционных свойств их активируют или модифицируют. Среди методов активации природных сорбентов широкое применение нашли термическая активация, обработка кислотами и щелочами, неорганическими и органическими веществами, гидротермальная обработка [19,20]. В данном случае был рассмотрен метод термической активации. При термической обработке бентонита и диатомита основное внимание исследователей [21] было обращено на определение оптимальной температуры активации. Однако среди изученных работ нет четко установленной температуры активации сорбентов, она колеблется в широких пределах – от 110 до 700⁰С. Это вполне объяснимо, поскольку сорбенты имеют различную природу, исходный минералогический состав и генезис. Что касается механизма термической активации, общепризнано, что повышение

адсорбционной способности сорбентов при термообработке обусловлено удалением адсорбированной и конституционной воды, то есть увеличением общей пористости. Так, алюмосиликат, содержащий 80 масс.% Al_2O_3 , значительно быстрее сорбирует H_2PtCl_6 , чем он же, но с содержанием 85 % SiO_2 [22]. Повышение кислотности поверхности фторированием или снижение доли пор гидротермальной обработкой еще более уменьшает способность алюмосиликата сорбировать гексахлор-платинат (IV) водорода. С другой стороны, алюмосиликат с 85 масс.% SiO_2 очень быстро поглощает $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, тем самым подтверждая механизм термической активации [22].

Выбор природных сорбентов для очистки сточных вод

Выбор сорбентов зависит от области их применений и типа загрязнителя. Например, электрохимические производства и особенно процессы нанесения гальванических покрытий остаются наиболее проблематичными с точки зрения охраны окружающей среды. Серьезную опасность для гидросферы представляют ионы тяжелых металлов, так как они обладают кумулятивными свойствами, могут передаваться по трофическим цепям и накапливаться в донных отложениях. Сорбционное извлечение металлов является одним из эффективных методов доочистки стоков гальванических производств. Эффективность сорбционной очистки в зависимости от применяемого сорбента составляет 80–95%. В качестве сорбентов используют активированный уголь, золу, шлаки, синтетические сорбенты, силикагели, алюмогели, гидраты оксидов металлов [12]. Для очистки от катионов металлов всё большее применение находят сорбенты естественного происхождения (меловые и глинистые породы, цеолиты, песок), которые обладают значительной поглощательной способностью без всякой дополнительной обработки, что является их преимуществом перед искусственными сорбентами [13].

Например, в роли сорбентов использовали следующие природные материалы: мергель, опоку и торф. Мергель – осадочная горная порода смешанного глинисто-карбонатного состава; содержит 30–90% карбонатов (кальцит, реже доломит) и, соответственно, от 70 до 10% глинистых частиц. Опока представляет собой кремнезём с мезопористой структурой (около 50% от объема). Кроме SiO_2 (75–80%) и Al_2O_3 (18–23%), в её состав входят оксиды кальция, железа, магния [14]. Цеолитсодержащие породы практически не содержат токсических примесей. Для сорбции применялся выщелоченный образец мергеля со средним содержанием карбоната кальция 39,65%, опока – однородная светлая порода песочного цвета с содержанием кальция менее 2-х %.

Торф – сложная полидисперсная многокомпонентная система, включающая органическую часть, влагу, минеральные примеси. Органическая масса содержит следующие компоненты: гуминовые кислоты (40–50% по массе), битумы (1,12–17%), водорастворимые и легкогидролизующиеся вещества (10–60%), целлюлоза (2–10%), негидролизующий остаток (лигнин, 3–20%). Торф имеет высокую пористость – 96–97% по объему. Исследуемые сорбенты предварительно измельчали и использовали фракцию с размером зёрен 1–2 мм [15].

Эффективность использования данных цеолитсодержащих сорбентов для очистки оценивали на реальных сточных водах гальванического производства с различным содержанием ионов меди. Отбор проб сточных вод осуществлялся в соответствии с рекомендациями, представленными в нормативных документах [16]. Для оценки эффективности использования исследуемых сорбентов в сорбционной очистке воды готовили серию проб при разном массовом соотношении [сорбент]:[раствор] (1:1000; 1:500 и 1:200). Для этого к 100 мл сточной воды добавляли 0,1; 0,2; 0,5 г исследуемых сорбентов, оставляли на 30 мин, затем фильтровали через фильтр «белая лента». Содержание ионов меди в растворах до и после сорбции определяли экстракционно-фотометрически по стандартной методике с обязательным предварительным кипячением растворов с добавлением персульфата аммония и концентрированной соляной кислоты для устранения мешающего влияния матричных компонентов [17].

Другим примером очищения загрязнённых вод является использование сорбентов в очистке смазочно-охлаждающих жидкостях «СОЖ». В отработанных СОЖ концентрация нефтепродуктов достигает 90–100 г/дм³. Остро встает задача разложения и извлечения из них ценных компонентов. Практически все технологии обезвреживания СОЖ недостаточно эффективны. Это связано со

стойкостью эмульсии, большим количеством химических соединений различных классов, механическими загрязнениями, биопоражением СОЖ.

Таблица 1 – Результаты изучения сорбции ионов Cu^{2+} из сточных вод объемом 100 см^3 исследуемыми природными сорбентами при различном массовом соотношении [раствор]:[сорбент] ($n = 4$, $P = 0,95$)

М	0,1			0,2			0,5		
	Сравн, мг/дм ³	А, мг/г	R, %	Сравн, мг/дм ³	А, мг/г	R, %	Сравн, мг/дм ³	А мг/г	R, %
1) $C_0=0,18 \text{ мг/дм}^3$									
Мергель	0,036	0,141	79,52	0,028	0,074	84,00	0,023	0,029	83,29
Опока	0,037	0,140	78,81	0,031	0,073	82,59	0,030	0,030	83,06
Торф	0,031	0,149	82,78	0,025	0,078	86,11	0,024	0,031	86,67
2) $C_0=0,460 \text{ мг/дм}^3$									
Мергель	0,052	0,408	88,69	0,029	0,216	93,68	0,019	0,088	95,94
Опока	0,043	0,417	90,69	0,020	0,220	95,67	0,021	0,088	95,40
Торф	0,050	0,410	89,06	0,026	0,217	94,34	0,024	0,087	94,87
3) $C_0=1,470 \text{ мг/дм}^3$									
Мергель	0,241	1,229	83,63	0,138	0,566	90,59	0,101	0,274	93,14
Опока	0,158	1,311	89,22	0,071	0,700	95,15	0,048	0,284	96,77
Торф	0,262	1,208	82,18	0,120	0,675	91,84	0,098	0,274	93,33

В настоящее время многие промышленные предприятия отработанные СОЖ разбавляют другими сточными водами и сбрасывают в горколлектор. На некоторых заводах налажена механическая очистка отстаиванием. Эффективность механической очистки небольшая и, как правило, не превышает 15–20 %.

Одним из наиболее перспективных направлений в решении рассматриваемой проблемы является создание комплекса установок по очистке и регенерации СОЖ, восстановлению отработанных масел и переработке металлосодержащих нефтешламов.

Технологическая схема процесса комплексной утилизации СОЖ с использованием реагентного разложения и сорбционной очистки приведена на рис. 2.

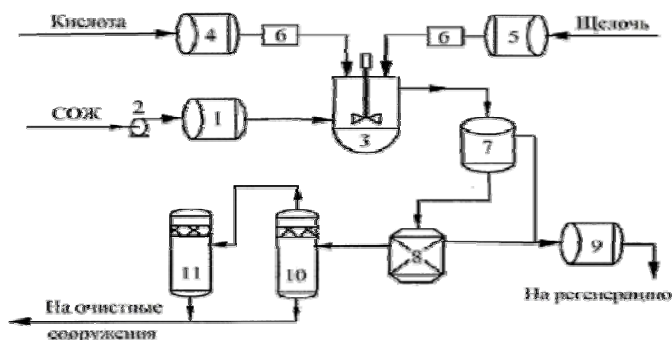


Рисунок 2 - Технологическая схема комплексной утилизации СОЖ:

1- емкость для отработанной СОЖ; 2- фильтр очистки от механических примесей; 3- реактор; 4- емкость для кислоты; 5- емкость для щелочи; 6- дозаторы; 7- емкость напорная; 8- флотатор; 9- емкость для концентрата; 10,11- адсорбер

На фильтре 2 происходит очистка СОЖ от механических примесей. Разделение эмульсии на масло и воду и обеззараживание СОЖ серной кислотой проводится в реакторе 3. При биоповреждении СОЖ дополнительно обрабатывается техническими бактерицидными средствами. В отстойнике-флотаторе 8 из СОЖ извлекаются осадок и нефтепродукты. Осадок обезвоживается и далее утилизируется или вывозится на захоронение [18]. В адсорберах 10,11 происходит доочистка воды от нефтепродуктов.

Извлеченные по различным схемам на флотаторе и адсорбере нефтепродукты в виде концентратов направляются на установку регенерации масла или сжигание. Очищенная вода сбрасывается в канализацию или используется для технических нужд.

При использовании одного адсорбера концентрация нефтепродуктов в сточной воде составляет 1,6–1,8 мг/л [18]. В качестве адсорбера применяется бентонит с внедренными нефтеокисляющими бактериями с модифицированной гидрофобизированной поверхностью. Ступенчатая доочистка с использованием второго адсорбера позволяет получить на выходе воду с концентрацией нефтепродуктов 0,3–0,5 мг/л (нормы допустимых концентраций для сброса в систему канализации 0,5–1,0 мг/л).

Разработанные технологические схемы могут быть использованы для очистки нефтесодержащих сточных вод, растворов обезжиривания, позволяют практически исключить образование нефтесодержащих осадков.

Разработанная технологическая схема утилизации СОЖ с применением модуля-адсорбера на основе диатомита внедрена в производство на предприятии ОАО «Ульяновский моторный завод» (г. Ульяновск).

Авторами Булыжевым и Худобиным написана статья объектом исследования, которого является изучение возможности использования бентонитовой глины различной одификации для очистки сточных вод ГКП «Өскемен-Водоканал» от ионов тяжелых металлов в статическом режиме [18]. В качестве сорбента был испытан щелочной бентонит 14-го горизонта Таганского месторождения ВКО. Наиболее лучшие результаты получены при использовании предварительно термически обработанного кислотноактивированного бентонита (табл. 2-4).

Таблица 2 - Результаты исследований модельного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Масса навески, г	Концентрация Cu^{2+} в образце, мг/дм ³		Степень извлечения, а, %
	В модельном растворе	После контакта с ТКАС	
1	0,005	$1,15 \cdot 10^{-3}$	77,00
2	0,005	$0,8 \cdot 10^{-3}$	84,00

Таблица 3 - Результаты исследований сточной воды, контактируемой с ТКАС, до очистки на ГКП «Өскемен- Водоканал»

Масса навески,г	Концентрация Cu^{2+} в образце, мг/дм ³		Степень извлечения, а, %
	В неочищенной сточной воде	После контакта с ТКАС	
1	0,21	0,04	80,95
2	0,21	0,02	90,47

Представленный в таблице результат до и после очистки сточных вод на ГКП «Өскемен-Водоканал» от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) бентонитовой глиной в термокислотноактивированной форме показывают, что при массе навески 1 г степень извлечения меди составляет 77-95 %, а при массе 2 г – 84-96 %.

Таблица 4 - Результаты исследований сточной воды, контактируемой с ТКАС, после очистки на ГКП «Өскемен-Водоканал»

Масса навески,г	Концентрация Cu^{2+} в образце, мг/дм ³		Степень извлечения, а, %
	В неочищенной сточной воде	После контакта с ТКАС	
1	0,006	0,0054	90,00
2	0,006	0,0057	96,00

По всем этим данным можно сделать вывод: применение термокислотно-активированного бентонита (термически активированного при температуре 120 °С - 4 ч с последующей обработкой 20 %-ной серной кислотой - 4 ч) в очистке обеспечивает практически полное извлечение ионов меди. Содержание ионов меди в сточной воде, контактируемой с ТКАС, после очистки на ГКП «Өскемен-Водоканал» не превышает нормы ПДК.

1. Установлено, что ионы меди взаимодействуют с бентонитом по механизму ионного обмена, т. е. его извлечение бентонитом возможно. Степень извлечения увеличивается в зависимости от массы бентонита.

2. Значительную роль в связывании ионов меди играют коллоидные частицы бентонита.

Заключение

Основной проблемой современных технологических систем очистки сточных вод является разработка экологически безопасных технологий с максимально замкнутым циклом и минимальным количеством отходов. Было выявлено что, природные сорбенты могут быть использованы для сорбционной очистки воды от тяжелых металлов, нефтепродуктов и т.д. (эффективность составляет 80–87%). Используя исследуемые природные материалы (бентонит, мергель, торф и т.д.) в качестве сорбирующего реагента в очистке сточных вод имеет следующие преимущества:

– упрощение технологии очистки, обусловленное исключением нейтрализации стоков перед очисткой до ограниченного значения pH;

– удешевление очистки, обусловленное дешевизной и доступностью природных сорбентов

Предложенные способы просты в использовании, не требуют больших дополнительных капитальных вложений в переоборудование очистных сооружений и может найти применение на таких предприятиях как, гальванические, дающих загрязнение окружающей среды по меди, а также на очистных сооружениях городов и поселков, путем использования природных сорбентов в качестве фильтрующей загрузки напорных и безнапорных фильтров в системах очистки сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Р.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
- [2] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 208 с.
- [3] Климова Г.М., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И., Сивалов Е.Г. Адсорбция полиоксизетилена монтмориллонитом // Коллоидный журнал 1980. Т. 42. № 2. С. 238-244.
- [4] Gonzalez A.G., Pokrovsky O.S. Metal adsorption on mosses: Toward a universal absorption model // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 415.
- [5] Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: автореферат. диссертация канд. хим. наук. Челябинск. 2004.
- [6] Zhao J., Zhy Y.J., Wu J., Zheng J.-O., Zhao X.-Yu., Lu B.-Q., Chen F. Chitosan-coated mesoporous microspheres of Calcium silicate hydrate: Environmentally friendly synthesis and application as a highly efficient adsorbent for heavy metal ions Original Research Article // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 418. № 1. P. 208-215.
- [7] Teutly A., Solache-Rios M., Martinez-Muranda M., Linares-Yerman-dez I. Comparison of aluminium modified natural materials in the removal of fluoride ions Original Research Article // J. Coll. Interface Sci. 2014. V. 418. № 1. P. 254-260.
- [8] Параняк Р.П., Мацуська О.В. // Сільський господар. – 2008. – №1/2. – С. 38 – 42.
- [9] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
- [10] Карнаузов А.П. Геометрическое строение, классификация и моделирование дисперсных и пористых тел // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 7-15.
- [11] Волощук А.М., Дубинин М.М., Золотарев П.П. Неоднородность пористой структуры адсорбентов и кинетика физической адсорбции // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 285-290.
- [12] Зубарева Г.И., Гуринович А.В., Дёгтев М.И. Способы очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов // Экология и промышленность России. 2008. №1. С. 18–20.
- [13] Щуклин П.В., Ромахина Е.Ю. Анализ основных направлений очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Вестник ПГТУ. Урбанистика. 2011. № 3. С. 108–119
- [14] Калюкова Е.Н., Бузаева М.В., Кахановская Ю.С., Пустынникова Е.А., Климов Е.С. Сорбционные свойства природных сорбентов опки и магнезита по отношению к сульфатоионам // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. Выпуск 2. С. 126–128
- [15] Варфоломеев А.А., Космачевская Н.П., Синегибская А.Д., Ершов А.А., Русина О.Б., Донская Т.А. Изучение сорбционных свойств верхового торфа Братского района по отношению к d-металлам // Системы. Методы. Технологии. 2010. №6. С. 132–135.
- [16] ПНДФ 12.15.1.-08 Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод. М., 2008. 19 с.
- [17] ПНДФ 14.1:2.48-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. М., 1996. 12 с.
- [18] Бульжеев Е.М., Худобин Л.В. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке. – М.: Машиностроение, 2004. – 352 с.
- [19] Природные сорбенты СССР. М., 1990.
- [20] Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент: Издательство ФАН УЗССР, 1970.

- [21] Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин. Белоруссии. Минск: Издательство Наука и техника, 1970.
- [22] Царан Е., Парлицц Б., Шнабель К. Структурные характеристики катализаторов, нанесенных на микропористые адсорбенты // Адсорбция и пористость: тр. 4 Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 127.
- [23] Кирсанов Н.В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н.В. Кирсанов, М.А. Ратеев, А.А. Сабитов и др. – М.: Недра, 1981, – 214 с.

REFERENCES

- [1] Tarasevich Yu.I., Ovcharenko R.D. Adsorption on clay minerals. Kiev: Naukovadumka, 1975. 352s.
- [2] Tarasevich Yu.I. Natural sorbents in water purification processes. Kiev: Naukovadumka, 1981. 208s.
- [3] Klimova G.M., Panasevich A.A., Tarasevich Yu.I., Sivalov E.G. Adsorption of montmorillonite polyoxyethylene Colloid journal 1980. T. 42. № 2. S. 238-244.
- [4] Grigoreva E.A. The sorption properties of glauconite deposits Karin: dissertation. thesis. kand. him. nauk. Chelyabinsk. 2004.
- [5] Paranyak R.P., Matsuska O.V. SIl'skiy gospodar. 2008. №1/2. S. 38 – 42.
- [6] Tarasevich Yu.I. Natural sorbents in wastewater treatment processes. Kiev: Nauk. dumka, 1981. 208 s.
- [7] Karnauhov A.P. The geometric structure, classification and modeling of dispersed and porous bodies. Adsorption and porosity: tr. 4 Union Conference on theoretical issues adsorption M.: Nauka, 1976. S. 715.
- [8] Voloschuk A.M., Dubinin M.M., Zolotarev P.P. Neodnorodnostporistoy adsorbent structure and kinetics of physical adsorption. Adsorption and porosity: tr. 4 Union Conference on theoretical issues adsorption. M.: Nauka, 1976. S. 285-290.
- [9] Zubareva G.I., Gurinovich A.V., DYogtev M.I. Methods for wastewater treatment from heavy metal cations. Ecology and Industry of Russia. 2008. №1. S. 18–20.
- [10] Schuklin P.V., Romahina E.Yu. Analysis of the main directions of industrial wastewater treatment from heavy metal ions. PSTU Bulletin. Urban. 2011. №3. S. 108-119
- [11] Kalyukova E.N., Buzaeva M.V., Kahanovskaya Yu.S., Pustynnikova E.A., Klimov E.S. The sorption properties of natural sorbents flask and magnesite o toward sulphate ions. Bashkir chemical journal. 2010. T. 17. issue. 2. S. 126-128
- [12] Varfolomeev A.A., Kosmachevskaya N.P., Sinegibskaya A.D., Ershov A.A., Rusina O.B., Donskaya T.A. Study of sorption properties of peat Bratskogo area with respect to d-metals. System. Methods. Technologies. 2010. №6. S. 132–135.
- [13] PNDF 12.15.1.-08 Guidance on sampling for the analysis of waste water. M., 2008. 19 s.
- [14] PNDF 14.1:2.48-96 Methods of measurement of the mass concentration of copper ions in natural and sewage photometric method with lead diethyldithiocarbamate. M., 1996. 12s.
- [15] Bulyizhev E.M., Hudobin L.V. Conservation use of cutting fluids in metal. M.: Mashinostroenie, 2004. – 352 s.
- [16] Natural sorbents of USSR. M., 1990.
- [17] Aripov E.A. Natural mineral sorbents, their activation and modification. Tashkent: publishing house FAN UZSSR, 1970.
- [18] Komarov V.S. Adsorption-structural, physical, chemical and catalytic properties of clay. Belarus. Minsk: publishing house Science and Technology, 1970.
- [19] Tsaran E., Parlitts B., Shnabel K.–H. The structural characteristics of the catalysts
- [20] applied to microporous adsorbents. Adsorption and porosity: tr. 4 4 Union Conference on theoretical issues adsorption. M.: Nauka, 1976. S. 127.
- [21] Kirsanov N.V. Genetic types and patterns of distribution of bentonite deposits in the USSR. N.V. Kirsanov, M.A. Rateev, A.A. Sabitov. M.: Subsoil, 1981, – 214 s.

ӨОЖ: 54.7642

М.С. Жумамурат, А.Б. Ахметова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

АҒЫН СУЛАРДЫ ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН ТАБИҒИ СОРБЕНТТЕРДІ ТАҢДАУ

Аннотация. Ауыр және жеңіл өнеркәсіп дамуымен бізді әлемдік адам эволюциясының тағы бір сатысына көтерген техникалық төңкерістер жүрді, бірақ ешнәрсе себеп-салдарсыз жүрмейді.

Мысалға, бүгінгі таңда кәсіпорындардың 80%-ы өздерінің қалдықтарын ағын суларға ағызып (өзен, көлдер, тіпті топырақ), осылайша, ағын сулар түзеді. Ағын сулардың ластану мәселесі ауа ластануы секілді өзектілігі кем емес мәселе болып табылады, өйткені су фаунасы мен флорасының таусылуы мен жоғалуынан бастап ағын сулардың салдарынан адамның асқынған ауыруына дейін кең көлемдегі экологиялық апатқа апаратындай судың эокүйесі нашарлайды. Осыған байланысты ағын суларды тиімді әдістермен тазалау бойынша өткір сұрақ туындады.

Берілген шолу мақаласында ағын сулардың ластану мәселелері сипатталып, оны тазалау үшін табиғи сорбенттерді қолдану тиімділігі қарастырылады. Адсорбционды процестердегі кеуекті құрылымның рөлі қарастырылады. Құрамында мыс иондарының әр түрлі мөлшері бар гальваникалық өндіріс мысалында ағын суларды тазалауға арналған сорбенттер ретінде шымтезекті, бентонитті, мергельді қолдану нәтижелері анықталды. Оны әрі тиімді қолдану үшін мыс иондарының бентонитпен әрекеттесу механизмдері анықталды.

Тірек сөздер: бентонит, сорбенттер, ағын сулар, мыс, фильтр, шымтезек, қалдықтар.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 67 – 75

UDC 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

L.R.Sassykova^{1*}, Y.A.Aubakirov¹, A.M.Nalibayeva², A.D. Esmagulova²¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;²JCC «D.V.Sokolski Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry»;³Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty

*e-mail: larissa.rav@mail.ru

OPTIMIZATION OF CATALYST COMPOSITION ON THE METAL BLOCK CARRIERS FOR NEUTRALIZATION OF NITROGEN OXIDES

Abstract. The aim of the work - preparation of laboratory and full-size samples of the catalysts applied on metal block carriers in reaction of nitrogen oxide reduction by hydrocarbons, in processes of the complete oxidation of NO_x, CO, C₃H₈ and on natural gases of the diesel generator. Definition of stability of the carrier and the active phase of catalysts to catalytic poisons: SO₂ and oxygen. The secondary carrier of catalysts on the basis of zeolites was prepared. For resistance of catalysts to poisons into composition of the carrier it was added the modified natural clinoptilolite of the Shankanaysky field (5%) or H-forms of NaY zeolite. The active phase of the catalysts was modified by additions of Pt, Co, Ni, Mn, Fe. Adding to content of the secondary carrier of clinoptilolite of the Shankanaysky field increases resistance of catalysts to subjecting with poisons. The most resistant to oxygen Ni-Mn catalyst with additive 0.1% Pt (wt.). For catalysts based on Fe, supported on zeolites of different types, the greatest degree of NO_x conversion (100% at 500°C) is achieved on the carrier with addition of the H-form of zeolite NaY. The activity of the full-size samples of catalysts based on platinum at the stand on the basis of the diesel-generator was studied. Degree of conversion of CO-99.6 %, hydrocarbons - 80.7%, nitrogen oxides - 44.4-61.9%.

Keywords: ecology, catalyst, nitrogen oxide, exhaust gases, diesel-generator, catalyst poisons

ӘОЖ: 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

Л.Р. Сасыкова^{1*}, Е.А. Әубәкіров¹, А.М. Налибаева², А.Д. Есмагулова²¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;²Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан;³Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан**АЗОТ ОКСИДТЕРІН ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУҒА АРНАЛҒАН
МЕТАЛДЫ БЛОКТЫ ТАСЫМАЛДАҒЫШТАҒЫ
КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚҰРАМЫН ОҢТАЙЛАНДЫРУ**

Аннотация. Жұмыстың мақсаты - NO_x, CO, C₃H₈ - мен дизель-генератордың табиғи газдарын толық тотықтыру процесіне, азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакциясына металды блоқты тасымалдағышқа кондырылған катализаторлардың зертханалық және толық өлшемді үлгілерін дайындау. Катализдік уларға SO₂ мен оттекке тасымалдағышпен катализатордың активті фазасының тұрақтылығын анықтау. Катализатордың екіншілік тасымалдағышын цеолит негізінде дайындалды. Катализатордың уларға тұрақтылығы жоғары болу үшін тасымалдағыш құрамына модифицирленген Шаңқанай кен орынының табиғи клиноптиллолиті (5%) немесе H-формадағы NaY цеолиті енгізілді. Катализатордың активті фазасы Pt, Co, Ni, Mn, Fe қосындыларымен модифицирленді. Тасымалдағыштың құрамына екіншілік тасымалдағыш клиноптиллолиттің енгізілуі катализатордың уларға тұрақтылығын арттырады. Оттектің әсеріне тұрақтылық

0,1 мас.% Pt қосылған Ni-Mn катализаторы көрсетті. Өртүрлі цеолитке қондырылған темір негізіндегі катализаторлар үшін H-формадағы NaY қосылған тасымалдағышта NO_x (100% 500°C температурада) жоғары өзгеру дәрежесі байқалды. Дизель-генераторы алынған стендте платина негізіндегі толық өлшемді катализаторлардың үлгілері зерттелді. Мұнда степень превращения CO-ның өзгеру дәрежесі - 99,6%, көмірсутектер - 80,7%, азот оксидтері - 44,4-61,9% тең.

Түйін сөздер: экология, катализатор, азот оксиді, автотранспорттан шығарылатын газдар, дизель-генератор, катализдік улар.

Кіріспе. Қазіргі кезде атмосфераның құрамында азот оксидтері (NO_x , NO, NO_2) бар автотранспорттан шығарылатын газдармен ластануы ауқымы кең мәселе болып табылады. Азот оксидтері (азот (II) оксиді және азот диоксиді) жоғары қысым мен температурада іштен жанатын двигатель жұмысы істегенде атмосфералық азотпен оттегі немесе су буы арасындағы реакция нәтижесінде түзіледі. Бұл реакцияға отынның өзі қатыспайды. Азот оксидтері тірі организмдер үшін өте улы. Азот оксидтерімен улану жеңіл жөтелмен басталып, аздаған уақыттан кейін басылуы мүмкін. Азот диоксидімен уланғанда өкпе қабынып, соңынан кеңірдек қабынуына жалғасады. Ауа райының кейбір жағдайында көздің сілекейлі қабықшасын, өсімдіктерді және тіпті резеңкені жейтін азот оксидтерінен түзілетін заттардың пайда болуына мүмкіндік беретін фотохимиялық реакция жүруі мүмкін. Адам организміне әсері бойынша азот оксидтері автотранспорттан шығарылатын газдардың улы компоненті болғандықтан, оларды катализдік жолмен залалсыздандыру немесе тотықсыздандыру ерекше маңызды [1-5]. Атмосфераға электростанция мен өндірістік мекемелерден шығатын түтінді және автотранспорттан шығарылатын газдардың құрамында азот оксидтерінің мөлшерін төмендету - қоршаған ортаның экологиялық мәселесін шешудің өзекті мәселесі болып табылады [6-8].

NO_x тотықсыздандыру катализаторы ретінде ионалмасу әдісімен енгізілген немесе бетіне ауыспалы валентті, сирек кездесетін немесе бағалы металдар қондырылған минералдар, шпинелдер, силикаттар, алюминий оксиді және өртүрлі цеолиттер қолданылады. Бірақ қазіргі уақытқа дейін активті, тұрақты катализатор алынған жоқ. Автомобиль двигателінде түзілетін көмірсутектер көмегімен NO_x тотықсыздандыратын берік катализатордың болуы дизельде, бензинде жұмыс істейтін двигательдердің атмосфераға шығаратын зиянды заттардың мөлшері шұғыл төмендеуіне мүмкіндік береді. Автотранспорттан шығарылатын газдардың құрамынан азот оксидтерін бөліп алудың тиімді әдістерінің бірі - селективті катализдік тотықсыздандыру (СКТ) технологиясымен азот оксидтерін инертті газтәрізді азотқа дейін тотықсыздандыру процесі [9-11]. Автотранспорттан және өндірістен шығарылатын газдарды бейтараптандыру үшін катализатордың біріншілік тасымалдағышы ретінде металдық сымды, болатты фольганы, тоттанбайтын болаттан немесе қоладан жасалған торды, ал түйіршіктелген тасымалдағыш ретінде шариктер немесе экструдаттар түріндегі, цирконий оксиді немесе нитрид және т.б. қолданылуы мүмкін. Бірақ бұл материалдардың барлығы да двигатель нақты жұмыс істегенде катализдік нейтрализаторға қойылатын талаптарды (термиялық тұрақтылық, механикалық беріктік, газодинамикалық кедергі, ұзақ уақыт тұрақты катализдік активтілік) толық қанағаттандырмайды. Монолиттік блокты тасымалдағыштар - экологиялық мәселені шешуде қолданылатын катализаторлар үшін таптырмайтын тасымалдағыштар [12]. Қазіргі кезде алюминий оксидімен қапталған керамикалы немесе металды блокқа қондырылған катализаторлар кең таралған. Автотранспортпен өндірістен шығарылған зиянды заттарды залалсыздандыру үшін металды блокты тасымалдағыштар тиімді болып табылады. Дәстүрлі түрде қолданылатын кеуекті шарикті тасымалдағыш алюминий оксиді және басқа материалдармен салыстырғанда арнаулы қасиеттері бар металды тасымалдағыштар катализаторларға пайдалы қасиеттерді береді. Металды тасымалдағыштардың жоғары жылу өткізгіштігі катализатордың және аралас конструкциялы деталдардың аса қыздырылуын болдырмайтын термореттеуді қамтамасыз етеді. Табиғи цеолитпен (мордениттер, клиноптилолиттер) катализатордың активті фазасы төменгі көмірсутектермен азот оксидінің селективті тотықсыздандыру процесінде едәуір активтілік көрсетеді. Бұл минералдардың декатионирленуі меншікті бетті арттырады, қышқылдық қасиетті өзгертеді, активтілікті жоғарлатады [11-13].

Сонымен автотранспорттан шығарылатын газдарды тазалау үшін жаңа тиімді және тұрақты катализаторларды жасау қоршаған ортаны қорғаудың катализ аймағында өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты - NO_x , CO , C_3H_8 мен дизель-генератордың табиғи газдарын толық тотықтыру процесіне, азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакциясына металды блокты тасымалдағышқа қондырылған катализаторлардың зертханалық және толық өлшемді үлгілерін дайындау. Катализдік уларға SO_2 мен оттекке тасымалдағышпен катализатордың активті фазасының тұрақтылығын анықтау.

Эксперименттік бөлім. Жұмыста біріншілік тасымалдағыш ретінде металды блоктар қолданылды. Катализаторлар [14-18] авторлары жасаған әдістеме бойынша синтезделді. Қалыңдығы 50 мкм ыстыққа төзімді фольга гофрирленіп қолданылды. Фольганың жұқа парағына гофрирленген фольга төселді, содан кейін парақты блок түрінде орап, соның жанастырып пісіру арқылы жалғанды. Осындай жолмен дайындалған металды блокты тасымалдағышты сотолық құрылымды каналдармен екіншілік тасымалдағыш болып табылатын әртүрлі қосындылар қосылған алюминий тұздарының суспензиясы отырғызылды. Кептіру мен құрғату сатыларынан кейін металды блокқа катализатордың активті компонентін қондыру жүргізілді. Металдардың тұздарының блокты тасымалдағыштың бетінде ыдырап металл оксидтерінің түзілуімен қондырылды. Металды блоктардағы катализаторлардың үлгісі 1-суретте көрсетілген.



а



ә

Сурет 1 - Металды блокты тасымалдағыштағы катализаторлар:
а- зертханалық үлгі, ә- автотранспорттың табиғи газдарын сынауға арналған үлгілер

Оттек қатысында азот оксидтерін көмірсутектермен селективті тотықсыздандыруда активтілікті анықтайтын маңызды факторлардың бірі катализатордың қышқылдық қасиеті [19, 20]. Бұл факторды ескере отырып, екіншілік металды блокқа тасымалдағыштың қышқылдық қасиетіне әсер ететін ZSM-5(модуль-30), NaY, KB-1, HY, цеокар тәрізді цеолиттер енгізілді. Катализатордың уларға тұрақтылық беру үшін, оның ішінде күкіртке, тасымалдағыш құрамына модифицирленген Шанқанай кенорынының табиғи клиноптиллолит (5%) немесе жоғары кремнийлі цеолит ZSM-5, немесе H- формалы NaY цеолиті енгізілді. Бастапқы клиноптиллолит - құрамды жыныстың химиялық құрамы (масс.%): SiO_2 -65; Al_2O_3 -6; Fe_2O_3 -4; Na_2O_3 -0,3; K_2O_3 -0,5. Екіншілік тасымалдағыштың және катализатордың активті фазасының құрамын арттыру үшін металдың табиғаты, оның тасымалдағыштағы концентрациясы, катализатордың активті фазасын алған (нитраттар, ацетаттар, гетерополиқосылыстар) бастапқы қосылыстар, сонымен бірге катализдік реакцияны жүргізу шарты сараланды. Модифицирленген клиноптиллолитті синтездеу үшін декатионирлеу мен деалюминирлеуде бастапқы үлгіні 0,25-5,0 н күкірт қышқылы ерітіндісімен 100°C температурада 3 сағат барысында қатты және сұйық фазаның 1:10 арақатынасында өңдеді, содан кейін дистилденген сумен жуып 0,2 н аммоний хлориді ерітіндісі қосылды. Одан әрі үлгіні 550°C температурада 4 сағат ауада құрғатады. Сонымен бірге NaY цеолитін құрамын және элементтік күйін, азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыру реакциясында активтілігін, цеолит қаркасындағы өзгерісті анықтау мақсатында су буымен өңдеу жүргізілді.

Катализатор құрамына легирлеуші қосынды ретінде платина, кобальт, никель, марганец, темір және олардың қоспасы енгізілді. Активті металдардың мөлшері 0,05-2,0 масс.% аралықта реттелді. Катализатордың беті БЭТ бойынша $4,8 \text{ м}^2/\text{г}$ - $15 \text{ м}^2/\text{г}$ құрады.

Азот оксидінің көмірсутектермен тотықсыздану реакциясы атмосфералық қысымда ағынды қондырғыда белгілі әдістеме бойынша зерттелді [14-16]. Катализатордың үлгісін сынама алдында реакторда 500°C температурада реакциялық қоспаның ағынында 30 мин. ұстайды. Содан кейін газдың температурасын берілген мәнге дейін төмендетіп, NO мен көмірсутектің өзгеру дәрежесін анықталды. Сонымен бірге реакция барысында CO түзілу мүмкіндігі белгіленді. Катализатордың активтілігі NO мен көмірсутектің өзгеру дәрежесі бойынша бағаланды.

Азот оксидін (NO) судағы ерітіндіден реакция бойынша алынды:



Көмірсутектердің және көміртек оксидінің анализі реакцияға дейін, реактордан кейін жалынды-ионизационды детекторы бар 3700, «Кристалл-2000», ЦВЕТ-500 хроматографында өткізілді. Азот оксидтерінің анализі ОПТОГАЗ-500.3 және ГИАМ-14 газанализаторында жүргізілді.

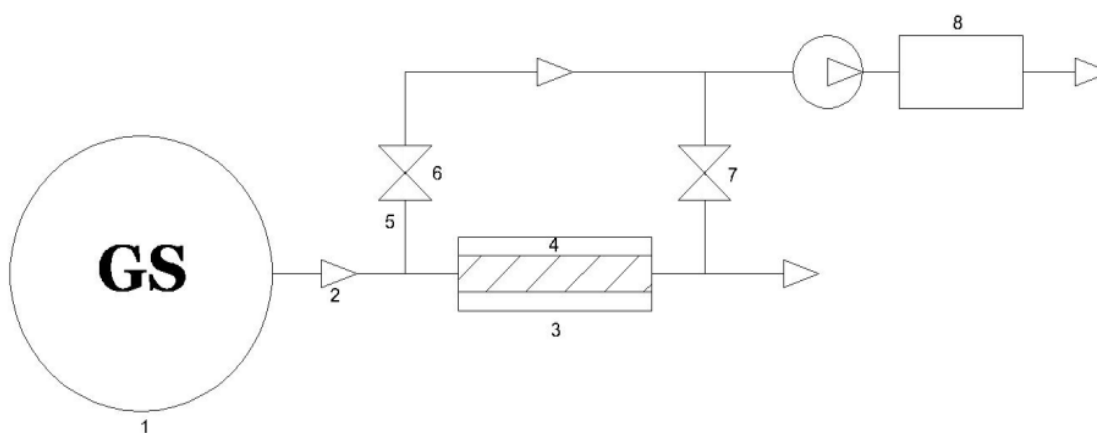
Катализатордың активтілігі соңғы сынамадағы улы компоненттердің мөлшері бойынша бағаланды. Бастапқы реагенттің (көмірсутектер, көміртек оксиді, азот оксиді) өзгеру дәрежесі (α) келесі формуламен анықталды:

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100 \%,$$

мұндағы $C_{\text{баст.}}$ және $C_{\text{соңғы}}$ - сынама көлеміндегі реагенттің бастапқы және соңғы концентрациясы.



Сурет 2 - Дизель генератор негізіндегі катализдік қондырғы



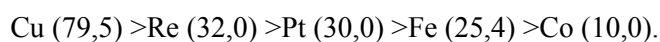
1- Дизель генератор; 2- шығаратын түтікше; 3- катализдік реактор; 4- катализатор үлгісі; 5- газөткізетін зонд; 6,7 – катализаторға дейін және одан кейін сынама алатын вентилдер; 8 – газанализатор.

Сурет 3 - Дизель-генератор негізіндегі стенды

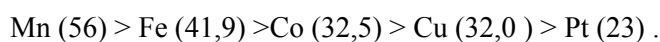
Реалды жағдайда катализатордың активтілігін анықтау үшін дизелді двигателдің нақты газдарында дизель-генератор негізінде стенды дайындалды (сурет 2, 3). Салмақты қондырғы ретінде реостат пайдаланды. Дизелді двигателдің барлық жұмыс істеу режимінде (катализаторсыздан 4 Ква дейін) катализаторға дейін және кейін тікелей «ОПТОГАЗ-500.3» газанализатормен сынамалар алынды. Зерттеуді 0-ден 4 Ква дейін салмақ беру диапазонында жүргізілді. Катализатордың жұмыс істеу зонасындағы температураны хромель-алюмелді термопарамен және КСП-3 реттелді.

Металды тасымалдағыштағы блокты катализаторлардың габариттері: диаметрі - 30 мм, биіктігі 90 мм, көлемі 63,4 мм³.

Нәтижелер және оны талқылау. Тәжірибе зертханалық қондырғыда азот оксидтерінің төмен концентрациясында (0,02 - 0,04 көл.%) көмірсутектермен (пропилен, пропан-бутанмен) тотықсыздандыру реакциясы оттектің (0,3 - 10 % көл.) артық мөлшерінде жүргізілді. Өртүрлі цеолитке қондырылған темір негізіндегі катализаторда NO_x (100%, 500°C-та) жоғары өзгеру дәрежесі H-формадағы NaY цеолиті қосылған тасымалдағышта байқалды. NO_x (%) өзгеру дәрежесі бойынша H-формадағы NaY цеолитімен модифицирленген тасымалдағыштағы катализаторларды 350°C температурада және O₂ - 3 % көл. концентрацияда келесі қатарға орналастыруға болады:



Эксперименттің осындай шартында бұл металдардың активтілігі (NO_x өзгеру дәрежесі (α_{NO} , %) Al₂O₃ тасымалдағышында келесі қатарға төмендейді:



Алынған мәліметтер көрсеткендей, бұл реакцияда зерттелген металдардың катализдік активтілігі тасымалдағыштың қарапайым қышқылдық функциясы болып табылмайды.

Жұмыста СКТ процесінде жаңадан дайындалған және SO₂ (50 сағат сынақтан кейін) қатысында жұмыс істеген катализаторлардың активтілігі зерттелді. РФЭС әдісімен жұмыс істеген катализатордың спектрлерінде активті металдың концентрациясына парапар концентрацияда күкірттің 2-р-электрондарына тәе интенсивті жолақтары анықталған [11-13, 20]. Отынның жану өнімдерін тазалау процесінде платинақұрамды катализатордың активтілігінің төмендеуінің себебін күкіртті қосылыстардың жинақталуымен РФЭС-зерттеу түсіндіреді. SO₂ өзгеру реакциясының төмендеу эффектісі оттек қатысында да және оттек қатысынсызда байқалады. Реакцияда максималды активтілік алдын-ала қышқылмен өңделген катализатор үлгілерінде көрсетілді. Бұл катализатор үлгілері күкірт диоксидінің әсеріне тұрақты болды. Алдын-ала қышқылмен өңделген катализатор үлгілерінің активтілігі реакциялық қоспада SO₂ болғанда да жоғары болады. Үлгілерді сұйытылған қышқылдармен (0,25-0,5 н) өңдегенде күшті қышқылдық орталықтардың концентрациясының артуына әкеледі де, СКТ-процесінде олардың активтілігі артады. Эмиссионды спектралды анализ нәтижесі бойынша әртүрлі концентрациялы күкірт қышқылымен өңделген үлгілерде деалюминирлену дәрежесі әртүрлі, яғни қышқылдық орталықтардың суммарлы концентрациясының төмендеуі күкірт қышқылымен өңделген клиноптилолитте Al₂O₃ мөлшерінің едәуір азаюымен байланысты. Максималды активтілікті 0,25-0,5 н күкірт қышқылы ерітіндісімен өңделген H-формалы табиғи клиноптилолит көрсетті. Катализаторды өңдеуге қолданылған күкірт қышқылының концентрациясымен катализатор активтілігінің арасында байланыс бар (кесте 1). Модифицирлеу кезінде әртүрлі концентрациялы күкірт қышқылы қолданылған H-формалы табиғи клиноптилолит активтілігі күкірт қышқылының концентрациясы төмендеуімен катализатор активтілігінің артуына тура пропорционал. Екіншілік тасымалдағыш H-формалы табиғи клиноптилолитті Fe - және Co - құрамды компоненттермен модифицирленгенде реакциялық қоспада SO₂ бірге NO тотықсыздандырғанда бұл катализаторлардың активтілігінде тұрақтылық байқалды.

Жұмыста катализатордың активтілігі мен тұрақтылығына оттектің әсері зерттелді. Мөлшері 3% оттек қатысында 200°-ден 300°C температурада катализаторлардың активтілігі артады, бұл

Co+Mn және Ni+Mn тән. Оттектің мөлшері 10% -ға дейін артқанда катализатордың тиімділігі төмендейді. Оттектің әсері 250-300°C температура аралығында ерекше (кесте 2). Оттектің әсеріне 0,1 масс. % Pt промотирленген - Ni-Mn-катализаторы тұрақты.

Дизелді двигателдер – адамзат денсаулығына зиянды әсер ететін, құрамында канцерогенді заттар бар озонның жіне қатты бөлшектерді түзілуіне әкелетін атмосферадағы азот оксидтерінің негізгі көзі. Париж, Афина, Мадрид және Мехико қалаларының мэрлерінің кездесуінің қорытындысы бойынша [22], 2025 жылдан бастап шығарылу жылына байланыссыз дизелді іштен жану двигателді жеңіл және жүк тасымалдайтын автомобилдерге толық тиым салу туралы келісімшарт жасады. Мұндай радикалды шараға мэрлердің баруына дизелді двигателдердің атмосфераға азот оксидтері негізінде улы заттардың көптеп шығаруы негіз болды.

Кесте 1 - Әртүрлі жағдайда модифицирленгенде СКТ-процесінде Н-формалы табиғи клиноптиллолит активтілігінің өзгерісі

№ үлгісі	Күкірт қышқылының концентрациясы	Деалюминирлену дәрежесі, %	NO өзгеру дәрежесі, % (деалюминирленген үлгілерде)	No өзгеру дәрежесі % (активтелген үлгілер)
1	6,0	38,5	12,5	25,0
2	2,0	31,1	30,0	43,0
3	1,0	23,2	38,0	42,0
4	0,5	13,7	46,0	70,0
5	0,25	5,9	-	62,0

Кесте – 2. Әртүрлі температурада және оттектің концентрациясында пропан-бутанды қоспа қатысында азот оксидінің өзгеру дәрежесі

Катализатор	Әртүрлі оттегі мөлшерінде азот оксидінің өзгеру дәрежесі, %							
	3,0		5,0		7,0		10,0	
	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C	250°C	300°C
Ni+Mn+Pt	65,0	75,0	62,0	70,0	40,0	58,0	12,0	25,0
Co+Mn+Pt	69,0	75,0	23,0	65,0	0,0	35,0	0,0	20,0
Fe+Mn+Pt	71,0	80,0	0,0	38,0	0,0	16,0	0,0	0,0
Co+Mn	23,0	72,0	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni+Mn	35,0	88,0	0,0	38,0	0,0	10,0	0,0	0,0
Fe+Mn	52,0	60,0	0,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Жұмыста дайындалған толық өлшемді катализаторлар дизелді двигателдің нақты газдарында сыналды. Қуаттылығы 4 Ква дизель-генератор стендінде 0,1%Pt негізіндегі толықөлшемді катализаторлардың активтілігі зерттелді. Қабылданған әдістемелер [1, 2, 14, 18] бойынша автомобилдерді катализдік нейтралаторда улылыққа сынау автомобилдің суық күйінде (от алмағанда) басталды. Бұл кезде қыздыру фазасында 80-90% зиянды заттар бөлінеді. Сол себептен төмен температурада катализатордың өзгеру дәрежесі жоғары болу керек. Жұмыста жасалған толықөлшемді катализаторларды «жай жіберу» режимінде сынағанда СО-дан тазалау эффектісі 20°C - 90,6%, осы жағдайда азот оксидтерінен тазалау дәрежесі жоғары емес (3,0%). Двигателге әртүрлі салмақ беру кезінде бифункционалды режимде толықөлшемді блокты катализаторларды сынау нәтижелері 3 кестеде берілген. Алынған сынау нәтижелері зертханалық жағдайда автотранспорттан шығарылатын газдарды тазалауда катализатордың тиімділігі СО, С₃-С₄- 97-98% және NO_x-50-60% құрайды. Катализаторды қайталап сынағанда NO_x (5-10%) тазалау дәрежесінде аздаған ауытқудың байқалуы двигателге ауаны әртүрлі дәрежеде үрлеумен байланысты. Құрамында 0,1 % Pt бар катализатор 267°C температурада тиімді жұмыс істейді, бұл кезде СО-ның өзгеру дәрежесі - 99,6%, көмірсутектер-80,7%, азот оксидтері - 44,4%. Двигателдің қуаттылығы 3-4 кВа дейін артқанда NO_x (61,1-61,9%) бойынша жоғары активтілік байқалады.

Кесте 3 - Өртүрлі салмақ беру кезінде платинақұрамды блокты катализаторда дизель-генератор шығаратын зиянды заттардың анализ нәтижесі

Тұтынатын қуаттылық, Ква	Автотранспорттан шығарылатын газдардың температурасы, °С	Автотранспорттан шығарылатын газдарды тазалау дәрежесі, %		
		СО	СН _x	NO _x
-	20	90,6	21,5	3,0
2	267	99,6	80,7	44,4
3	308	100	95,6	61,1
4	427	100	99,0	61,9

Толықөшемді катализаторлардың термотұрақтылығы 3 Ква, салмақ берумен жұмыс істейтін муфель пешінде 5 сағ. уақыт аралығында 500⁰С температурада нейтрализаторларды бөлшектеп құрғату арқылдизель-генератордағыкатализатордың активтілігін анықтаумен жүзеге асырылды. 100-сағаттық сынау барысында катализатордың жоғары термотұрақтылығы анықталды.

Қорытынды. Автотранспорттан шығарылатын газдарды, оның ішінде азот оксидтерінің мөлшерін төмендету үшін металды блокты тасымалдағышқа қондырылған катализаторлар жасалды. Металды блокқа қондырылған катализатордың активті фазасымен тасымалдағыштың уларға SO₂және оттекке тұрақтылығы зерттелді. Өртүрлі цеолитке қондырылған темір негізіндегі катализаторда NO_x (100%, 500⁰С-та) жоғары өзгеру дәрежесі Н-формадағы NaY цеолиті қосылған тасымалдағышта байқалды. РФЭС мәліметі бойынша жаңадан дайындалған және процесте жұмыс істеген (50 сағат сынаудан кейін) катализаторлар көрсеткендей, отынның жану өнімдерін тазалау процесінде платинақұрамды катализатордың активтілігінің төмендеуінің себебін күкіртті қосылыстардың жинақталуымен байланысты. Құрамында Н-формалытабиғи клиноптилолит бар катализатордың активтілігі, табиғи цеолитті декатионирлеу үшін қолданылған күкірт қышқылының концентрациясына симбатты тәуелді. Мөлшері 3% оттег қатысында 200⁰-ден 300⁰С температурада катализаторлардың активтілігі артады, бұл Со+Mn және Ni+Mn тән. Оттектің мөлшері 10% -ға дейін артқанда катализатордың тиімділігі төмендейді. Оттектің әсеріне 0,1 масс. % Pt промотирленген - Ni-Mn-катализаторы тұрақты. Ni және Со иондарын Н-формалы клиноптилолитке енгізгенде азот оксидтерін селективті тотықсыздандыруға активті күкіртке тұрақты блокты катализаторлар алуға мүмкіндік береді. Толық өлшемді катализаторлар дайындалып дизель-генератордағы нақты газдарда сыналды. Двигателге өртүрлі салмақ беру кезінде платина негізіндегі катализаторда СО-ның өзгеру дәрежесі - 99,6%, көмірсутектер-80,7%, азот оксидтері - 44,4-61,9% тең.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Yang S., He L-Y. Transport pollution in China - Evidence from Beijing // J.Energy & Environment.- 2016. <http://dx.doi.org/10.1177/0958305x15627545>.
- [2] Awofeso N. Generator Diesel Exhaust: a Major Hazard to Health and the Environment in Nigeria // American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine.-10.- 2011.- P. 1437. <http://dx.doi.org/10.1164/ajrccm.183.10.1437>
- [3] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review) //Appl.Catalysis.- 7.-1983.- P.249-282.
- [4] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [5] Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология. – М.: Высшая школа, 2001. – 273 с.
- [6] Калыгин В.Г. Промышленная экология. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 239 с.
- [7] Инженерная экология / Под ред. В. Т. Медведева. – М.: Гардарики, 2002. – 687 с.
- [8] Ахатов А. Г. Экология и международное право. Ecology&International Law.- М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- [9] Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- [10] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [11] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.- 2003.- Vol.221, No.1-3.-P.131-134.

[12] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12thInt.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.

[13] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry//*J.Appl.Spectrosc.*, 2001, V.55, №3, P.267-272.

[14] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Internn.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121

[15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis: Fundamentals and Application» Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, V.II.- P.532-534.

[16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport.// 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.

[17] Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Синтез и испытание стабильных к ядам цеолит-содержащих катализаторов на металлических блоках для восстановления оксида азота углеводородами // Изв.НАН РК, серия химии и технологии. -2016.-5.-С.55-64.

[18] Sassykova L.R., Massenova A.T., GilmundinovSh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides //Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. -P.181-187.

[19] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification // Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials. - 2002. –Vol.55, № 2.-P. 217-230.

[20] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. Proceedings. Pt.B. 12thInt.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456.

[21] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts//*Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2003, 5, №20, P.4402-4406.

[22] McGrath M. Four major cities move to ban diesel vehicles by 2025. <http://www.bbc.com/news/science-environment-38170794>.

REFERENCES

- [1] Yang S., He L-Y., *J.Energy & Environment.*, **2016**. (In Eng.)
<http://dx.doi.org/10.1177/0958305x15627545>.
- [2] Awofeso N., *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **2011**, 10, 1437. (In Eng.).
<http://dx.doi.org/10.1164/ajrccm.183.10.1437>
- [3] Trimm D.H. Catalytic Combustion (Review), *Appl.Catalysis*, 7, **1983**, 249-282. (In Eng.)
- [4] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. *Environmental Protection Agency*, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA. (In Eng.)
- [5] Lukanin V.N., Trofimenko Y.V. Industrial and transport ecology. M.: Visshay shkola, 2001, 273 p. (In Rus).
- [6] Kalygin V.G. Industrial ecology. M.: MNEPU, 2000, 239 p. (In Russ).
- [7] Medvedev V.T. Engineering ecology. M.: Gardariki, 2002, 687 p. (In Russ).
- [8] Akhatov A.G. Ecology and International law. M.: AST-PRESS, **1996**, 512 (In Russ.).
- [9] Vystrobets E.A. International cooperation in the field of environment and natural resources. M.: Izdatelstvo MNEPU, **2000**, 112 (In Russ.)
- [10] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TISIS. Astana, 2006. (In Russ.).
- [11] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2003**, 221,1-3, 131-134 (In Eng.).
- [12] Gryaznov V., Serov Ju., *12th Int.Congress on Catalysis*, Proceedings. Pt.B., Granada, Elsevier, **2000**, P.1583-1588. (In Eng.)
- [13] Lucena P., Vadillo J.M., Joseana J.J., *J.Appl.Spectrosc.*, **2001**, 55, 3, 267-272 (In Eng.)
- [14] Sassykova L.R., Massenova A.T. *ISCS 2012, Internn.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals*, Tlemcen, Algeria,**2012**,121(In Eng.)
- [15] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., *Catalysis:Fundamentals and Application*, Novosibirsk, **2007**, Abstracts, II,532-534 (In Eng.)
- [16] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V., *15th International Congress on catalysis ICC15*, Germany, Munich, **2012**, PP.03,456 (In Eng.).

- [17] Nalibayeva A.M., Sassykova L.R., **Kotova G.N.**, Bogdanova I.O., *Izvestiy NAN RK, ser. Khimiy I technology*, **2016**, 5, 55-64. (In Russ.)
- [18] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S., *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources*, Berlin, Germany. Preprints of the Conference, **2014**, 181-187 (In Eng.)
- [19] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. *Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*, **2002**, 55, 2, 217-230 (In Eng.)
- [20] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R., *Proceedings. Pt.B. 12th Int. Congress on Catalysis*, Granada, **2000**, July 9-14: Elsevier 2000, P.1451-1456 (In Eng.)
- [21] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P., *Phys.Chem.*, **2003**, 5, 20, 4402-4406 (In Eng.)
- [22] McGrath M. <http://www.bbc.com/news/science-environment-38170794>. (In Eng.)

УДК 541.128, 547.261, 665.612.3, 662.767, 66.023:088.8, 66.093.673

Л.Р.Сасыкова^{1*}, Е.А.Аубакиров¹, А.М.Налибаева², А.Д. Есмагулова²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби;

²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»;

³Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

Аннотация. Цель работы - приготовление лабораторных и полноразмерных образцов катализаторов, нанесенных на металлические блочные носители, в реакции восстановления оксида азота углеводородами, в процессах полного окисления NO_x, CO, C₃H₈ и на натуральных газах дизель-генератора. Определение устойчивости носителя и активной фазы катализаторов к каталитическим ядам: SO₂ и кислороду. Вторичный носитель катализаторов готовили на основе цеолитов. Для устойчивости катализаторов к ядам в состав носителя вводили модифицированный природный клиноптиллолит Шанканайского месторождения (5%) или H-формы цеолита NaY. Активную фазу катализаторов модифицировали добавками Pt, Co, Ni, Mn, Fe. Введение в состав вторичного носителя клиноптиллолита Шанканайского месторождения увеличивает устойчивость катализаторов к отравлению ядами. Наиболее устойчив к воздействию кислорода Ni-Mn катализатор с добавкой 0,1% Pt (вес.). Для катализаторов на основе Fe, нанесенного на цеолиты разного вида, наибольшая степень превращения NO_x (100% при 500°C) достигается на носителе с добавкой H-формы цеолита NaY. Изучена активность полноразмерных образцов катализаторов на основе платины на стенде на основе дизель-генератора. Степень превращения CO-99,6%, углеводородов-80,7%, оксидов азота - 44,4-61,9%.

Ключевые слова: экология, катализатор, оксид азота, выхлопные газы, дизель-генератор, каталитические яды.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 76 – 81

UDC 547.7/.8:547.796.1

O.A. Nurkenov¹, S.D. Fazylov¹, T.M. Seilkhanov², A.E. Arinova¹,
Z.B. Satpaeva¹, M.Z. Muldahmetov¹, A. Zh. Issaeyeva¹, G.Zh. Karipova¹, A.B. Mukashev¹

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Kazakhstan, Karaganda;

²Kokshetau State University named after Ch. Ualikhanov, Kokshetau, Kazakhstan

SYNTHESIS OF 7-ARYL-5-METHYL-N-PHENYL-4,7-DIHYDROTETRAZOLO[1,5- α]PYRIMIDIN-6-CARBOXAMIDES

Abstract. The article is devoted to the development of preparatively convenient methods of synthesis of new derivatives of tetrazole with the aim of building a new condensed systems of industrially important compounds. The data on the synthesis of 7-aryl-5-methyl-N-phenyl-4,7-dihydro-tetrazolo[1,5- α]pyrimidine-6-carboxamide obtained ternary condensation anilide acetoacetate with substituted aromatic aldehydes and 5-aminotetrazole monohydrate. It is shown that in the absence of fusion of the solvent in equimolar amounts 120-140°C anilide acetoacetate with a mixture of 5-aminotetrazole and substituted aromatic aldehydes (4-methoxybenzaldehyde, 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde) leads to the 7-(4-methoxyphenyl)- and 7-(3-ethoxy-4-hydroxyphenyl)-5-methyl-N-phenyl-4,7-dihydro-tetrazolo[1,5- α]pyrimidine-6-carboxamides respectively. We studied the structure of the synthesized compounds by NMR ¹H and ¹³C spectroscopy, as well as data of two-dimensional spectra COSY (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C). The values of chemical shift, multiplicity, and the integrated intensity of the signals in the ¹H and ¹³C NMR spectra of one-dimensional. With formats COSY spectra (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C) mounted homo- and heteronuclear interactions, confirming the structure of the test compounds.

Keywords: 5-aminotetrazole, 7-aryl-5-methyl-N-phenyl-4,7-dihydro-tetrazolo[1,5- α]pyrimidin-6-carboxamides, aromatic aldehydes, NMR ¹N- and ¹³C spectra.

УДК 547.7/.8:547.796.1

О.А.Нуркенов¹, С.Д.Фазылов¹, Т.М.Сейлханов², А.Е.Аринова¹,
Ж.Б.Сатпаева¹, М.З.Мулдахметов¹, А.Ж.Исаева¹, Г.Ж.Карипова¹, А.Б.Мукашев¹

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда;

²Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, г. Кокшетау

e-mail: nurkenov_oral@mail.ru

СИНТЕЗ 7-АРИЛ-5-МЕТИЛ-N-ФЕНИЛ-4,7-ДИГИДРОТЕТРАЗОЛО [1,5- α]ПИРИМИДИН-6-КАРБОКСАМИДОВ

Аннотация. Статья посвящена разработке препаративно удобных способов синтеза новых производных тетразола с целью построения новых конденсированных систем промышленно важных веществ. Приведены данные по синтезу 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5- α]пиримидин-6-карбоксамидов, полученные трехкомпонентной конденсацией анилида ацетоуксусной кислоты с замещенными ароматическими альдегидами и моногидратом 5-аминотетразола. Показано, что сплавлением при 120-140°C в отсутствие растворителя эквимолекулярных количеств анилида ацетоуксусной кислоты со смесью 5-аминотетразола и замещенных ароматических альдегидов (4-метоксибензальдегид, 3-этокси-4-гидроксибензальдегид) приводит к 7-(4-метоксифенил)- и 7-(3-этокси-4-гидроксифенил)-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5- α] пиримидин-6-карбоксамидам соответственно. Исследованы строения синтезированных соединений

методами ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C). Определены значения химических сдвигов, мультиплетность и интегральная интенсивность сигналов ^1H и ^{13}C в одномерных спектрах ЯМР. С помощью спектров в форматах COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) установлены гомо- и гетероядерные взаимодействия, подтверждающие структуру исследуемых соединений.

Ключевые слова: 5-аминотетразол, 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамиды, ароматические альдегиды, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектры.

Введение. Тетразоловый цикл является основным структурным компонентом фармакопейных препаратов – лозартана, цефазолина, цефметазола [1, 2]. Производные тетразола используются как взрывчатые вещества (напр. комплексы 5-нитротетразола), а 5-аминотетразол применяется как компонент газогенератора в автомобильных подушках безопасности [3]. Ранее в работах [4-10] сообщалось о взаимодействии 5-аминотетразола с различными ароматическими альдегидами и дикарбонильными соединениями с получением пиримидинового цикла, конденсированного 5-членной гетероциклической (тетразольной) системой. Поэтому разработка удобных препаративных способов синтеза новых производных тетразола является актуальной задачей, поскольку эти соединения представляют практический и теоретический интерес.

Продолжая исследования в области синтеза гетероциклических соединений [8,9] с целью построения новых конденсированных систем нами были проведены взаимодействие ароматических альдегидов с 5-аминотетразоломианилидом уксусной кислоты, приводящий к образованию 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамидов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений (**1**, **2**) снимали в ДМСО-*d*₆ на спектрометре JNN-ECA 400 (400 и 100 МГц на ядрах ^1H и ^{13}C) компании «Jeol» производства Японии. Съемка осуществлялась при комнатной температуре с использованием растворителя ДМСО. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного растворителя.

7-(4-Метоксифенил)-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамид (1). Смесь 3,15 г (0,019 моль) анилида уксусной кислоты, 2,64 г (0,019 моль) анисового альдегида, 2 г (0,019 моль) 5-аминотетразола моногидрата выдерживали при 120-140°C в течение 10 мин до прекращения газовыделения. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали этиловым спиртом и выпавший осадок отфильтровывали. Получили 4,39 г (64%) продукта (**1**) с т. пл. 218-219°C (перекристаллизация из ацетонитрила).

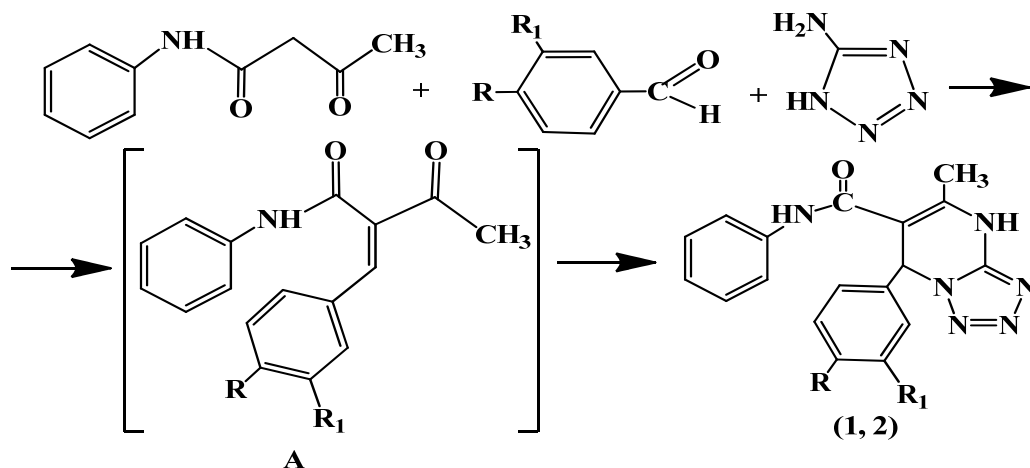
7-(3-Этокси-4-гидроксифенил)-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамид (2) получали аналогично соединению (**1**). Выход продукта (**2**) 2,16 г (56%), т. пл. 245-246°C (перекристаллизация из ацетонитрила).

Результаты и обсуждение

В настоящей работе нами приведены результаты исследования продукта трехкомпонентной реакции взаимодействия анилида уксусной кислоты с ароматическими альдегидами и 5-аминотетразолом в отсутствие растворителя и катализатора. Трехкомпонентная реакция Биджинелли, предложенная изначально для синтеза дигидропиримидин-2(1*H*)-онов реакцией ароматического альдегида, мочевины и уксусного эфира, в настоящее время с большим успехом применяется в синтезе производных дигидропиримидин-2(1*H*)-тионов и различных аннелированных пиримидинов [10-20].

Нами было обнаружено, что сплавление при 120-140°C эквимолекулярных количеств анилида уксусной кислоты со смесью 5-аминотетразола и замещенных ароматических альдегидов приводит к 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамидам (**1,2**). Полученные соединения (**1**, **2**) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО, при нагревании в этаноле, ацетонитриле, нерастворимые в воде.

На основании анализа литературных данных [4-7, 9-12] можно предположить, что на первой стадии реакции, в результате взаимодействия анилида уксусной кислоты с молекулой ароматического альдегида, образуется непредельное соединение *A*, взаимодействие которого с 5-аминотетразолом, приводит к конечному продукту реакции.



$R = \text{CH}_3\text{O}-, R_1 = \text{H}$ (1); $R = \text{OH}, R_1 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ (2).

Предложенный механизм подтверждается анализом данных спектров ИК и ЯМР $^1\text{H}-^{13}\text{C}$. В ИК спектрах соединений (1, 2) наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями амидных групп ($1672\text{-}1684\text{ см}^{-1}$) и групп NH ($3085\text{-}3120\text{ см}^{-1}$).

В спектре ЯМР ^1H соединения (1) идентифицирован синглетный сигнал метильного заместителя в области 2,17 м.д. Для протонов метокси-радикала характерен сигнал в области 3,65 м.д. в виде синглета. Сигналы двух ароматических бензольных ядер наблюдаются в области слабого поля при 6,84-7,48 м.д. Наиболее высокочастотные сигналы в области 9,81 и 10,68 м.д. принадлежат протонам amino- и гидроксо-групп. В спектре соединения (2) кроме сигналов протонов метокси-групп (2,16 м.д.) и протонов amino- и гидроксо-групп (9,78 и 10,62 м.д.) наблюдается сигналы протонов этокси-радикала в области 1,20 (триплет, CH_3-) и 3,86 м.д. (мультиплет, $-\text{CH}_2-$). Сигналы двух ароматических бензольных ядер наблюдаются в области слабого поля (6,68-7,47 м.д.).

Сильнопольные сигналы (17,91 и 55,62 м.д.) углеродного спектра соединения (1) принадлежат атомам метильного и метоксильного заместителей. Углеродные атомы конденсированных азотных циклов резонируют при 59,56, 104,50, 139,29 и 149,45 м.д. В области 114,60-129,29 и 159,94 м.д. наблюдаются сигналы ароматических ядер. Высоко-частотный сигнал при 164,80 м.д. можно отнести к карбонильному атому углерода. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (2) в области сильного поля присутствуют сигналы углерод-ных атомов (15,11, 17,90, 64,47 м.д.), принадлежащим атомам метильного и этоксильного заместителей, а также сигналы углеродных атомов конденсированных азотных циклов (59,88, 104,58, 139,29 и 149,44 м.д.) и ароматических ядер (113,47-147,81 м.д.).

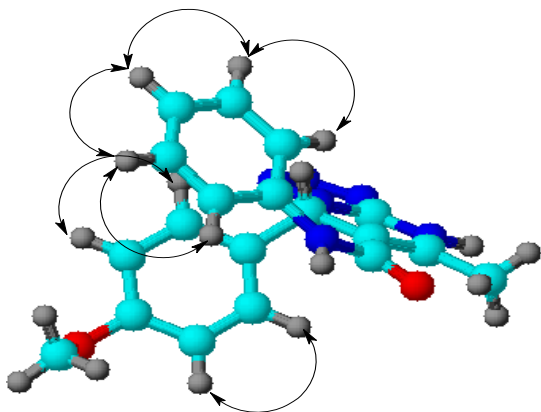


Рисунок 1 - Корреляции COSY ($^1\text{H}-^1\text{H}$) соединения 1

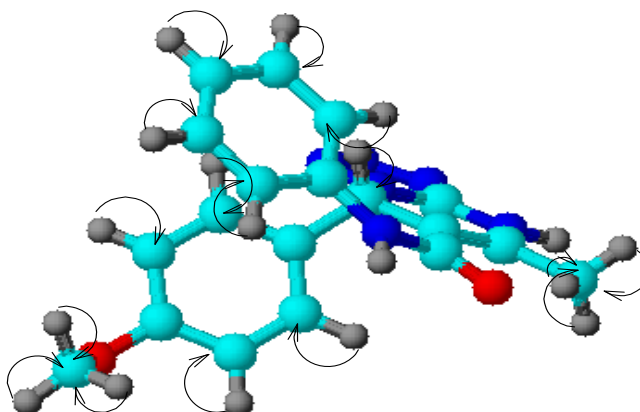


Рисунок 2 - Корреляции HMQC ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$) соединения 1

Строение исследуемого соединения (**1**) подтверждено двумерными спектрами ЯМР. Спиновые взаимодействия через три связи протонов N-фенильного и метокси-фенильного ядер были выявлены с помощью COSY спектра. Гетероядерные корреляции H-C через одну связь установлены посредством спектра HMQC (рис. 1-4).

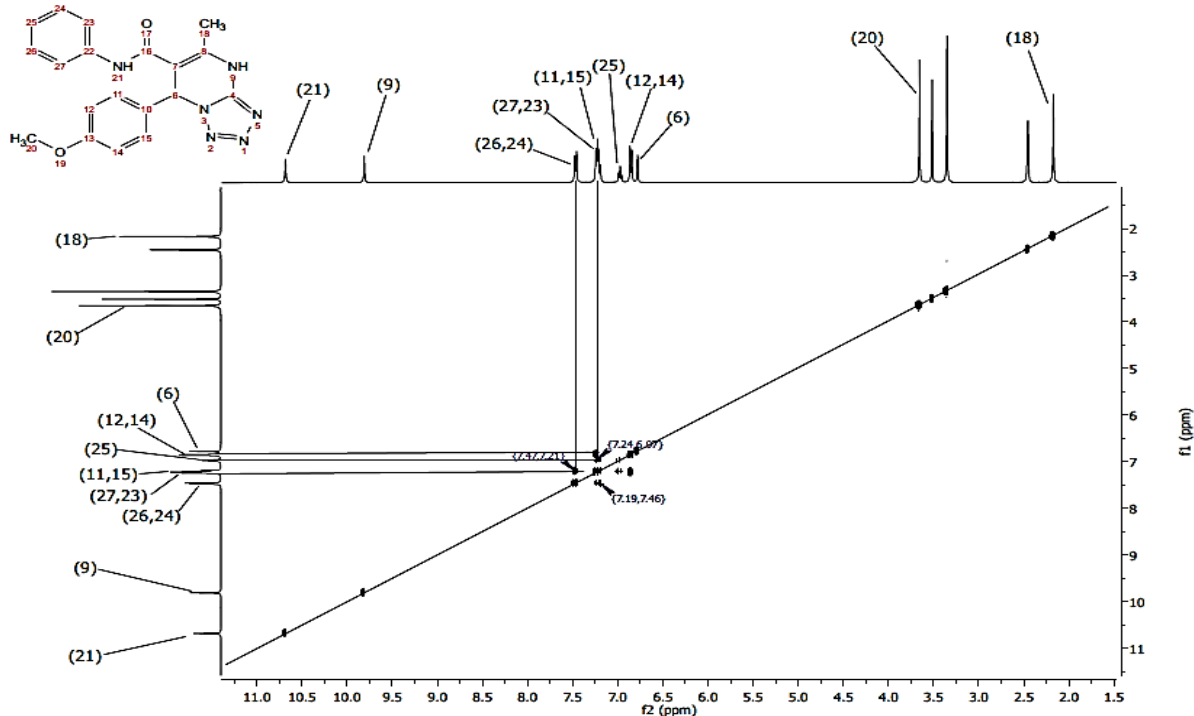


Рисунок 3 -COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектр соединения **1**

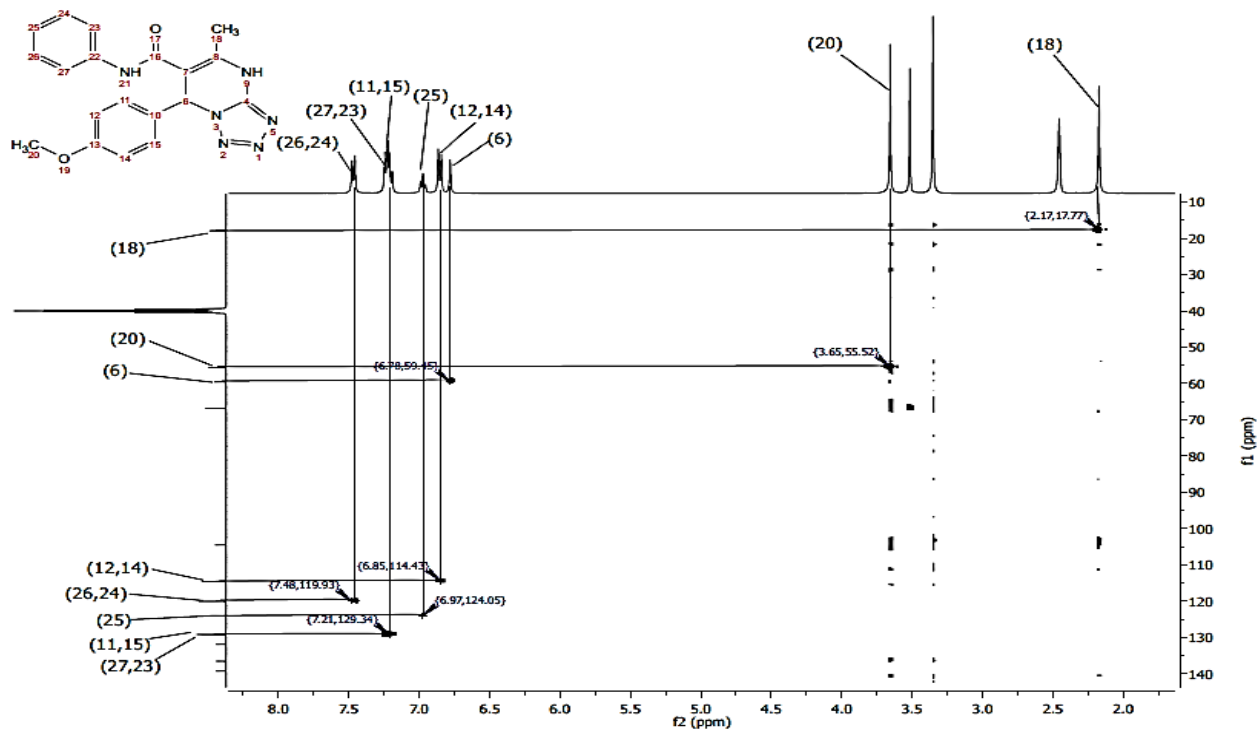


Рисунок 4-НMQC (^1H - ^{13}C) ЯМР спектр соединения **1**

Выводы. В результате проведенных исследований впервые осуществлен синтез новых 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамидов. На основании анализа спектральных данных их строения методами ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) предложен механизм реакции, согласно которой образование конечного продукта происходит через промежуточную стадию взаимодействия анида ацетоуксусной кислоты с молекулой ароматического альдегида.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки и Министерства образования РК по «Программно-целевое финансирование», № гос. регистрации 0115РК01782.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колдобский Г.И., Островский В.А. Тетразолы // Усп. химии. –1994. - Т.63, № 10. – С. 847-865.
- [2] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – Минск: Беларусь, 1997. - Т.1. - С. 110-111.
- [3] Гетероциклические соединения / под ред. Эльдерфилда Р. -М.: Мир, 1969. -Т.8. -С. 8.
- [4] Гейн В.Л., Замараева Т.М., Носова Н.В., Вахрин М.И., Слепухин П.А. Синтез 7-арил-N-метил(N,N-диэтил)-5-метил-4,7-дигидротетразоло-[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамидов // Журн. орг. химии. – 2012. – Т. 48, Вып. 3. – С. 422-425.
- [5] Гейн В.Л., Мишунин В.В., Цыплякова Е.П., Вахрин М.И., Слепухин П.А. Синтез и взаимодействие с гидразингидратом метиловых эфиров 7-арил-6-(2-тиеноил)-4,7-дигидротетразоло- [1,5-*a*]пиримидин-5-карбоновых кислот // Журн. орг. химии. – 2011. – Т. 47, Вып. 7. – С. 1060-1064.
- [6] Гейн В.Л., Владимиров И.Н., Федорова О.В., Курбатова А.А., Носова Н.В., Крылова И.В., Вахрин М.И. Синтез алкил 5-арил-7-метил-1,5-дигидротетразоло-[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилатов // Журн. орг. химии. - 2010. - Т. 46, Вып. 5. - С. 707-712.
- [7] Гейн В.Л., Замараева Т.М., Зорина А.А., Левандовская Е.Б., Носова Н.В., Вахрин М.И. Синтез N,N-диметил (диэтил)-7-арил-5-метил-4,7-дигидротетразоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксамидов // Журн. орг. химии. - 2009. - Т. 45, Вып. 6. - С. 954-955.
- [8] Фазылов С.Д., Аринова А.Е., Нуркенов О.А., Болдашевский А.В. Трехкомпонентная циклоконденсация тиомочевины, ацетоуксусного эфира и замещенных бензальдегидов в условиях микроволновой активации // Журн. общ. химии. -2012. – Т. 82, Вып. 2. – С. 343-343.
- [9] Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сейлханов Т.М., Животова Т.С., Аринова А.Е., Сатпаева Ж.Б., Исаева А.Ж., Карипова Г.Ж., Мукашев А.Б., Мулдахметов З.М. Синтез и модификация 5-этоксид-6-метил-4-(4-диэтил-аминофенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата // Известия НАН РК. Серия химии и технологии -2016. - №2(416). - С.77-84.
- [10] Вдовина С. В., Мамедов А.О. Новые возможности классической реакции Биджинелли // Успехи химии. – 2008. – Т.77, Вып. 2. - С. 1091-1128.
- [11] Suresh T., Swamy S.K., Reddy V.M. Synthesis and bronchodilatory activity of new 4-aryl-3,5-bis(2-chlorophenyl)-carbamoyl-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridines & their 1-substituted analogues // Ind. Journal of Chem. Sect. B. – 2007. – Vol. 46B, № 1. – P. 115-121.
- [12] Desai B.G., Sureja D., Nalapara Y., Shah A., Saxena A.K. Synthesis and QSAR studies of 4-substituted phenyl-2,6-dimethyl-3,5-bis-N-(substituted phenyl)carbamoyl-1,4-dihydropyridines as potential antitubercular agents // Bioorg. Med. Chem. – 2001. – № 9. – P. 1993.
- [13] Shah A., Bariwal J., Molnár J., Kawase M and Motohashi N. // Topics in Heterocyclic Chemistry. – 2008. – Vol.15. – P. 201-252.
- [14] Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. – Харьков: Фолио, – 1998. – 148 с.
- [15] Wipf P., Cunningham V. A solid phase protocol of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis suitable for combinatorial chemistry // Tetrahedron Lett. – 1995. – № 36. – P. 7819.
- [16] Gupta R., Gupta A.K., Paul S., Kachroo P.L. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // Ind. Journal of Chem. Sect. B. – 1995. – № 34. – P. 151-153.
- [17] Grover G.J., Dzwonczyk S., McMullin D.M., Normandin C.S., Moreland S.J. Pharmacologic Profile of the Dihydropyrimidine Calcium Channel Blockers SQ 32,547 and SQ 32,946 // Journal Cardiovasc. Pharmacol. – 1995. – № 26. – P. 289-291.
- [18] Колосов М.А., Орлов В.Д. 3-N-Ацилирование 5-карбэтоксид-6-метил-4-фенил-3,4-дигидропиримидин-2-она в системе карбоновая кислота– SOCl_2 // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 2. – С. 292-293.
- [19] Kappe C.O. 100 Years of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis // Tetrahedron. – 1993. – Vol. 49, № 32. – P. 6937-6963.
- [20] Колосов М.А., Орлов В.Д. Синтез производных 3-метил-4-фенил-3а,4,5,6,7а-гексагидро-1Н-пирозоло[4,5-*d*]пиримидин-6-она // Химия гетероциклических соединений. – 2007. – № 10. – С. 1586-1588.

REFERENCES

- [1] Koldobskii G.I., Ostrovsky V.A. *Phys. chemistry.*, **1994**, 10, 847-865 (in Russ.).
- [2] Mashkovskii M.D. *Drugs.* - Minsk: *Belarus*, **1997**. - V.1. - 110-111 p (in Russ.).

- [3] Heterocyclic compounds / ed. Elderfilda R. - M.: Mir, 1969. - V.8. - 8 p (in Russ.).
- [4] Gein V.L., Zamaraeva T.M., Nosov N.V., Vakhnin M.I., Slepukhin P.A. *Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 3, 422-425 (in Russ.).
- [5] Gein V.L., Mishunin V.V., Tsypliyakova E.P., Vakhnin M.I., Slepukhin P.A. *Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 7, 1060-1064 (in Russ.).
- [6] Gein V.L., Vladimirov I.N., Fedorova O.V., Kurbatov A.A., Nosov N.V., Krylova I.V., Vakhnin M.I. *Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 5, 707-712 (in Russ.).
- [7] Gein V.L., Zamaraeva T.M., Zorina A.A., Lewandowski E.B., Nosov N.V., Vakhnin M.I. *Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 6, 954-955 (in Russ.).
- [8] Fazylov S.D., Arinova A.E., Nurkenov O.A., Boldashevsky A.B. *Russian Journal of General Chemistry*, **2012**, 6, 954-955 (in Russ.).
- [9] Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Zhivotova T.S., Arinova A.E., Issaeyeva A. Zh., Karipova G. Zh., Mukashev A.B., Muldahmetov Z.M. *Proceedings of National Academy of Sciences of Kazakhstan. Series of Chemistry and Technology*, **2016**, 2, 77-84 (in Russ.).
- [10] Vdovin S.V., Mamedov A. O. *Russian Chemical Reviews*, **2008**, 2, 1091-1128 (in Russ.).
- [11] Suresh T., Swamy S.K., Reddy V.M. *Ind. Journal of Chem. Sect. B.*, **2007**, 1, 115-121 (in Eng.).
- [12] Desai B.G., Sureja D., Nalapara Y., Shah A., Saxena A.K. *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, 9, 1993 (in Eng.).
- [13] Shah A., Bariwal J., Molnár J., Kawase M and Motohashi N. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, **2008**, 15, 201-252 (in Eng.).
- [14] Desenko S.M., Orlov V.D. Azaheterocycle based unsaturated aromatic ketones. - Kharkov: *Folio*, 1998. - 148 p (in Russ.).
- [15] Wipf P., Cunningham V. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 7819 (in Eng.).
- [16] Gupta R., Gupta A.K., Paul S., Kachroo P.L. *Ind. Journal of Chem. Sect. B.*, **1995**, 34, 151-153 (in Eng.).
- [17] Grover G.J., Dzwonczyk S., McMullin D.M., Normadinam C.S., Moreland S.J. *Journal Cardiovasc. Pharmacol*, **1995**, 26, 289-291 (in Eng.).
- [18] Kolosov M.A., Orlov V.D. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2005**, 2, 292-293 (in Russ.).
- [19] Kappe C.O. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 32, 6937-6963 (in Eng.).
- [20] Kolosov M.A., Orlov V.D. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2007, 10, 1586-1588 (in Russ.).

UDC 547.7/.8:547.796.1

**О.А. Нуркенов¹, С.Д. Фазылов¹, Т.М. Сейілханов², А.Е. Әрінова¹,
Ж.Б. Сәтпаева¹, М.З. Молдахметов¹, А.Ж. Исаева¹, Г.Ж. Кәріпова¹, А.Б. Мұқашев¹**

¹ҚР Органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды қ., Қазақстан
²Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау қ., Қазақстан

E-mail: nurkenov_oral@mail.ru

**7-АРИЛ-5-МЕТИЛ-N-ФЕНИЛ-4,7-ДИГИДРОТЕТРАЗОЛО [1,5-а]
ПИРИМИДИН-6-КАРБОКСАМИДТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ**

Аннотация. Мақала өндірістік маңызы зор жаңа конденсіндірілген жүйелі заттарды синтездеу үшін тетразолдың жаңа туындыларын алудың препаративті ыңғайлы жолдарын жасауға арналған. Мақалада ацетосірке қышқылының аниліді, орын ауыстырылған артоматтық альдегидтер және 5-аминотетразол моногидратымен үшкомпонентті конденсациясы арқылы алынатын 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло [1,5-а] пиримидин-6-карбоксамидтерді синтездеу туралы мәліметтер келтірілді. Еріткішсіз эквимолекулярлық мөлшерде ацетосірке қышқылының анилідін 5-аминотетразол мен орын ауыстырылған артоматтық альдегидтер (4-метоксибензальдегид, 3-этокси-4-гидроксибензальдегид) қоспасымен 120-140°C-да балқыту арқылы сәйкесінше 7-(4-метоксифенил) - және 7-(3-этокси-4-гидроксифенил) - 5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло - [1,5-а] пиримидин-6-карбоксамидтер алынуы көрсетілді. Синтезделген қосылыстардың құрылымы ЯМР ¹H- мен ¹³C-спектроскопия, екі кеңістікті COSY (¹H-¹H) и HMQC (¹H-¹³C) әдістерімен зерттелді. Бір кеңістікті ЯМР спектрлерінде химиялық қозғалыстардың сандық мәндері, мультиплеттілігі және ¹H и ¹³C сигналдарының интегралды қарқындылығы анықталды. Зерттелген қосылыстардың құрылымы COSY (¹H-¹H) и HMQC (¹H-¹³C) спектрлері көмегімен гомо - и гетероядерлы арақатынасын анықтау арқылы дәлелденді.

Түйін сөздер: 5-аминотетразол, 7-арил-5-метил-N-фенил-4,7-дигидротетразоло [1,5-а] пиримидин-6-карбоксамидтер, ароматтық альдегидтер, ЯМР¹H- және ¹³C спектрлер.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 82 – 90

I. Yu. Silachyov

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

E-mail: silachyov@inp.kz

**NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF GEOLOGICAL SAMPLES
FOR RARE METALS USING Fe AS AN INTERNAL STANDARD**

Abstract. Instrumental neutron activation analysis (INAA) of mineral resources element content is still beyond comparison concerning its precision and sensitivity among the other up-to-date nondestructive analytical techniques. Nevertheless, constant pressure from them INAA encounters in the market of analytical services brought to the necessity to develop new INAA approaches to enhance its competitive strength, and this is especially important for rare metal analysis. The present work deals with one of such approaches consisting in applying the internal standard method to the single comparator INAA of geological samples based on the results of another independent analytical method. X-ray fluorescence (XRF) analysis with a laboratory spectrometer RLP-21T by a domestic producer was used as such a method. Fe as the internal comparator to conduct INAA is determined with high precision by XRF analysis, not worse than the uncertainties associated to expensive high-quality reference materials (CRM) certified for element content in rocks and minerals.

Applicability analysis of the simplified INAA under consideration comparing with classical single comparator method or K_0 -method showed its broad potential to solve the task. To evaluate trueness of a range or rare metal analysis, including rare-earth metals, 17 elements in 13 geological CRMs were measured, a part of them being not certified for Fe content. Relative uncertainty of this metal analysis by comparator INAA using Fe as the internal standard appeared not more than 8%. Along with other advantages it makes possible to recommend this approach to implement routine analysis of a large series of similar rock types according to III category of precision.

Keywords: neutron activation analysis, rare metals, geological samples

УДК 543.621

И. Ю. Силачѳв

РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

**НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Fe
В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА**

Аннотация. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) элементного состава минерального сырья до сих пор непревзойден в отношении чувствительности и точности среди современных неdestructивных методов анализа. Однако постоянное давление с их стороны на рынке аналитических услуг привело к необходимости разработки новых подходов к ИНАА для повышения его конкурентоспособности, что особенно актуально для анализа редких металлов. В данной работе рассмотрен один из таких подходов, заключающийся в применении способа внутреннего стандарта в компараторном ИНАА геологических образцов по результатам другого независимого метода. В качестве такового использован рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА), выполняемый с помощью лабораторного прибора РЛП-21Т отечественного производителя. Fe, как внутренний компаратор для ИНАА, определяется методом РФА с высокой точностью, не уступающей погрешности аттестации элементов в дорогостоящих высококачественных стандартных образцах (СО) состава горных пород и минералов.

Анализ условий применимости рассматриваемого упрощенного варианта ИНАА по сравнению с классическим компараторным или K_0 методом показал возможность его широкого использования для решения поставленной задачи. С целью оценки правильности определения содержания ряда редких металлов, включающих редкоземельные металлы, проведен анализ 17 элементов в 13 СО геологических объектов, в том числе часть из них, не аттестованных на содержание Fe. Относительная погрешность анализа этих металлов компараторным ИНАА, с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта, составила не более 8%. Вместе с другими преимуществами это позволяет рекомендовать данный подход для рутинного анализа по III категории точности крупных партий близких по составу геологических образцов.

Ключевые слова: нейтронно-активационный анализ, редкие металлы, геологические образцы.

Введение. Инструментальный нейтронно-активационный анализ – один из немногих современных методов, применяемых для решения сложных аналитических задач, таких как определение содержания редких металлов (РМ) в геологических образцах и минеральном сырье [1-6].

Среди различных способов стандартизации, в ИНАА широко распространен относительный метод с применением стандартных образцов состава в качестве внешнего стандарта, ввиду его очевидной простоты и надежности при соблюдении определенных условий анализа [7] и требований к СО. К основным недостаткам использования стандартных образцов относят их высокий расход, высокую стоимость и ограниченность по ассортименту высококачественных СО с низкими погрешностями аттестованных значений, не превышающими (8-10)% [8]. Более доступные СО, например, производства ИГХ СО РАН [9], в ряде случаев не позволяют проводить количественный анализ по III категории точности [10] из-за высоких погрешностей аттестованных элементов. Другой недостаток относительного метода – необходимость корректировки интенсивностей аналитического сигнала СО из-за спектральных интерференций и продуктов деления U. Источником дополнительной погрешности анализа может также служить неоднородность материала СО при взятии небольшой навески (обычно не более 100 мг).

В отличие от относительного метода, компараторный ИНАА, включая K_0 -метод, не требует стандартных образцов для построения градуировочных зависимостей. Удельную активность радионуклида-компаратора пересчитывают в удельные активности радионуклидов анализируемых элементов с помощью основного уравнения нейтронно-активационного анализа и набора табличных констант [11]. В качестве элемента-компаратора чаще всего используют Au в составе Au-содержащей Al проволоки или фольги. Поскольку компаратор представляет собой отдельный образец, компараторный ИНАА также опирается на способ внешнего стандарта.

Компараторный метод стандартизации устраняет большинство недостатков относительного метода, обусловленных использованием СО. Собственный недостаток метода – необходимость введения поправок, вызванная различием геометрий измерений и свойств материалов образцов и компаратора. Компараторный ИНАА требует оценки дополнительных параметров нейтронного потока и, следовательно, более сложных вычислений [12]. Он также может привести к потере точности анализа по сравнению с относительным методом вследствие влияния эффекта самопоглощения нейтронного потока как результат существенного различия массы, геометрической формы и состава компаратора и геологических образцов.

Использование в компараторном методе способа внутреннего стандарта позволяет повысить точность анализа за счет учета геометрии измерений и состава каждого образца. При наличии внутриоблучательного контейнера существенного градиента потока нейтронов, он будет учитываться автоматически.

Для расчета содержаний анализируемых элементов необходимо знать отношение плотностей потоков резонансных и тепловых нейтронов $1/f$ в каждом образце. Однако, как отмечено в руководстве по программному обеспечению K_0 -метода, это отношение не меняется как внутри облучательного контейнера, так и со временем [13]. Поэтому при облучении схожих образцов в одной и той же позиции выбранного канала, отношение $1/f$ во всех образцах можно считать неизменным. В этом случае для расчета массовых долей элементов способом внутреннего стандарта достаточно знать содержание только одного элемента в каждом образце.

В качестве элемента сравнения используют матричные и основные элементы – Ca, Na, Rb, Sc [14-17], в зависимости от объекта исследований. При анализе геологических образцов наиболее

удобным внутренним компаратором считают Fe [19], поскольку изотоп ^{59}Fe обладает подходящим набором ядерно-физических констант, а элемент Fe характеризуется высоким кларковым содержанием и широко распространен во всех типах горных пород.

Существуют различные способы определения массовой доли элемента сравнения, включая стандартный K_0 -метод и относительный метод. Можно также использовать независимый метод, например, в работе [20] с этой целью был впервые предложен рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА). Значительный прогресс, достигнутый за последнее время в энергодисперсионном варианте РФА, позволяет определять содержания Fe в горных породах с относительной погрешностью, сопоставимой с погрешностью аттестации РМ в высококачественных СО. К неизменным достоинствам этого подхода относят частое комплексирование методов РФА и ИНАА, что делает содержание Fe в геологических образцах легко доступным [21].

В данной работе проведена экспериментальная оценка правильности однокомпараторного ИНАА с использованием Fe, определенного по результатам РФА, в качестве внутреннего стандарта для измерения содержания ряда редких и редкоземельных металлов в СО состава различных геологических объектов.

Теоретическое обоснование

Содержание любого элемента в анализируемом образце C_a (%) способом внутреннего стандарта может быть получено на основании уравнения простого компараторного метода стандартизации [11] (индекс a соответствует определяемому элементу, индекс c – компаратору):

$$C_a = C_c \frac{k_c J_a \varepsilon(E_c)(f + Q_0^c)(SDC)_c G_c F_c}{k_a J_c \varepsilon(E_a)(f + Q_0^a)(SDC)_a G_a F_a} K_{a,c}, \quad (1)$$

где C_c – содержание элемента-компаратора (%); J – скорость счета за вычетом фона в пике полного поглощения аналитических гамма-линий соответствующего изотопа, имп/с; $\varepsilon(E)$ – относительная эффективность регистрации детектором гамма-излучения измеряемой энергией, %; Q_0 – отношение резонансного интеграла I_0 (см²) к сечению активации тепловыми нейтронами σ_0 (см²); f – отношение плотностей потоков тепловых и резонансных нейтронов; S – коэффициент «насыщения», зависящий от времени облучения t_{ir} и постоянной распада λ ; D – коэффициент распада, зависящий от времени «остывания» t_d после окончания облучения; C – поправка на время измерения образца t_m ; G – коэффициент коррекции самопоглощения образцом потока тепловых и резонансных нейтронов; F – коэффициент коррекции самопоглощения образцом гамма-излучения аналитической линии; и k – коэффициент (k -фактор), образованный из произведения ядерных констант:

$$k = \sigma_0 \theta P_\gamma M^{-1}, \quad (2)$$

где θ – доля активируемого изотопа в естественной смеси изотопов; P_γ – выход аналитической гамма-линии (%), M – атомная масса элемента, Да.

Эмпирический поправочный коэффициент $K_{a,c}$ компенсирует систематическую погрешность анализа, обусловленную погрешностями определения ядерных констант, экспериментального параметра f и градуировки детектора по эффективности регистрации.

Фактор времени SDC в явном виде может быть представлен следующим образом:

$$SDC = (1 - \exp(-\lambda t_{ir})) \exp(-\lambda t_d) (1 - \exp(-\lambda t_m)) / \lambda t_m. \quad (3)$$

Как и должно быть для способа внутреннего стандарта, выражение (1) не содержит геометрического фактора, а также массы образца (в отличие от способа внешнего стандарта), поскольку используемое для расчета C_a содержание элемента-компаратора относится к тому же образцу.

В случае проведения анализа по долгоживущим радионуклидам поправка на время измерения C всегда составляет менее 1%, и ей можно пренебречь.

Коэффициент коррекции самопоглощения G очень близок к 1 для подавляющей части типов горных пород, руд и минералов при массе навески образца до 200 мг, и им также можно пренебречь [22]. Если содержание элемента сравнения определено по независимой методике измерений, ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта может быть применен для анализа образцов подверженных самопоглощению тепловых нейтронов, поскольку этот эффект влияет одинаково на все элементы в образце [17]. Даже в случае анализа рудных содержаний редкоземельных металлов, характеризующихся высокими значениями I_0 и σ_0 , эффект самопоглощения можно легко свести до пренебрежимой величины (<5%) путем простого уменьшения навески анализируемого образца.

Коэффициент коррекции самопоглощения гамма-излучения F необходимо принимать во внимание только в случае анализа объемных образцов [23] или при определении элементов в тяжелой матрице [24], и им можно вполне пренебречь при ИНАА небольших навесок геологических образцов в обычной Al-Si матрице.

Для вычисления отношения $1/f$ в образцах должны быть известны содержания, по крайней мере, двух легко определяемых элементов с низким и высоким значениями Q_0 . Если первый их них – Fe, то вторым, в зависимости от содержания, может быть Rb, Sr, Ba, Cs, Th, или U. Значения $1/f$ получают, решая систему из двух уравнений (1) для двух элементов. Тогда для обычных условий анализа горных пород, при которых перечисленные выше коэффициенты коррекции стремятся к 1, отношение потоков эпитепловых и тепловых нейтронов составляет ($Q_{0,1} \ll Q_{0,2}$):

$$\frac{1}{f} = \frac{C_2 \sigma_{0,2} - C_1 B \sigma_{0,1}}{C_1 B I_{0,1} - C_2 I_{0,2}}, \quad (4)$$

где

$$B = \frac{J_2 \varepsilon(E_1) M_2 \theta_1 P_{\gamma,1}(SD)_1}{J_1 \varepsilon(E_2) M_1 \theta_2 P_{\gamma,2}(SD)_2}$$

и нижние индексы 1 и 2 соответствуют двум элементам. Такой способ расчета приемлем, если нейтронный поток не слишком термализован, как, например, в исследовательском реакторе ВВР-К. В случае высокотермализованного потока неопределенность оценки величины $1/f$ будет слишком высока, и тогда для ее расчета необходимо использовать метод Cd-го отношения.

Методика исследования

С целью оценки значений $1/f$ и $K_{a,Fe}$ использованы архивные данные измерений стандартных образцов относительным методом ИНАА за продолжительный период времени (18 месяцев). Коэффициенты коррекции $K_{a,Fe}$ для определения содержания РМ по отношению к Fe в качестве внутреннего стандарта оценены на основании нескольких десятков измерений до 10 различных СО: горных пород и минералов, почвы, золы уноса и донных отложений. Некоторые стандартные образцы не участвовали в оценке, поскольку они приводили к значениям $K_{a,Fe}$, несопоставимым с другими в пределах разумного расхождения <10%, либо не обеспечивали необходимую воспроизводимость. Не рассматривая случаев низкой скорости счета аналитических гамма-линий, это расхождение было объяснено высокой погрешностью аттестации РМ, а также существенными спектральными интерференциями. Повышенное рассеяние отдельных значений $K_{a,Fe}$ замечено для СО с высокими значениями рекомендуемой представительной массы навески (>200 мг) для соответствующих элементов.

Определение содержания Fe в СО состава геологических объектов выполнено методом РФА с использованием лабораторного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра РЛП-21Т (ТОО «АспанГЕО», Алматы), предназначенного для анализа порошковых проб горных пород, минералов, руд, концентратов и т.д., внесенного в Реестр Государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан. В соответствии с зарегистрированной методикой анализа, приписанные значения относительной погрешности определения содержания

Fe составляют (2-8)%, что сопоставимо с неопределенностью аттестованных значений РМ в высококачественных СО [8]. Алгоритм обработки спектра, реализованный в РЛП-21Т, включает учет эффекта матрицы на основе высокоэффективного варианта метода фундаментальных коэффициентов, не требующего измерения стандартных образцов для расчета содержаний.

Масса анализируемого образца (Al-Si матрица) в кювете спектрометра достигает (5-7) г и существенно превышает массу навески того же материала для проведения ИНАА. Довольно большой образец – важное преимущество РФА, снимающее вопрос представительности (минимальной массы), актуальный при анализе микроэлементного состава минерального сырья методом ИНАА. Поэтому, если использовать Fe в качестве внутреннего стандарта в компараторном ИНАА, случайная погрешность измерений должна быть меньше, чем в случае анализа относительным методом.

Оценка правильности определения содержаний ряда редких металлов описываемым вариантом ИНАА проведена с помощью комплекта многоэлементных СО состава различных материалов, произведенных в ряде европейских стран, КНР и в Российской Федерации.

Навески выбранных СО массой около 100 мг запечатывали в двойные полиэтиленовые пакетики, упаковывали в Al фольгу и помещали в облучательный контейнер. Облучение образцов проведено в течение (2-3) ч в «мокрое» канале №8-9, позиция №3, легководного исследовательского реактора ВВР-К Института ядерной физики (ИЯФ) РК при плотности потока нейтронов порядка $10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Гамма-спектрометрические измерения облученных образцов проводили дважды – спустя 7 и 30 дней «остывания». Время набора спектра составляло 20 минут и 40 минут, соответственно. В обоих случаях использовали гамма-спектрометрический комплекс производства Canberra, состоящий из коаксиального детектора из сверхчистого Ge с расширенным энергетическим диапазоном GX5019 (относительная эффективность регистрации 50%, энергетическое разрешение 1.86 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co) и многоканального анализатора импульсов DSA-1000. Градуировка детектора по относительной эффективности регистрации проведена с помощью образцового источника гамма-излучения изотопов европия (^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{155}Eu) и изотопного источника ^{133}Ba , оба производства Canberra. Набор и последующую обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения, разработанного в ИЯФ. Коэффициенты вклада продуктов деления U для определения La, Ce, Nd и Ho найдены эмпирически, путем облучения и измерения специального образца, приготовленного из стандартного раствора U производства Perkin Elmer.

Таблица 1 – Основные ядерные параметры и интерференции радионуклидов, используемых для ИНАА редких металлов способом внутреннего состава

Радионуклид	Период полураспада, дней	Энергия, кэВ	Квантовый выход, %	Интерференции
^{59}Fe	44.5	1099.2	56.5	
^{46}Sc	83.8	889.3	99.9	
^{140}La	1.7	1596.2	95.4	U(n,f)
^{141}Ce	32.5	145.4	48.3	U(n,f)
^{147}Nd	11.0	91.1	28.1	U(n,f)
^{153}Sm	1.9	103.2	29.3	^{239}Np , ^{153}Gd
^{152}Eu	4943	121.8	28.7	
^{153}Gd	240.4	103.2	21.1	^{153}Sm , ^{233}Pa
^{160}Tb	72.3	298.6	26.1	
^{166}Ho	1.1	80.6	6.7	^{133}Xe
^{170}Tm	128.6	84.3	2.5	^{182}Ta
^{175}Yb	4.2	396.3	13.2	
^{177}Lu	6.6	208.4	10.4	
^{86}Rb	18.8	1077.0	8.6	
^{134}Cs	754	604.7	97.6	
^{181}Hf	42.4	482.2	80.5	
^{182}Ta	114.7	1221.4	27.2	
^{233}Pa (^{232}Th)	26.9	311.9	38.5	

Основные ядерные параметры аналитических гамма-линий радионуклидов, используемые для определения содержаний ряда РМ, и учитываемые интерференции приведены в Таблице 1. $U(n,f)$ означает тот же самый радионуклид, как продукт деления U . ^{133}Xe – тоже продукт деления U , но уже учитывался как спектральная интерференция. Влияние других интерференций в близких по составу матрицах незначительно и не учитывалось.

Отношение потоков эпитепловых и тепловых нейтронов и его временная стабильность в выбранной позиции канала №8-9 оценены на основании уравнения (4) с помощью нескольких СО, неоднократно облученных в разное время. Для расчета отдельных значений $1/f$ использованы Rb и Cs, поскольку для этих элементов с высоким Q_0 скомпилировано максимальное количество (около 90) индивидуальных оценок $1/f$. Как и ожидалось, временного тренда величины $1/f$ выявлено не было. Статистический анализ показал, что все значения сформированной выборки принадлежат одной генеральной совокупности, которая может быть описана нормальным законом распределения. В этом случае среднее значение величины $1/f$ составляет 0.028 ± 0.004 ($P = 0.95$, $\sigma = 0.002$) – обычное отношение для частично термализованного потока легководных реакторов. Несмотря на большое количество измерений, погрешность среднего довольно велика (около 14%), что говорит о необходимости использования других элементов в этих целях, например Zr. Два изотопа Zr со значениями Q_0 5.3 и 252 позволяют более точно оценить величину $1/f$ по одному элементу.

Результаты и обсуждение

Для оценки правильности определения содержания ряда редкоземельных металлов компараторным ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта выбраны 3 стандартных образца, массовая доля Fe в которых не аттестована: BCR-667 (отложения в эстуарии, Бельгия), CC-690 (известковая почва, Великобритания) и SL-3 (речные отложения, МАГАТЭ). Облучение и измерение этих СО выполнено, как описано выше. Определение содержания Fe проведено с помощью РЛП-21Т. Измеренные значения содержаний РЗМ вместе с аттестованными значениями приведены в Таблице 2. Прочерки означают отсутствие аттестованных значений. Абсолютная погрешность измеренных значений оценена на основании приписанного показателя точности методики выполнения измерений на рентгенофлуоресцентном спектрометре РЛП-21Т [25] и статистической погрешности определения соответствующих элементов методом ИНАА.

Таблица 2 – Результаты определения содержания редкоземельных металлов компараторным ИНАА с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта

Стандартный образец	BCR-667		CC-690		SL-3	
	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение
Fe, %*	-	4.72 ± 0.17	-	2.27 ± 0.17	-	1.07 ± 0.08
Sc, г/г	13.7 ± 0.7	14.2 ± 0.9	7.9 ± 0.9	7.9 ± 0.5	3.91 ± 0.27	3.82 ± 0.26
La, г/г	27.8 ± 1.0	30.2 ± 1.7	24.4 ± 1.7	24.6 ± 1.5	22.5 ± 1.0	22.7 ± 1.4
Ce, г/г	56.7 ± 2.5	56.6 ± 3.3	49.1 ± 2.5	46.1 ± 2.8	45.5 ± 1.7	46.6 ± 2.8
Nd, г/г	25.0 ± 1.4	24.1 ± 1.4	19.1 ± 2.2	18.8 ± 1.3	21.5 ± 1.5	20.8 ± 1.3
Sm, г/г	4.66 ± 0.20	5.06 ± 0.30	3.5 ± 0.4	3.5 ± 0.2	3.83 ± 0.30	4.05 ± 0.25
Eu, г/г	1.00 ± 0.05	1.08 ± 0.07	-	0.75 ± 0.05	0.66 ± 0.02	0.63 ± 0.04
Gd, г/г	4.41 ± 0.12	4.09 ± 0.24	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.2	-	3.23 ± 0.24
Tb, г/г	0.682 ± 0.017	0.691 ± 0.042	0.50 ± 0.07	0.49 ± 0.03	0.49 ± 0.05	0.47 ± 0.04
Ho, г/г	0.80 ± 0.06	0.82 ± 0.06	-	0.63 ± 0.06	-	0.51 ± 0.05
Tm, г/г	0.326 ± 0.025	0.354 ± 0.026	0.232 ± 0.026	0.247 ± 0.019	-	0.235 ± 0.019
Yb, г/г	2.20 ± 0.09	2.30 ± 0.14	1.57 ± 0.19	1.65 ± 0.11	1.89 ± 0.12	1.75 ± 0.12
Lu, г/г	0.325 ± 0.020	0.353 ± 0.025	-	0.26 ± 0.02	0.30 ± 0.03	0.28 ± 0.02

* - по данным РФА

Таблица 3 – Результаты определения содержания Hf и Ta компараторным ИНАА с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта

Стандартный образец	Тип СО	Fe, % *	Hf, г/г		Ta, г/г	
			Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение
07104	Горная порода	3.41 ± 0.17	2.9 ± 0.5	2.7 ± 0.2	0.40 ± 0.10	0.38 ± 0.03
BIL-1	Байкальский ил	4.90 ± 0.17	3.9 ± 0.7	4.0 ± 0.3	0.84 ± 0.15	0.82 ± 0.06
Soil-7	Почва	2.74 ± 0.17	5.10 ± 0.35	5.15 ± 0.36	0.80 ± 0.20	0.82 ± 0.06
СГД-2А	Габбро эссектитовое	7.79 ± 0.30	5.3 ± 0.9	5.6 ± 0.4	0.50 ± 0.10	0.51 ± 0.04
FFA-1	Зола уноса	4.95 ± 0.17	6.09 ± 0.45	6.20 ± 0.44	2.11 ± 0.16	2.06 ± 0.15
73301	Горная порода	1.43 ± 0.08	6.3 ± 0.8	6.1 ± 0.4	7.2 ± 0.7	7.0 ± 0.5
07406	Почва	5.77 ± 0.30	7.5 ± 0.8	7.6 ± 0.6	5.3 ± 0.6	5.5 ± 0.4
07110	Трахит-андезит	3.14 ± 0.17	7.5 ± 1.1	7.9 ± 0.6	1.42 ± 0.26	1.42 ± 0.10
СГ-3	Гранит апатитовый	3.18 ± 0.17	12 ± 2	12.5 ± 1.0	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.1
СГ-4	Субщелочной гранит	2.02 ± 0.17	18 ± 2	17 ± 1	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.2

* - по данным РФА

Оценки правильности определения содержания ряда редких металлов компараторным ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта проведена с помощью 10 стандартных образцов, 9 из которых – геологические образцы и 1 – техногенный (зола уноса сжигания каменного угля). Измеренные значения содержаний РМ вместе с аттестованными значениями приведены в Таблице 3 и Таблице 4. Погрешности измеренных значений округлены до того же количества значащих цифр, что и погрешности аттестованных значений.

Таблица 4 – Результаты определения содержания Rb, Cs и Th компараторным ИНАА с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта

Стандартный образец	Rb, г/г		Cs, г/г		Th, г/г	
	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение	Аттестованное значение	Измеренное значение
07104	38 ± 3	38 ± 3	2.3 ± 0.7	2.4 ± 0.2	2.6 ± 0.3	2.6 ± 0.2
BIL-1	93 ± 5	94 ± 7	6.0 ± 1.0	6.2 ± 0.5	12.7 ± 1.3	13.6 ± 1.0
Soil-7	51 ± 4.5	53 ± 4.0	5.40 ± 0.75	5.67 ± 0.50	8.2 ± 1.1	8.8 ± 0.7
СГД-2А	80 ± 10	84 ± 6	3.3 ± 0.5	3.5 ± 0.3	8.0 ± 1.0	7.5 ± 0.6
FFA-1	185 ± 5	182 ± 11	482 ± 26	484 ± 29	29.4 ± 0.7	30.1 ± 2.0
73301	466 ± 17	451 ± 25	38.4 ± 1.2	36.3 ± 2.2	54 ± 3	53 ± 4
07406	237 ± 8	247 ± 15	10.8 ± 0.6	10.9 ± 0.7	23 ± 2	24 ± 2
07110	183 ± 7	176 ± 10	7.16 ± 0.45	7.28 ± 0.45	16.7 ± 0.6	16.1 ± 1.1
СГ-3	140 ± 10	137 ± 7	4.5 ± 0.5	4.1 ± 0.3	8.0 ± 0.5	7.4 ± 0.6
СГ-4	194 ± 8	186 ± 11	6.7 ± 0.7	6.5 ± 0.5	20 ± 3	19 ± 2

Сравнение результатов измерений с аттестованными значениями (Таблицы 2-4) показывают, что относительная погрешность определения содержания ряда редких металлов компараторным ИНАА, опирающимся на результаты анализа Fe в тех же образцах методом РФА, составляет не более 8%. Это позволяет проводить нейтронно-активационный анализ геологических образцов по III категории точности без облучения вместе с ними СО в каждой упаковке. Такой подход резко снижает расход дорогостоящих СО для определения РМ, поскольку в этом случае они используются только в целях аналитического контроля.

Выводы

Экспериментально подтвержденная стабильность нейтронного спектра в выбранной позиции одного их облучательных каналов исследовательского реактора ВВР-К позволила осуществить упрощенный подход к компараторному ИНАА геологических образцов редких металлов с использованием способа внутреннего стандарта. В качестве наиболее привлекательного элемента сравнения выступает Fe, принимая во внимание его удобные ядерно-физические свойства и высокое кларковое содержание. Определение Fe может быть проведено любым независимым

методом, обеспечивающим необходимую точность, таким как энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ. Этот подход устраняет практически все недостатки относительного метода. Главный собственный недостаток – такой же, как у компараторного ИНАА – строгая привязанность к условиям выполнения анализа, таким как постоянная позиция облучения образцов и использование одних и тех же средств измерений. Тем не менее, высокая точность анализа и другие преимущества позволяют рекомендовать данный метод для рутинного анализа по III категории точности крупных партий близких по составу геологических образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Vaccolo G., Clemenza M., Delmonte B. Assessing the geochemical fingerprint of the 2010 Eyjafjallajökull tephra through instrumental neutron activation analysis: a trace element approach. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 306. – P. 429-435.
- [2] El-Taher A., Abdelhalim K. Elemental analysis of limestone by instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – Vol. 299. – P. 1949-1953.
- [3] Capannesi G., Rosada A., Manigrasso M., et al. Rare earth elements, thorium and uranium in ores of the North-Latium (Italy). // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 291. – P. 163-168.
- [4] El-Taher A. Elemental analysis of granite by instrumental neutron activation analysis (INAA) and X-ray fluorescence analysis (XRF) // *Appl. Radiat. Isot.* – 2012. – Vol. 70. – P. 350-354.
- [5] Mizera J., Řanda Z., Košťák M. Neutron activation analysis in geochemical characterization of Jurassic-Cretaceous sedimentary rocks from the Nordvik Peninsula // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – Vol. 284. – P. 211-219.
- [6] Watanabe K., Suzuki M. Analytical data of geologic obsidians from Japan by INAA using middle- and long-lived nuclides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2009. – Vol. 279. – P. 459-473.
- [7] Witkowska E., Szczepaniak K., Biziuk M. Some applications of neutron activation analysis: a review // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2005. – Vol. 265. – P. 141-150.
- [8] Reference materials. Catalogue and price list of non-nuclear reference materials / European Commission, Joint Research Center. Source: <http://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials>.
- [9] Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред / Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН. Источник: <http://www.igc.irk.ru/innovation/roster.html>.
- [10] ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: изд-во ВИМС, 2004. – 23 с.
- [11] De Corte F. The k_0 -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p.
- [12] Kafala S.I., MacMahon T.D. Comparison of neutron activation analysis methods // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – Vol. 271. – P. 507-516.
- [13] The k_0 -IAEA Program Manual for Version 5.00, International Atomic Energy Agency. Источник: <http://www-naweb.iaea.org/naweb/iachem/K0-IAEAhelp.pdf>.
- [14] Sudarshan K., Tripathi R., Acharya R., et al. Application of k_0 -based internal mono-standard PGNA for compositional characterization of cement samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – Vol. 300. – P. 1075-1080.
- [15] Swain K.K., Nicy Ajith, Acharya R., et al. Large sample neutron activation analysis of dross for gold and silver // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 294. – P. 319-322.
- [16] Dasari K.B., Acharya R., Swain K.K., et al. Analysis of large and non-standard geometry samples of ancient potteries by internal monostandard neutron activation analysis using in situ detection efficiency // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – Vol. 286. – P. 525-531.
- [17] Lin X., Henkelmann R. The internal comparator method // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2004. – Vol. 379. – P. 210-217.
- [18] Tiwari S., Nair A.G.C., Acharya R., et al. Analysis of uranium bearing samples for rare earth and other elements by k_0 -based internal monostandard INAA method // *J. Nucl. Radioch. Sci.* – 2007. – Vol. 8. – P. 25-30.
- [19] Nair A.G.C., Acharya R., Reddy A.V.R., et al. Elemental composition of Jagannath meteorite by neutron activation analysis // *Current Science.* – 2004. – Vol. 87. – P. 654-657.
- [20] Князев Б.Б., Горлачев И.Д., Березовский Д.А. Использование результатов РФА в качестве внутреннего стандарта в НАА // *Известия НАН РК, сер. физ.-мат.* – 2008. – Т.2. – С.73-79.
- [21] Solodukhin V., Silachyov I., Poznyak V., et al. Development of the complex of nuclear-physical methods of analysis for geology and technology tasks in Kazakhstan // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – Vol. 309. – P. 125-134.
- [22] Revay Zs., Kennedy G. Application of the k_0 method in neutron activation analysis and in prompt gamma activation analysis // *Radiochim. Acta.* – 2012. – Vol. 100. – P. 687-698.
- [23] Menezes B.C., Jacimovic R., Pereira C. Spatial distribution of neutron flux in geological larger sample analysis at CDTN/CNEN, Brazil // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2015. – Vol. 306. – P. 611-616.
- [24] Chilian C., Lacroix C. Towards routine NAA of materials rich in heavy elements with iterative gamma-ray attenuation and neutron self-shielding calculations // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2014. – Vol. 300. – P. 547-552.
- [25] МВИ Определение элементного состава порошковых проб различных материалов на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном приборе с полупроводниковым детектором РЛП-21 KZ.07.00.01569-2012. Источник: <http://kazinmetr.kz/si/index.php>.

REFERENCES

- [1] Baccolo G., Clemenza M., Delmonte B. J Radioanal Nucl Chem 306 (2015) 429-435.
- [2] El-TaHER A., Abdelhalim K. J Radioanal Nucl Chem 299 (2014) 1949-1953.
- [3] Capannesi G., Rosada A., Manigrasso M., et al. J Radioanal Nucl Chem 291 (2012) 163-168.
- [4] El-TaHER A. Appl Radiat Isot 70 (2012) 350-354.
- [5] Mizera J., Řanda Z., Košťák M. J Radioanal Nucl Chem 284 (2010) 211-219.
- [6] Watanabe K., Suzuki M. J Radioanal Nucl Chem 279 (2009) 459-473.
- [7] Witkowska E., Szczepaniak K., Biziuk M. J Radioanal Nucl Chem 265 (2005) 141-150.
- [8] Reference materials. Catalogue and price list of non-nuclear reference materials / European Commission, Joint Research Center. Source: <http://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials>.
- [9] Catalogue of certified reference materials of natural and technogenic substances / A.P.Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS [Katalog standartnyh obraztsov sostava prirodnyh i tehnogennyh sred / Institut geohimii im A.P.Vinogradova SO RAN]. Source: <http://www.igc.irk.ru/innovation/roster.html> (In Russian).
- [10] OST 41-08-212-04 Industrial Standard. Quality management of analytical work. Error guidelines for chemical analysis of mineral resources and precision classification of laboratory analytical techniques [Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii himicheskogo sostava mineralnogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezultatov]. Moscow, Russia, 2004 (In Russian).
- [11] De Corte F. The k_0 -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p.
- [12] Kafala S.I., MacMahon T.D. J Radioanal Nucl Chem 271 (2007) 507-516.
- [13] The k_0 -IAEA Program Manual for Version 5.00, International Atomic Energy Agency. Source: <http://www-naweb.iaea.org/naweb/iachem/K0-IAEAhelp.pdf>.
- [14] Sudarshan K., Tripathi R., Acharya R., et al. J Radioanal Nucl Chem 300 (2014) 1075-1080.
- [15] Swain K.K., Nicy Ajith, Acharya R., et al. J Radioanal Nucl Chem 294 (2012) 319-322.
- [16] Dasari K.B., Acharya R., Swain K.K., et al. J Radioanal Nucl Chem 286 (2010) 525-531.
- [17] Lin X., Henkelmann R. Anal Bioanal Chem 379 (2004) 210-217.
- [18] Tiwari S., Nair A.G.C., Acharya R., et al. J Nucl Radiochem Sci 8 (2007) 25-30.
- [19] Nair A.G.C., Acharya R., Reddy A.V.R., et al. Current Science 87 (2004) 654-657.
- [20] Knyazev B.B., Gorchachev I.D., Berezovskii D.A. Izvestiya NAN RK, ser. fiz.-mat. (2) (2008) 73-79 (In Russian).
- [21] Solodukhin V., Silachyov I., Poznyak V., et al. J Radioanal Nucl Chem 309 (2016) 125-134.
- [22] Revay Zs., Kennedy G. Radiochim Acta 100 (2012) 687-698.
- [23] Menezes B.C., Jacimovic R., Pereira C. J Radioanal Nucl Chem 306 (2015) 611-616.
- [24] Chilian C., Lacroix C. J Radioanal Nucl Chem 300 (2014) 547-552.
- [25] Determination of element content of different material powder samples by EDXRF spectrometer with semiconductor detector RLP-21T. Analytical Technique KZ.07.00.01569-2012 [MVI Opredelenie elementnogo sostava poroshkovykh prob razlichnykh materialov na rentgenofluorescentnom energodispersionnom pribore s poluprovodnikovym detectorom RLP-21]. Source: <http://kazimetr.kz/si/index.php> (In Russian).

ӨОЖ: 543.621

И.Ю. Силачѐв

«Ядролық физика институты» РМК, Алматы қ., Қазақстан

**ГЕОЛОГИЯЛЫҚ ҮЛГІЛЕРДЕ ІШКІ СТАНДАРТ РЕТІНДЕ Fe ҚОЛДАНА ОТЫРЫП
СИРЕК МЕТАЛДАРДЫ НЕЙТРОНДЫ-АКТИВАЦИЯЛЫҚ ТАЛДАУ**

Аннотация. Қазіргі уақытқа дейін минералды шикізаттың элементтік құрамын аспаптық нейтронды-активациялық талдау (АНАТ) сезгіштігі мен дәлдігі жағынан заманауи деқұрылымдық талдау әдістерінің арасындағы озығы болып саналады. Дегенмен көрсетілетін аналитикалық қызметтер нарығында олардың тарапынан болатын ұдайы қысымның әсерінен, әсіресе сирек металдарды талдау үшін айрықша маңызды, АНАТ бәсекеге қабілеттілігін арттыру мақсатында, АНАТ жаңа тәсілдерін әзірлеу қажеттілігі туындады. Бұл жұмыста осындай тәсілдердің бірі қарастырылады, онда басқа тәуелсіз әдістердің нәтижесі бойынша геологиялық үлгілердің компараторлық АНАТ ішкі стандарт тәсілі қолданылды. Мұндай әдіс ретінде отандық өндірушінің РЛП-21Т зертханалық құралы көмегімен орындалатын рентгенфлуоресценттік талдау әдісі (РФТ) пайдаланылды. АНАТ үшін ішкі компаратор ретінде Fe, құрамы тау жыныстары мен минералдардан тұратын қымбат бағалы жоғары сападағы стандарттық үлгілердегі (СҮ) элементтердің қателігін аттесттаудан кем түспейтін, жоғарғы дәлдікпен орындалатын РФТ әдісімен анықталады.

Классикалық компараторлық немесе K_0 әдісімен салыстырғанда, қарастырылатын АНАТ оңайлатылған нұсқасының қолданылу шарттарын талдау - оны қойылған міндеттің шешімі үшін кеңінен пайдалану мүмкіндігін көрсетті. Сирек-жерлік металдарды қамтитын бірқатар сирек металдардың мөлшерін анықтау дұрыстығын бағалау мақсатында, геологиялық объектілердің 13 СҮ 17 элементтің талдауы жүргізілді, соның ішінде бір бөлігі Fe мөлшеріне аттестталмаған. Fe ішкі стандарт ретінде пайдалана отырып, осы металдарды компараторлық АНАТ арқылы талдаудың салыстырмалы қателігі 8%-дан аспайтын мәнді құрады. Басқа артықшылықтарымен қоса, бұл аталған тәсілдемені құрамы бойынша жақын геологиялық үлгілердің ірі топтамаларын III дәлдік санаты бойынша ескішілдікке негізделген талдау үшін ұсынуды мүмкін етеді.

Түйін сөздер: нейтронды-активациялық талдау, сирек металдар, геологиялық үлгілер.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 91 – 95

A.K. Zharmagambetova, K.S. Seitkaliyeva, A.S. Darmenbayeva, A.T. ZamanbekovaD.Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
e-mail: zhalima@mail.ru**POLYMER-STABILIZED BIMETALLIC CATALYSTS FOR
HYDROGENATION OF ACETYLENE HYDROCARBONS**

Abstract. One percent supported bimetallic catalysts based on palladium with silver, nickel or copper additives with the ratio of Pd: Me = 3: 1 have been developed. The active phase was stabilized with the polyethylene glycol (PEG-6000) adsorbed on the zinc oxide. The 1% Pd-Ag (3: 1)-PEG/ZnO catalyst, reduced with sodium borohydride has shown high activity, selectivity and stability in hydrogenation of phenylacetylene into styrene (88.8% yield). Hydrogenation of 2-hexyne into cis-2-hexene with quantitative yield of 98% has been carried out on the 1% Pd-Ni (3: 1)-PEG/ZnO catalyst

Keywords. Polymer metallic complexes, bimetallic catalysts, hydrogenation, hexyne-2, phenylacetylene.

А.К. Жармагамбетова, К.С. Сейткалиева, А.С. Дарменбаева, А.Т. Заманбекова

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

**ПОЛИМЕР-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Аннотация. Разработаны однопроцентные нанесенные биметаллические катализаторы на основе палладия с добавками серебра, никеля и меди в соотношении Pd:Me = 3:1. Активная фаза стабилизирована введением на носитель полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000). Показано, что 1%Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO, восстановленный борогидридом натрия, является активным, селективным и стабильным катализатором гидрирования фенилацетилена в стирол. Гидрогенизация гексина-2 с количественным выходом *цис*-гексена-2 (98%) осуществляется на 1%Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO катализаторе.

Ключевые слова. Полимерметаллические комплексы, биметаллический катализатор, гидрирование, гексин-2, фенилацетилен.

Введение

Селективное гидрирование ацетиленовых соединений в олефиновые является важнейшим промышленным процессом, широко используемым в нефтехимической, фармацевтической промышленности, а также при получении продукции тонкого органического синтеза [1-3]. Для таких процессов часто используются катализаторы на основе различных благородных металлов [4-6].

Ранее [7] было показано, что нанесенные палладиевые катализаторы, стабилизированные полиэтиленгликолем, проявляет высокую активность и стабильность в низкотемпературном гидрировании ацетиленовых углеводородов. Однако селективность процесса по олефинам на данном катализаторе в некоторых случаях не достигает 90%. Известно, что введение второго металла в состав катализаторов часто играет роль модификатора, способствуя повышению селективности по целевому продукту [8-11].

Целью данной работы является разработка низкопроцентных полимермодифицированных нанесенных биметаллических катализаторов на основе наночастиц меди, никеля, серебра и

палладия и их исследование в реакции селективного гидрирования ацетиленовых соединений в мягких условиях.

Экспериментальная часть

При приготовлении однопроцентных биметаллических полимер-неорганических композитов был применен метод адсорбции полимеров на неорганических сорбентах с последующим нанесением ионов металла [12]. Количество полимера для приготовления катализатора брали из расчета 1 атом переходного металла на одно мономерное звено. В суспензию носителя (1г) в воде (5мл) при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 2 часов прикапывали 5 мл водного раствора полимера, а затем последовательно водные растворы солей металлов (соотношение Pd:Me = 3:1) и перемешивали в течение 3 часов. Полученные катализаторы выдерживали в маточном растворе в течение 12-15 часов, после чего промывали водой и сушили на воздухе.

В качестве носителя был использован – оксид цинка. Полимером-стабилизатором наночастиц служил полиэтиленгликоль (ПЭГ-6000), Активная фаза – ионы Pd^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} .

Для сравнения были приготовлены монометаллические катализаторы по вышеупомянутой методике.

Реакцию гидрирования ацетиленовых соединений проводили в термостатированном реакторе, соединенном с бюреткой. Через загрузочный штуцер вносили суспензию навески катализатора (0,05г) в растворителе (20 мл). Реактор трижды продували водородом. Насыщение катализатора водородом осуществляли в течение 30 мин при непрерывном встряхивании. По истечении 30 мин в реактор вводили раствор исследуемого вещества в 5 мл растворителя.

Температура реакции $40^{\circ}C$, давление – атмосферное. В ходе реакции измеряли количества поглощенного водорода и осуществляли отбор проб катализата для хроматографического анализа.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции гидрирования проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (“Хромос”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Температура термостата $40^{\circ}C$, температура испарительной камеры - $200^{\circ}C$, газ-носитель - гелий, объем вводимой пробы – 0,2 мкл. Селективность катализатора оценивали, как долю целевого продукта среди всех продуктов реакции при заданной степени превращения.

Результаты и обсуждение

При гидрировании фенилацетилена через образование стирола получается этилбензол. Гексин-2 восстанавливается водородом с образованием двух изомерных олефинов: *цис*- и *транс*-гексен-2, которые затем превращаются в гексан.

Результаты гидрирования фенилацетилена на синтезированных катализаторах представлены в таблице 1. Показано, что на монометаллических катализаторах, за исключением палладия, процесс в мягких условиях не протекает. Активность палладиевого контакта велика, скорость реакции достигает $30,8 \cdot 10^{-6}$ моль/с, при достаточно высокой селективности по стиrolу (88,7%). В присутствии биметаллических катализаторов скорость реакции, а также выход стирола снижаются, по сравнению с 1%Pd-ПЭГ/ZnO (таблица 1). Стабильность реакции, определяемая TON (turnover number – количество каталитических актов на 1 атом металла) оптимальна для монометаллического палладиевого катализатора и значительно ниже для биметаллических систем, из которых наиболее перспективным, по полученным результатам, является 1%Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO. Данный катализатор был предварительно восстановлен борогидридом натрия и испытан в гидрировании фенилацетилена (таблица 1). Показано, что такая обработка приводит к значительному улучшению каталитических свойств системы: скорость реакции, как и селективность по стиrolу на нем имеет такие же значения, как и на чисто палладиевом катализаторе с несколько заниженными величинами TON.

При испытании разработанных катализаторов в реакции гидрирования гексина-2 наблюдались те же закономерности: неактивность монометаллических никелевого, медного и серебряного катализаторов. Достаточно активными оказались все три исследованные биметаллические (Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Ag) системы, среди которых оптимальным оказался 1%Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO (таблица 2).

Таблица 1 – Гидрирование фенилацетилена на однопроцентных моно- (Pd-ПЭГ/ZnO; Cu-ПЭГ/ZnO; Ag-ПЭГ/ZnO; Ni-ПЭГ/ZnO) и биметаллических (Pd-Cu(3:1)-ПЭГ/ZnO; Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO; Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO) катализаторах
Условия опыта: T=40⁰C; P= 1 атм; m_{кат}=0,05г; растворитель – C₂H₅OH

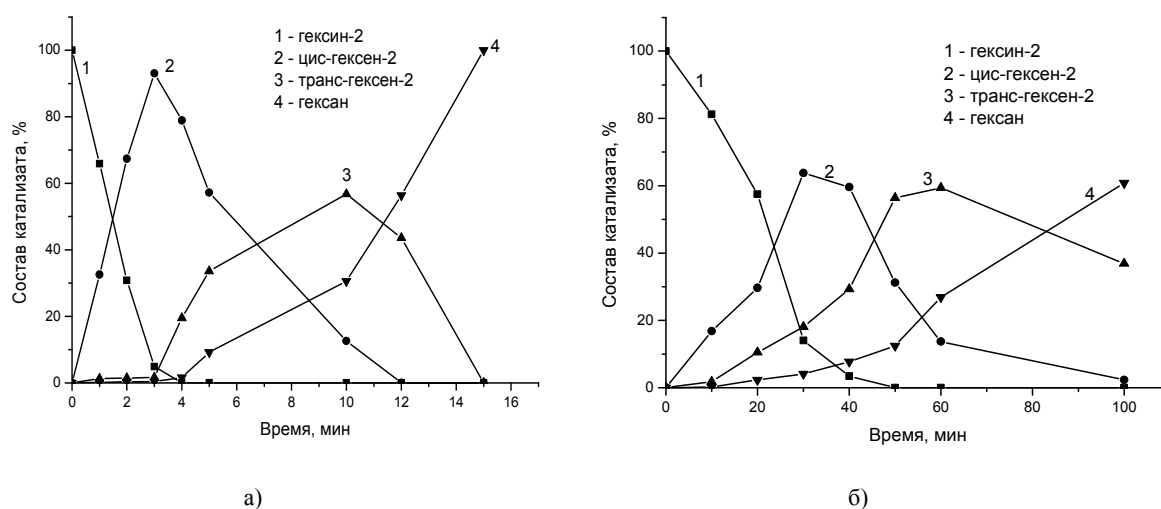
Катализатор	W*10 ⁻⁶ моль/с	Состав катализата, %		TON
		стирол	этилбензол	
Pd-ПЭГ/ZnO	30,8	88,7	11,3	16200
Cu-ПЭГ/ZnO	0,2	следы	-	-
Ag-ПЭГ/ZnO	-	-	-	-
Ni-ПЭГ/ZnO	0,5	следы	-	-
Pd-Cu(3:1)-ПЭГ/ZnO	22,3	82,4	17,6	4500
Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO	23,7	78,7	21,3	7900
Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO	24,0	86,3	14,7	6700
Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO (восстановлен NaBH ₄)	32,0	88,8	11,2	10500

Таблица 2 – Гидрирование гексина-2 на однопроцентных моно- (Pd-ПЭГ/ZnO; Cu-ПЭГ/ZnO; Ag-ПЭГ/ZnO; Ni-ПЭГ/ZnO) и биметаллических (Pd-Cu(3:1)-ПЭГ/ZnO; Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO; Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO) катализаторах
Условия опыта: T=40⁰C; P= 1 атм; m_{кат}=0,05г; растворитель – C₂H₅OH

Катализатор	W*10 ⁻⁶ моль/с	Состав катализата, %			TON
		цис-ен	транс-ен	-ан	
Pd-ПЭГ/ZnO	30,5	93,5	6,5	-	20800
Cu-ПЭГ/ZnO	-	-	-	-	-
Ag-ПЭГ/ZnO	-	-	-	-	-
Ni-ПЭГ/ZnO	0,8	следы	-	-	-
Pd-Cu(3:1)-ПЭГ/ZnO	13,8	60,0	22,0	18,0	13200
Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO	26,6	98,0	1,5	0,5	14000
Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO	20,1	80,2	16,0	3,8	13800

Следует отметить, что данная система проявила большую селективность по *цис*-гексену-2, чем палладий, нанесенный на оксид цинка и стабилизированный ПЭГ.

По данным хроматографического анализа на 1%Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO катализаторе уже в первые 3 минуты происходит практически полное превращение гексина-2 в *цис*-гексен-2 с выходом до 98% (рисунок 1, а), который затем переходит в более устойчивый для алкенов нормального строения *транс*-гексен-2 и продукт полного гидрирования - гексан.



Условия опыта: T_{оит}⁰ = 40⁰C, P=1 атм, m_{кат} = 0,05г, растворитель - C₂H₅OH

Рисунок 1 – Изменение состава катализата во времени при гидрировании гексина-2 на 1%Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO (а) и 1%Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO (б) катализаторах

Иная картина наблюдается в присутствии серебро-содержащего катализатора, на котором процесс осуществляется с образованием как *цис*-, так и *транс*-гексена-2 с первых же минут начала реакции (рисунок 1, б) в продуктах реакции одновременно гексин-2 гидрируется в *цис*- и *транс*-гексен. Максимальный выход *цис*-изомера достигается при конверсии 74,3% и составляет – 68,2%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что металл-палладиевые катализаторы с суммарным содержанием обоих металлов 1% и соотношением компонентов Pd:Me = 3:1 являются перспективными более дешевыми и, вместе с тем селективными катализаторами гидрирования ацетиленовых углеводородов в олефиновые производные.

Выводы

Таким образом, разработаны однопроцентные нанесенные биметаллические катализаторы на основе палладия с добавками серебра, никеля и меди в соотношении Pd:Me = 3:1. Активная фаза стабилизирована введением на носитель полиэтиленгликоля (ПЭГ-6000). Показано, что 1%Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO, восстановленный борогидридом натрия, является активным, селективным и стабильным катализатором гидрирования фенилацетилена в стирол. Гидрогенизация гексина-2 с количественным выходом *цис*-гексена-2 (98%) осуществляется на 1%Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO катализаторе.

Работа выполнена в рамках научного гранта «Теоретические основы создания низкопроцентных металл-полимерных катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений» (4275/ГФ4).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Metallic Nanoparticles Containing Noble Metals // *J.Catal.* – 2006. – Vol. 243. – P.74-81.
- [2] Wilhite B.A., McCready M.J. and Varma A. Kinetics of Phenylacetylene Hydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. - №41 (14). – P.3345–3350.
- [3] Witte P.T., Berben P.H., Boland S. and etc. BASF NanoSelect™ Technology: Innovative Supported Pd- and Pt-based Catalysts for Selective Hydrogenation Reactions // *Topics in Catalysis.* – 2012. - Vol. 55, №7. – P.505–511.
- [4] Chung J., Kim C., Jeong H., Yu T., Binh D.H., Jang J., Lee J., Kim B.M., Lim B. Selective semihydrogenation of alkynes on shape-controlled palladium nanocrystals // *Chem Asian J.* – 2013. – Vol. 8, №5. - P.919-925.
- [5] Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation // *J. Phys. Chem.* - 2007. - T. 111, №37. - C.13933-13937.
- [6] Mastalir A., Király Z., Berger F. Comparative study of size-quantized Pd –montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes // *Applied Catalysis A: General.* - 2004. - Vol. 269, №1. - C.161-168.
- [7] Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Талгатов Э.Т., Ауезханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. Полимер-модифицированные нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений // *Кинетика и катализ.* - 2016. - Т. 57, № 3. - С. 362-369.
- [8] Ершов Б.Г., Ананьев А.В., Абхалимов Е.В., Кочубей Д.И., Кривенцов В.В., Плясова Л.М., Молина И.Ю., Козицына Н.Ю., Нефедев С.Е., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Биметаллические наночастицы палладия с переходными металлами Pd-M (M = Co, Ni, Zn, Ag): синтез, характеристика и каталитические свойства // *Российские нанотехнологии.* - 2011. - Т. 6, №5-6. - С. 79-84.
- [9] Toshima N. and etc. Capped Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles for Catalysis and Information Technology // *Macromolecular Symposia.* – 2008. - Vol. 270, №1. - P. 27 – 39.
- [10] Mónica H Pérez-Temprano, Juan A Casares, Pablo Espinet Bimetallic Catalysis using Transition and Group 11 Metals: An Emerging Tool for C – C Coupling and Other Reactions Chemistry // *A European Journal.* – 2012. – Vol. 18, №7. – P.1864–1884.
- [11] С.А. Николаев, И.Н. Кротова. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладий-содержащих катализаторах // *Нефтехимия.* – 2013. - Т.53, №6. - С.442.
- [12] Пат. РК №11176. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования неопределенных соединений. / Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Селенова Б.С., Курманбаева И.А., Комашко Л.В., опубл. 15.11.2005, бюл. №11.

REFERENCES

- [1] Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. *J.Catal*, 2006, Vol. 243, P.74-81.
- [2] Wilhite B.A., McCready M.J. and Varma A. Kinetics of Phenylacetylene *Ind. Eng. Chem. Res*, 2002, №41 (14), P.3345–3350.
- [3] Witte P.T., Berben P.H., Boland S. and etc. *Topics in Catalysis*, 2012, Vol. 55, №7, P.505–511.

- [4] Chung J., Kim C., Jeong H., Yu T., Binh D.H., Jang J., Lee J., Kim B.M., Lim B. *Chem Asian J.*, 2013, Vol. 8, №5, P.919-925.
- [5] Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. *J. Phys. Chem.*, 2007, T. 111, №37, C.13933-13937.
- [6] Mastalir A., Király Z., Berger F. *Applied Catalysis A: General*, 2004, Vol. 269, №1, C.161-168.
- [7] Zharmagambetova A.K., Seitkaliyeva K.S., Talgatov E.S., Auezkhanova A.S., Dzhardimaliyeva G.I., Pomogailo A.D. *Kinetics and catalysis*, 2016, T. 57, № 3, C. 362-369.
- [8] Yershov B.G., Ananiyev A.B., Abkhalimov E.V., Kochubey D.I., Krivencov V.V., Pliyasova L.M., Molina I.I. and etc. *Russian nanotechnologies*, 2011, T.6, №5-6, C. 79-84.
- [9] Toshima N. and etc. *Macromolecular Symposia*, 2008, Vol. 270, №1, P. 27 – 39.
- [10] Mónica H Pérez-Temprano, Juan A Casares, Pablo Espinet. *A European Journal*, 2012, Vol. 18, №7, P.1864–1884.
- [11] Nikolayev S.A., Krotova I.N. *Oil chemistry*, 2013, T.53, №6, C.442.
- [12] Patent RK №11176. Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Selenova B.S., Kurmanbayeva I.A., Komashko L.V. Publ. 15.11.2005, bul. №11.

А.Қ. Жармағамбетова, Қ.С. Сейтқалиева, А.С. Дарменбаева, А.Т. Заманбекова

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ., Қазақстан |

АЦЕТИЛЕН КӨМІРСУТЕКТЕРІН ГИДРЛЕУГЕ АРНАЛҒАН ПОЛИМЕР-ТҰРАҚТАНҒАН БИМЕТАЛЛ КАТАЛИЗАТОРЛАР

Аннотация. Pd:Me = 3:1 қатынаста күміс, никель және мыс қосылған палладий негізіндегі бір пайыздық отырғызылған биметалды катализаторлар жасалынды. Белсенді фаза тасымалдағышқа полиэтиленгликоль (ПЭГ) отырғызу арқылы тұрақтанған. Натрий борогидридiмен тотықсыздандырылған 1%Pd-Ag(3:1)-ПЭГ/ZnO жүйесі фенилацетиленді стиролға гидрлеудің белсенді, селективті және тұрақты катализатор болып табылатыны көрсетілді. Гексин-2 гидрлеген кезде *цис*-гексен-2-нің сандық шығымы (98%) 1%Pd-Ni(3:1)-ПЭГ/ZnO катализаторында жүзеге асады.

Түйін сөздер: полимерметалды кешендер, биметалл катализаторлар, гидрлеу, гексин-2, фенилацетилен.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 96 – 100

**G. B. Tulemisova, R. Sh. Abdinov,
G.U. Batyrbayeva, G. Zh. Kabdrakhimova, A. Zh. Mustafina**

H. Dosmukhamedov Atyrau State University, Atyrau, Kazakhstan
E-mail: tulemisova62@mail.ru

**CURRENT CONDITIONS OF HYDROCHEMICAL
REGIME IN RIVERS OF URAL-CASPIAN BASIN**

Abstract. The article presents research results of hydrochemical regime of the Ural-Caspian basin rivers. Also, contents of boron and petroleum products in water reservoirs of Ural-Caspian basin have been studied. It has been established that there is a certain amount of oil in the river Kigach, which exceeds the MAC. In the Ural river, excessive concentrations of nitrite have been found. It has been determined that during flood periods in flow of some toxicants increases.

Key words: the Ural-Caspian basin, the Ural river, the Kigach river, hydrochemical regime, pollution, petroleum products, boron.

УДК 574. 22

**Г. Б. Тулемисова, Р.Ш. Абдинов,
Г.У. Батырбаева, Г.Ж. Кабдрахимова, А.Ж. Мустафина**

Атырауский государственный университет имени Х. Досмухамедова
E-mail: tulemisova62@mail.ru

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА
РЕК УРАЛО-КАСПИЙСКОГО БАССЕЙНА**

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований состояния гидрохимического режима рек Урало-Каспийского бассейна. Также исследовано содержание бора и нефтепродуктов в воде водоемов Урало-Каспийского бассейна. Установлено, что имеется некоторое количество нефтепродуктов в р. Кигач, которое превышает ПДК. В реке Урал превышение ПДК по нитриту. Определено, что в паводковый период увеличиваются поступления некоторых токсикантов в эти водоемы.

Ключевые слова: Урало-Каспийский бассейн, река Урал, Кигач, гидрохимический режим, загрязнения, нефтепродукты, бор.

Введение

Урало-Каспийский бассейн является рыбохозяйственным водоемом с естественными нерестилищами осетровых и полупроходных рыб, благо-приятными условиями нагула рыб, ската, молоди из реки в море [1]. Река Урал имеет комплексное значение и используется для питьевого, бытового и промышленного водоснабжения и судоходства, а также имеет важное экологическое значение в экосистеме крупного замкнутого водоема.

В настоящее время значительно обострились проблемы, связанные с использованием водных и биологических ресурсов. Ухудшение состояние водного и гидрохимического режима и снижение биологической продуктивности рыбохозяйственных водоемов может быть связано с антропогенными воздействиями [2,3]. Задачей исследования являлась оценка гидролого-

гидрохимического режима и токсикологического состояния рр. Урал, Кигач Урало-Каспийский бассейн.

Цель работы: изучить изменение в гидрохимическом режиме состояний рек Урало-Каспийского бассейна.

Методы исследования

Гидрохимические анализы включали в себя следующий комплекс параметров: рН, концентрация кислорода, содержание в воде азота – нитритного, перманганатная окисляемость, БПК₅ воды, щелочность, жесткость, хлориды, сульфаты. Анализы выполнялись по государственным стандартным методикам.

Пробы воды для анализа нефтепродуктов фиксировались гексаном марки осч. в объеме 1,0 мл на 0,5 дм³ пробы. Анализ проведен на приборе «Флюорат 02-2М» методом измерения флуоресценции согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.35-95 [4].

Определение бора также проводилось на «Флюорат 02-2М» методом измерения флуоресценции, проба без консервации. Перманганатная окисляемость определялось согласно метода окисления органических веществ в кислой среде в присутствии перманганата калия.

Результаты и их обсуждения

Гидрохимический режим р.Урал

Исследование гидрохимического режима р.Урал до начало паводка проводили отбором проб воды из различных станций в нижнем течение водоема. Изменение режима в начале паводка наблюдали исследованием проб воды в г.Уральске и из створа "Университет" р.Урал.

Показатели рН водоема верхнего течения характеризуется значениями 8,5-9,0, ближе к морю 8,0-7,0. Повышение ПДК нитритами из верховьев рек, дополняется увеличением концентрации его в пределах г. Атырау. Содержание органических веществ окисляемых перманганатом калия имеет высокие значение (Таблица 1). Нефтепродукты в воде р. Урал находятся в пределах 0,07-0,063 мг/дм³. Исследования показали о поступлении этого токсиканта из верхних течений в пределах г. Уральска и выше.

Таблица 1 - Данные исследования по р. Урал в начале паводка

№	Точки отбора проб / Показатели	рН	NO ₂ , мг/дм ³	Щелочность, мг*экв /дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	Бор, мг/ дм ³
1	Р.Урал, г.Уральск	9,0	0,10	16,2	140,3	120,0	8,95	0,070	0,301
2	Р.Урал, Университет	8,0	0,12	15,2	160,6	129,6	8,00	0,063	0,362
3	Р.Кигач, Камышинка	7,8	0,07	14,0	100,9	132	6,85	0,090	0,309
4	Питьевая, кран	7,0	0,06	14,5	150,0	117,6	2,70	0,064	0,284
5	ПДК	6,5-8,5	0,08	1,5-3,0	300,0	100,0	10-15	0,05	0,50

Концентрация бора в реке ниже допустимых значений. Содержание солей хлоридов и сульфатов в водоеме повышается в пределах Атырауской области. Это, видимо, связано с высоким содержанием солей в подземных водах Прикаспийской низменности.

Влияние паводка на гидрохимический режим р. Урал изучали отбором проб воды в нижнем течении реки из различных станций в пределах Атырауской области. Верхняя станция «Бугорки» расположена между г.Уральск и г.Атырау. Из всех показателей содержание нефтепродуктов выше на станции «Бугорки», однако наиболее загрязненный участок реки станция «7 пост», здесь превышения ПДК по всем показателям 1,5 раза (Таблица 2).

Исследование водоема в разрезе по станциям в пределах г. Атырау весной показали, что наиболее загрязненный район - ниже города, станция «7 пост». Она характеризуется высокими значениями окисляемости, нефтепродуктов и содержанием бора.

Результаты исследования воды р. Урал в верхней и нижней течениях его с целью обнаружения источника поступления загрязнения показали, что основная часть их поступает в водоем из верховье особенно, нефтепродукты в реку поступают с территории г. Уральска, но на территории г. Атырау в реке превышена ПДК в 1,1 раза, что в пределах паводкового периода. Содержание бора в воде снизилась до значения 0,06 по сравнению с весной (Таблица 3).

Таблица 2 - Данные исследования по станциям р. Урал в период паводка

№	Точки отбора проб / Показатели	pH	NO ₂ , мг/дм ³	Щелочность, мг*экв /дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³
1	Бугорки	8,0	0,12	4,2	122,3	112,8	5,9	0,070	0,31
2	Институт	8,0	0,10	3,6	132,9	-	8,4	0,059	0,32
3	Балькши	9,0	0,14	3,4	132,9	132,0	6,5	0,057	-
4	Нижняя Дамба	7,8	0,10	3,2	132,0	72,0	4,9	0,067	0,51
5	7 Пост	9,0	0,12	3,8	132,9	-	9,4	0,079	0,78
6	Начало Канала	7,8	0,10	4,0	159,5	-	3,7	0,064	0,46
7	ПДК	6,5-8,5	0,08	1,5-3,0	300,0	100,0	10-15	0,050	0,50

Таблица 3 - Данные исследования по р. Урал в осенний период, 2015 год

№	Точки отбора проб / Показатели	pH	NO ₂ , мг/ дм ³	Щелочность, мг*экв /дм ³	Жесткость, мг*экв /дм ³	Хлориды, мг/ дм ³	Сульфаты, мг/ дм ³	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/ дм ³	Бор, мг/ дм ³
1	Р.Урал, г.Уральск граница с РФ	7,5	0,126	5,0	4,5	148,9	115,2	1,5	0,168	0,04
2	Р.Урал, г.Уральск, середина	8,0	0,125	5,3	3,6	159,5	108,0	2,0	0,055	0,0
3	Р.Урал, г.Уральск, конец	6,5	0,126	5,0	3,7	154,2	105,6	4,4	0,132	0,06
4	Р.Урал, г.Атырау, Университет	8,2	0,123	21,5	4,1	199,9	112,8	6,4	0,057	0,03
5	ПДК	6,5-8,5	0,08	1,5-3,0	3,5-7,0	300,0	100,0	10-15	0,050	0,50

Нитриты остались в тех же значениях как весной, что является причиной частого цветения водоема.

Солевой состав реки в пределах г. Атырау вырос в отношении хлоридов, а сульфаты остались в прежних значениях. Перманганатная окисляемость воды в реке в нижнем течении больше, чем в верхнем, однако намного ниже, чем в весенний период.

Река Кигач

Данная речная система представляет собой восточные дельтовые протоки р. Волги, которые, протекая по территории Российской Федерации из Курмангазинского района Атырауской области, впадают в Каспийское море [5]. При этом основная часть, более полноводных протоков, находится на территории РФ и там же происходит формирование гидрохимического режима и качественного состава воды. В пределах казахстанской части течения реки нет крупных населенных пунктов и промышленных предприятий.

Весной 2015 г. пробы воды отбирались по Кигачу на 2 точках (Таблица 4), данные об экологическом состоянии реки приводятся в таблице 4. Исследования в р. Кигач проведены во время течения сильного паводка. Отбор проб воды проводился на станциях «Богатинский» и «Камышинка» и для сравнения из р. Урал в этот период. Показатели гидрохимического режима водоема соответствуют санитарным нормам по сравнению с р. Урал. Однако содержание

органических соединений и нефтепродуктов выше, чем в нижнем течении р. Урал. Нитриты и бор ниже значений ПДК для этих водоемов, по сравнению с р. Урал (Таблица 4). В целом можно констатировать, что экологическое состояние р. Кигач по некоторым показателям, лучше, чем в р. Урал.

Таблица 4 - Данные исследования по рр. Кигач и Урал в паводок в 2015 году

№	Точки отбора проб / Показатели	pH	NO ₂ , мг/дм ³	Щелочность, мг*экв/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³
1	Кигач, Богатинская	8,5	0,05	5,4	38,3	72,0	5,2	0,10	0,25
2	Кигач, Камышинка	9,0	0,05	4,8	41,5	192,0	4,8	0,11	0,30
3	Урал	8,0	0,15	6,8	69,1	112,8	5,3	0,07	-
4	ПДК	6,5-8,5	0,08	1,5-3,0	300,0	100,0	10-15	0,05	0,50

Состояние реки Кигач в паводок характеризуется повышенным содержанием органических загрязнителей. Количество легкоокисляемых органических соединений - на уровне реки Урал. Концентрация нефтепродуктов превышает ПДК 2 раза и сравнительно выше, чем в реке Урал.

Солевой состав отличается высоким содержанием сульфатов на станции «Камышинка».

Осеннее эколого-токсикологическое состояние водоема изучали отбором проб воды на станциях «Кудряшово», «Ново-лицевая» и из расположенной ближе к предустью реки станция «Птичий». В этот период по сравнению с весной снижена pH от 8,0 до 6,0.

В реке повысился уровень нитритов по сравнению с весной (Таблица 5). Также снизилось содержание нефтепродуктов и бора.

Таблица 5 - Данные исследования по рр. Кигач и Урал, осень 2015 года

№	Точки отбора проб / Показатели	pH	NO ₂ , мг/дм ³	Щелочность, мг*экв/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³
1	Кигач, Птичий	8,0	0,11	3,5	59,5	177,6	8,3	0,048	0,15
2	Кигач, Ново-лицевая	6,2	0,12	3,2	55,3	33,6	8,4	0,051	0,22
3	Кигач, Кудряшово	7,5	0,14	3,4	63,8	76,8	8,9	0,044	0,12
3	Урал	8,0	0,12	4,3	181,8	52,8	6,4	0,020	0,14
4	ПДК	6,5-8,5	0,08	1,5-3,0	300,0	100,0	10-15	0,050	0,50

Количество легкоокисляемых перманганатом калия органических соединений больше, чем в реке Урал и весенним периодом (Таблица 5). Все описываемые явления характеризует наличие активных деструкционно-продукционных процессов. Состояние водоема по сравнению с рекой Урал, можно характеризовать как более загрязненной.

Выводы

Гидрохимический режим рек Урало-Каспийского бассейна претерпевает сильные ухудшения во время паводков. Настоящее время в целом благоприятен для жизнедеятельности гидробионтов, хотя в наличие некоторое антропогенное загрязнение, при продукционно-деструкционных процессах улучшающее состояние среды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амиргалиев Н.А. К эколого-токсикологической оценке Урало - Каспийского бассейна // «Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений». – Астрахань, 2005. –С.12-16.
 [2] Амиргалиев Н.А. Некоторые вопросы гидрохимического режима дельты р. Урал// Водные ресурсы водоемов Казахстана и их использование. - Алма- Ата, 1966. -С.46-57.

[3] Бурлибаев М.Ж., Курочкина Л.Я., Кашеева В.А., Ерохова С.Н., Ивашенко А.А. Дельта реки Урал и прилегающее побережье Каспийского моря. – Астана, 2007. -264с.

[4] ПНД Ф 14.1:2.4.128-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрически методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02». - М, 2007. 24с.

[5] Тулемисова Г.Б. Токсикологическое состояние водоемов Урало-Каспийского бассейна. Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Каспий в судьбах народов Евразии: история и перспективы сотрудничества», -А, 2006. –С.238-240.

REFERENCES

[1] Amirgaliev N.A. For ecological and toxicological evaluation of Ural-Caspian basin *The collection of materials of the International scientific-practical conference "Problems of preservation of the ecosystem of the Caspian Sea in the development conditions of oil and gas fields."* Astrakhan, **2005**. pp.12-16.(in Russ).

[2] Amirgaliev N.A. Some questions hydrochemical delta rivers Urals. *Water reservoirs of Kazakhstan and their use*. Alma-Ata, **1966**. pp. 46-57.(in Russ).

[3] Burlibaev M. Zh, Kurochkin L.Ya, Kashcheeva V.A, Erokhova S.N, Ivashchenko A. A. The Delta of the Ural River and the coast of the Caspian Sea. Astana, **2007**. 264 p. (in Russ).

[4] ПНД Ф 14.1:2.4.128-98 Method of measurement of mass concentration of oil products in samples of natural, drinking, wastewater fluorimetric method for the fluid analyzer "FLUORAT-02". - М, **2007**. 24p.(in Russ).

[5] Tulemisova G.B. Toxicological state waters of the Ural-Caspian basin. *The collection of materials of the International scientific-practical conference "The Caspian Sea in the destinies of the peoples of Eurasia: history and prospects of cooperation,"* A, **2006**. pp. 238-240.(in Russ).

ӘОЖ: 574. 22

Г.Б. Төлемісова, Р.Ш. Әбдінов, Г.Ұ. Батырбаева, Г.Ж. Кабдрахимова, А.Ж. Мұстафина

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ., Қазақстан

ЖАЙЫҚ-КАСПИЙ БАССЕЙНІ ӨЗЕНДЕРІ ГИДРОХИМИЯЛЫҚ РЕЖИМІНІҢ ҚАЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ

Аннотация. Мақалада Жайық - Каспий бассейні өзендерінің гидрохимиялық режимінің жағдайын зерттеудің нәтижелері берілген. Сонымен бірге, Жайық - Каспий бассейні суындағы бор мен мұнайөнімдері мөлшері зерттелген. Қиғаш өзенінде мұнайөнімдерінің мөлшері ШРК шамасынан асатыны байқалған. Жайық өзенінде нитрит мөлшері бойынша ШРК асқан. Көктемгі су тасқыны кезінде кейбір токсиканттардың осы өзендерге түсуі өсетіні анықталған.

Түйін сөздер: Жайық-Каспий бассейні, Жайық өзені, Қиғаш, гидрохимиялық режим, ластану, мұнайөнімдері, бор.

Сведения об авторах:

Тулемисова Г. Б. – к.х.н., заведующая учебно - научно исследовательским центром (УНИЦ) «Экология» Атырауского государственного университета имени Халела Досмухамедова, Казахстан;

Абдинов Р.Ш. - PhD-Экология, Начальник отдела развития Экокампуса Атырауского государственного университета имени Халела Досмухамедова, Казахстан;

Батырбаева Г. У. - магистр Экологии, преподаватель кафедры «Химии и экологии» Атырауского государственного университета имени Халела Досмухамедова, Казахстан;

Мустафина А.Ж. - магистр Экологии, ст. преподаватель кафедры «Географии и водных ресурсов» Атырауского государственного университета имени Халела Досмухамедова, Казахстан;

Кабдрахимова Г.Ж.- магистрант, инженер учебно - научно исследовательского центра (УНИЦ) «Экология» Атырауского государственного университета имени Халела Досмухамедова, Казахстан.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 101 – 108

UDC 661.631

A. S. Tleuov, A. M. Kulakhmet, S. T. Tleuova, Zh. M. Altybayev,
S.D. Arystanova, N.T. Sagindikova, Sh.K. Shapalov, D. A. Isaeva

M.Auezov SKSU
arsenal_575@inbox.ru

RESEARCH OF COMPLEX ACIDIC-THERMAL PROCESSING OF PHOSPHORIC PRODUCTION WASTE

Abstract. At electrothermal production of phosphorus a large number of waste and emissions is formed. Especially harmful and difficult processed waste are phosphorus-containing sludges which represent a refractory emulsion of phosphorus in water. Recently in connection with frequent violations of production schedules, an exit of phosphoric sludge increased and reached 20-40% of the issued phosphorus.

Now these sludges with phosphorus content at least 50% are processed on thermal phosphoric acid by their burning in cyclonic devices. However, in the course of combustion of sludge slag which is secondary withdrawal is formed of a mineral part it, and the received acid contains the weighed substances and underoxidized forms of phosphorus.

Other production wastes are the phosphoritic fines, aspiration dust, cotrel dust and various solutions containing phosphatic salts. This waste is utilized only partially. Incomplete use of phosphatic raw materials reduces technical and economic indicators of phosphoric production. Accumulating of waste creates serious threat to the environment.

One of the directions of the solution of these problems is complex use of solid and liquid phosphorus-containing waste as raw materials for receipt of various commodity products including fertilizers.

The purpose of this work is studying of a basic possibility of processing of a number of waste of phosphoric production (cotrel, phosphoritic dust and phosphoric sludge), on phosphorus-containing products by acidic-thermal decomposition of initial substances.

Keywords: waste of phosphoric production, phosphorous sludge, phosphoritic fines, cotrel dust, acidic-thermal processing.

УДК 661.631

А.С. Тлеуов, А.М. Кулахмет, С.Т. Тлеуова, Ж.М. Алтыбаев,
С.Д. Арыстанова, Н.Т. Сагиндикова, Ш.К. Шапалов, Д.А.Исаева

ЮКГУ им. М.Ауэзова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ КИСЛОТНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Аннотация. При электротермическом производстве фосфора образуется большое количество отходов и выбросов. Особо вредными и трудноперерабатываемыми отходами являются фосфорсодержащие шламы, которые представляют собой трудноразрушимую эмульсию фосфора в воде. В последнее время в связи с частыми нарушениями технологических регламентов, выход фосфорного шлама увеличился и достиг 20-40% от выпускаемого фосфора.

В настоящее время эти шламы с содержанием фосфора не менее 50% перерабатываются на термическую фосфорную кислоту путем сжигания их в циклонных аппаратах. Однако в процессе сжигания шлама из минеральной части ее образуется шлак, который является вторичным отходом, а полученная кислота содержит взвешенные вещества и недоокисленные формы фосфора.

Другими отходами производства являются фосфоритная мелочь, аспирационная пыль, котельная пыль и различные растворы, содержащие фосфатные соли. Эти отходы утилизируются лишь частично. Неполное использование фосфатного сырья снижает технико-экономические показатели фосфорного производства. Накопление отходов создает серьезную угрозу окружающей среде.

Одним из направлений решения этих проблем является комплексное использование твердых и жидких фосфорсодержащих отходов в качестве сырья для получения различных товарных продуктов, в том числе и удобрений.

Целью настоящей работы является изучение принципиальной возможности переработки ряда отходов фосфорного производства (котельной, фосфоритной пыли и фосфорного шлама), на фосфорсодержащие продукты путем кислотно-термического разложения исходных веществ.

Ключевые слова: отходы фосфорного производства, фосфорный шлам, фосфоритная мелочь, котельная пыль, кислотно-термическая переработка.

Введение

В процессе развития промышленного производства одно из ведущих мест занимает проблема охраны окружающей среды и рационального использования сырьевых ресурсов. Особенно остро стоят эти проблемы на предприятиях по производству фосфора [1-4].

Большое количество техногенных отходов создает технические и экологические проблемы их удаления и обезвреживания, приводит к значительным экологическим нагрузкам в результате эмиссии загрязняющих веществ [5, 6].

Обращения с техногенными отходами включает следующие стадии движения: образование, сбор, временное хранение, транспортирование, переработка, обезвреживание и захоронение не утилизируемых остатков. Каждая стадия обращения с отходами оказывает позитивное или негативное влияние на всю систему управления отходами в зависимости от эффективности принимаемых решений. Управление техногенными отходами в основном сводится к организации их сбора, транспортировки и захоронения. Образующиеся техногенные отходы складываются на полигонах, многие из которых не отвечают требованиям экологической и санитарной безопасности. Такая практика удаления отходов приводит к длительному загрязнению окружающей среды, сравнимому по степени опасности с радиационным загрязнением. Так как отходы являются потенциальными вторичными материальными ресурсами, действующая система удаления техногенных отходов приводит к безвозвратной потере ценных вторичных материальных ресурсов, энергетических и земельных ресурсов. Окружающая среда подвергается негативному воздействию складированных отходов в течение десятков лет. С годами интенсивность этого воздействия не всегда уменьшается, а может иметь резкие периодические увеличения в результате изменения геологических, гидрологических условий. Необходимо учитывать, что со временем повышается вероятность нарушений в системе инженерной защиты, которая не рассчитана на эксплуатацию в течение десятка лет, а, следовательно, не может являться гарантией экологической безопасности таких объектов в длительном временном аспекте [7-11].

Предлагаемый способ переработки отходов производства позволяет переработать фосфорный шлам с нижним пределом содержания фосфора 30% и котельная пыль с повышенным содержанием элементарного фосфора (6-10%) [12]. Шлам с таким содержанием фосфора, как обычно, образуется при первичном отстаивании фосфорсодержащих сточных вод и не пригоден для сжигания в циклонной печи. Котельная пыль с повышенным содержанием фосфора образуется на НДСЗ, где термоподготовка сырья существенно отличается от других способов. Существующий способ кислотно-термической переработки котельной пыли на РК удобрение в аппарате КС не может использовать его, так как при подаче в аппарат КС происходит образование спеков вследствие горения фосфора в кипящем слое. С переводом фосфорных заводов с кускового сырья на агломерат ожидается образование котельной пыли, идентичного по составу котельной пыли НДСЗ. Поэтому предлагаемый способ перспективен и представляет практический интерес [13].

Методы эксперимента

Аналитический контроль осуществляли следующими методами:

- на содержание основных компонентов и микропримесей исходных сырьевых материалов химическим и полуколичественным спектральным анализом;

- определение фазового и элементного составов методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

При выполнении работы использовался комплекс традиционных методов физико-химического анализа.

Для исследования были отобраны пробы фосфорных шламов, котельной пыли, фосфоритной мелочи на действующем предприятии НДФЗ.

Определение оптимальных параметров процесса проводилось при различных соотношениях Т:Ж в широком диапазоне. Механическая прочность гранул определяли по известным методикам на сжатие и раздавливание.

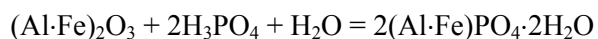
Результаты и обсуждения

В процессе производства фосфора электротермическим способом образуются твердые и жидкие отходы, а также различные остатки фосфорных кислот, в том числе вторичная фосфорная шламовая кислота, полученная в процессе комплексной переработки отходов фосфорного производства и бедный фосфорный шлак [14, 15].

С целью уменьшения потребления энергии для упаривания влаги при составлении смесей целесообразно выводить котельную пыль из электрофильтров 68-75% фосфорной шламовой кислотой. Получаемая суспензия фосфорной шламовой кислоты с котельной пылью должна отвечать максимальному содержанию в этой смеси P_2O_5 и минимальной вязкости с последующим получением гранул при грануляции данной суспензии фосфоритной пыли. Полученные гранулы должны отвечать условию получения плавленного удобрения с содержанием полезного вещества $P_2O_5 + K_2O \geq 42\%$. Поэтому в исследованиях было изучено влияние соотношения Т:Ж суспензии на содержание общего P_2O_5 , плотность и вязкость.

Определение оптимальных параметров проводилось при Т:Ж=1:2,18-15,26 при одновременном нахождении вязкости кислотной суспензии и общего содержания P_2O_5 .

В качестве исходных реагентов использовали 70% техническую фосфорную кислоту с $\rho = 1,52 \text{ г/см}^3$ и котельную сухую пыль из электрофильтров (табл. 1). Возможно частичное взаимодействие оксидов железа и алюминия по реакции:



Переход в раствор указанных солей приводит к получению сиропообразной пульпы, обладающей высокими связующими свойствами при грануляции фосфатного сырья.

Гранулы, полученные с использованием данной пульпы, обладают высокой прочностью, пористостью, без трещин и не растрескиваются при транспортировке. Итак, в исследованиях пульпу, полученную при Т: Ж = 1:2,54÷ 3,82 с плотностью $\rho = 1,6\div 1,65$, использовали в качестве связующего раствора при грануляции фосфоритной пыли, отобранной из цеха подготовки сырья.

Таблица 1 - Показатели вывода котельной пыли из электрофильтра фосфорной кислотой

Показатели	При содержании 40 г котельной пыли в 100 мл 70% фосфорной кислоты	При содержании 60 г котельной пыли в 100 мл 70% фосфорной кислоты
Расход 70% раствора фосфорной кислоты на удаление 1 т пыли, $\text{м}^3/\text{т}$	2,5	166
Расход 40% раствора фосшламовой кислоты на удаление 1т пыли, $\text{м}^3/\text{т}$	2,6-2,8	1,7-1,8
Количество пыли, удаляемой 1 м^3 70% фосфорной кислоты, кг/м	400	600
Изменение объема суспензии (Т:Ж)	13,82	1:2,54
Плотность суспензии, кг/л	1,6	1,65
Связующее свойство суспензий (характеризуется прочностью гранул, кг/на гранулу) при сушке 120-150 $^{\circ}\text{C}$	50	60

Гранулометрический состав измельченной фосфоритной пыли: 0,1 мм не более 22% -0,1 мм не менее 7%, 0,074 мм не менее 70%.

При грануляции этой пыли контроль производили по влажности получаемых гранул, т.е. влажность гранул поддерживали в интервале 6÷16%, а после сушки, при температуре 100-150⁰С, анализировали на общее содержание P₂O₅, K₂O и на механическую прочность.

Для приготовления гранул придерживались следующего состава: 100 г фосфоритной пыли с содержанием P₂O₅ = 22,0% окатывали на лабораторной установке с подачей приготовленной суспензии до требуемой влажности.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 2 и рисунках 1,2.

Таблица 2 - Физико-химические и механические характеристики гранул

Влажность, в %	Объем пульпы в мл при ρ= 1,62 г/см ³	H ₂ O пульпы в г	P ₂ O ₅ общее в г	P ₂ O ₅ пульпы в г	Общий вес после сушки в г	P ₂ O ₅ общее в %	K ₂ O в %	Сумма РК в %	Прочность гранул кг/гранул
6	12,34	7,14	30,85	8,85	108,86	28,30	1,66	29,96	40,2
8	18,51	10,70	35,28	13,28	115,29	30,70	1,94	32,64	42,4
10	24,08	14,23	39,71	17,70	121,72	32,50	2,25	34,75	46,6
12	30,87	17,85	44,14	22,14	128,15	34,40	2,50	37,90	48,8
14	40,10	23,20	50,77	28,77	137,80	36,90	2,95	39,85	52,1
16	49,40	26,77	55,63	33,69	149,23	37,30	3,41	40,71	56,8
13	61,70	35,70	66,28	14,28	160,30	41,34	3,92	45,26	60,2

Из данных табл. 2 следует, что с повышением влажности гранул возрастает общее содержание P₂O₅, K₂O и прочность высушенных гранул, при общем содержании влаги 14,0-18,0 % содержание P₂O₅ и K₂O в сухих гранулах составляют 39,85-45,26% при прочностях 52,1÷ 60,2 кг/гранул.

Несмотря на «кажущееся» большое содержание влаги в гранулах, практически не наблюдается расплывания, сплющивания и размывания окатышей. Вероятно, такое поведение объясняется тем, что кристаллизационная вода связана с фосфатными солями и в физических процессах грануляции не участвуют, поэтому окатыши не кажутся пересыщенной влагой. Естественно, как в процессе приготовления пульпы из котрельной пыли с 70% фосфорной кислотой, так и в процессе грануляции, кроме указанных физических процессов, протекают сложные химические реакции образования различных фосфатных солей. Если используемая пульпа с ρ = 1,60÷1,65 г/см³ имеет рН = 3,6÷4,0, то водная вытяжка гранул, приготовленных с использованием данной пульпы из фосфоритных мелочей, имеет рН = 6,1÷6,4. Изменение рН среды указывает на связывание фосфорной кислоты с катионами Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ в различные соли.

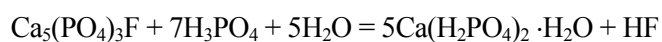
На основании вышеуказанных исследований и с целью получения удобрения с содержанием P₂O₅ 50% выбрано следующее соотношение компонентов шихты:

- котрельная пыль – 20%;
- фосфоритная пыль – 35%;
- фосшламовая кислота (P₂O₅ - 55%) – 45%.

В процессе грануляции и последующей сушке наблюдается падение веса гранул, которое объясняется не только удалением свободной и кристаллизационной воды, но также разложением карбонатных соединений фосфорной кислотой, связующей пульпы по реакции:



При грануляции происходит частичное удаление фтора по реакции:



О протекании данных процессов свидетельствует химический состав высушенных гранул. Если в фосфатной мелочи содержание CO₂ = 8,4% и F=2,05%, то в высушенных гранулах, при температуре 100÷150⁰С содержание CO₂ не превышало 4,96% и F – не более 1,63%.

Необходимо отметить, что пористость высушенных гранул составляет $25,0 \pm 35,0\%$, что подтверждает не только удаление влаги, но и выделение газообразных соединений.

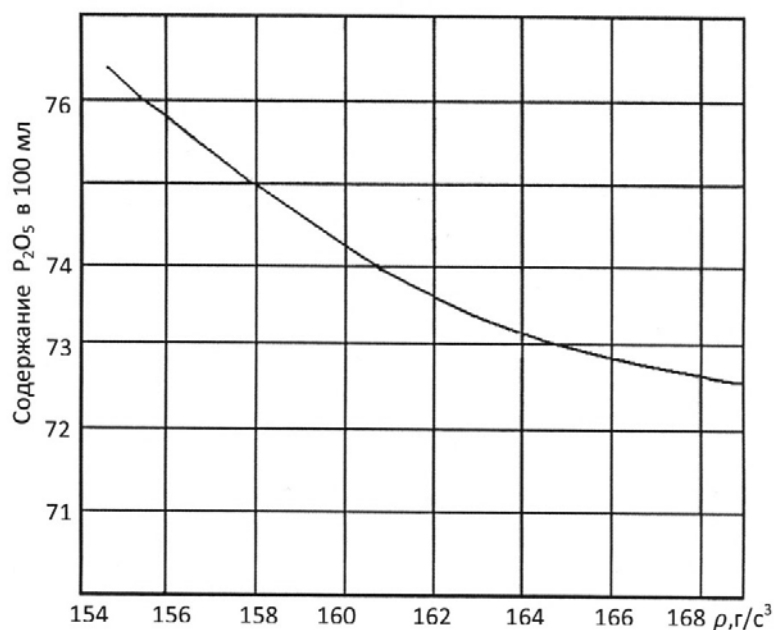


Рисунок 1 - Содержание P_2O_5 в 100 мл пульпы в зависимости от плотности

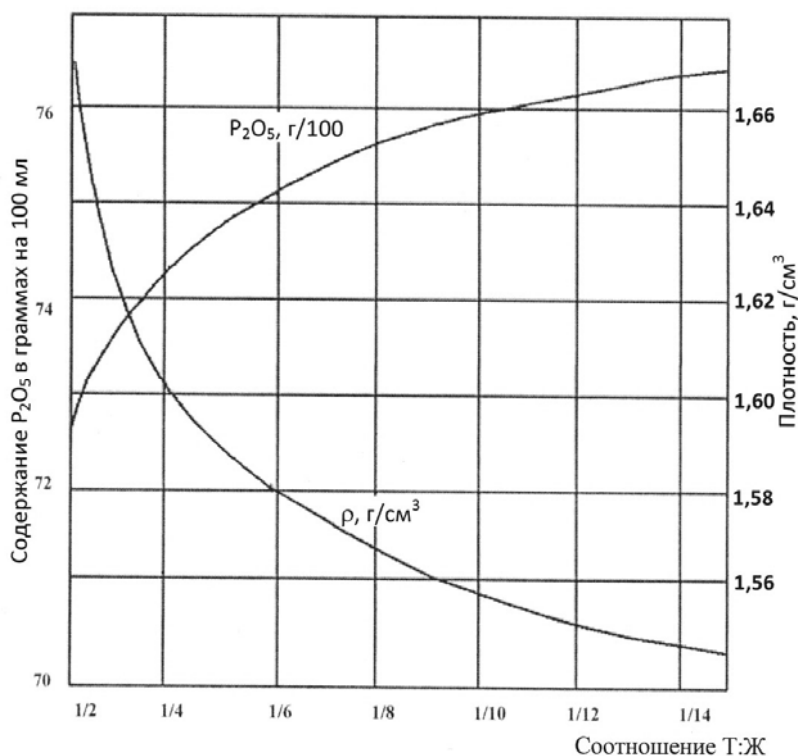


Рисунок 2 - Диаграмма зависимости плотности от содержания P_2O_5 и изменения Т:Ж

На ИК-спектрах (рис. 3) как высушенного при 150°C продукта, так и продукта после плавления, характерные полосы поглощения пирофосфатного аниона 740, 920, 950, 1100, 1200 перекрываются более интенсивными широкими полосами SiO_2 , поэтому о наличии пирофосфатных анионов можно судить по плечу в области 920 и 1190 см^{-1} .

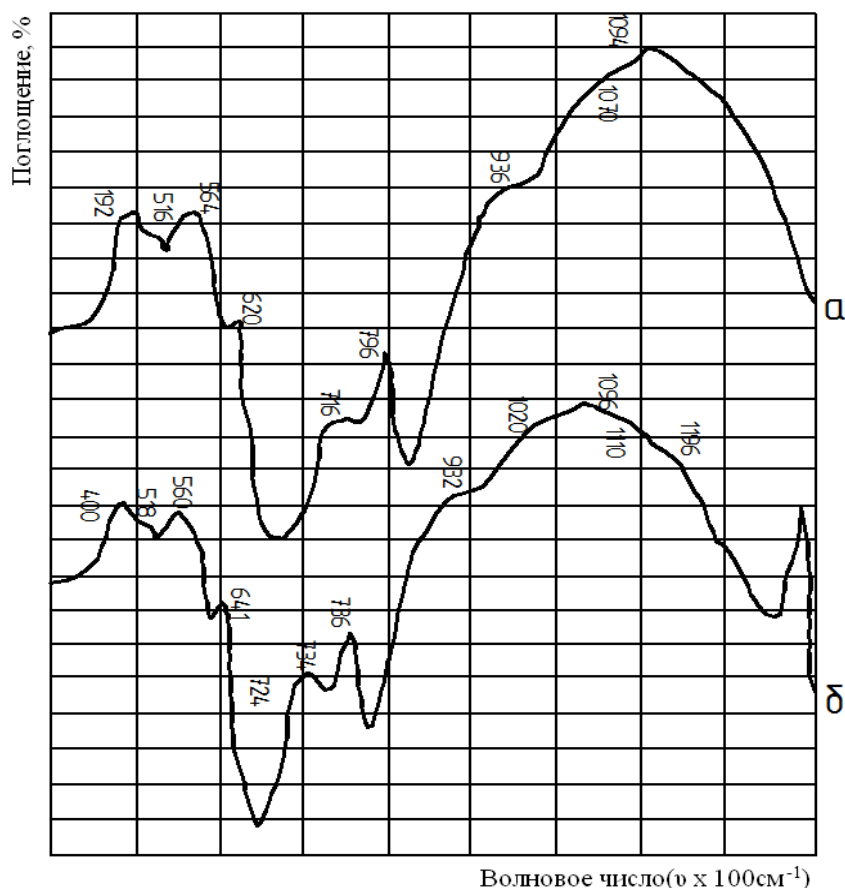


Рис. 3. ИК-спектры поглощения высушенных при 150 °С гранул (а), а также продукта плавки (б)

Анализы полученных гранул на водо- и цитраторастворимых P_2O_5 показывают (табл. 3), что в зависимости от температуры сушки с 350°C до 410°C происходит снижение водорастворимой P_2O_5 и наблюдается незначительное повышение цитраторастворимой P_2O_5 . Так при сушке гранул с влажностью 14,0% при 350°C в течение 60 минут, водорастворимая P_2O_5 составляет 36,6%, а цитраторастворимая - 56,6%. С повышением температуры сушки до 450°C водорастворимая P_2O_5 составляет 29,8% и цитраторастворимая 58,1%.

Таблица 3 - Изменение растворимости в зависимости от температуры

№ образца	Температура анализируемого материала в °С	Содержание компонентов, % вес.			
		P_4	P_2O_5 общее	P_2O_5 водорастворимая	P_2O_5 цитраторастворимая
1	350	0,002	43,1	36,6	56,6
2	450	0,002	43,15	29,8	58,1

Снижение водорастворимой P_2O_5 объясняется тем, что с повышением температуры дикальций фосфат разлагается по схеме:



Образовавшийся пирофосфат уменьшает водорастворимую P_2O_5 , а монокальций фосфат при сушке переходит в метафосфатную форму. Из этих данных вытекает следующий вывод, что при определенных условиях получаемые гранулы по водно- и цитраторастворимой P_2O_5 можно довести до получения стандартного удобрения.

Опытами было установлено, что при сушке гранул при 300-320°C в потоке горячего воздуха насыщенной водяными парами при $P = 1,0$ атм. в течение 1 часа были получены продукты, в которых

водорастворимая P_2O_5 составляет 38,2-49,6% и цитраторастворимая 38,9-46,8%. В производственных условиях при необходимости часть гранул можно направлять на выпуск сложных Р-К удобрений.

Для дробления необходимо предусмотреть валковые дробилки, набор различных: грохотов, склад хранилища готовой продукции.

Так как гранулы готовятся целевым назначением для плавки, то в дальнейших исследованиях решается проблема получения высококачественных гранул с повышенным содержанием P_2O_5 и K_2O .

Выводы

Таким образом, показано технологическая целесообразность выделения фосфора из фосфорсодержащих шламов и получения минеральных удобрений посредством разложения шламов различными кислотами. Установлены оптимальные соотношения используемых исходных материалов (котельной пыли, фосфоритной пыли и фосшламовой кислоты) в процессе получения фосфорных удобрений. Установлены зависимости основных характеристик полученных гранул от соотношения Т:Ж, температуры обжига и продолжительности процесса.

Полученные результаты будут использованы в разработке технических и технологических решений по комбинированной схеме извлечения фосфора из фосфорсодержащих шламов с получением фосфорсодержащих удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Нугманов А.А., Баткаев Р.И., Шевченко В.А., Кенжебаев Н.А. Технология переработки бедных шламов на предприятиях по производству желтого фосфора. - Алматы: Поиск, 2006. - С. 9-13.
- [2] Назарбек У.Б., Бестереков У., Петропавловский И.А., Почиталкина И.А. Исследование структурных характеристик химического и фазового составов фосфорного шлама./ Научно-технический журнал «Химическая промышленность сегодня». Москва, 2014г., №8. С. 33-37.
- [3] Назарбек У.Б. Бестереков У., Петропавловский И.А., Назарбекова С.П. Результаты комплексных исследований свойств и состава фосфорного шлама./«Химический журнал Казахстана» Алматы, 2014г., №2(46). С.164-171.
- [4] Нугманов А.А., Баткаев Р.И., Кенжебаев Н.А. Предлагаемые разработки по комплексной технологии утилизации техногенных отходов, образованных при производстве фосфора. – Алматы: Поиск, 2006-С.13-16.
- [5] Бейсекова Т.И., Тургумбаева Х.Х., Лапшина И.З., Шанбаев М.Ж., Абдуалиева Ж.У. Утилизация техногенных отходов фосфорной промышленности с целью получения строительных композитов //Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2. – С.22
- [6] Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Ошакбаев М.Т., Нурғалиева Г.О. Переработка некондиционных фосфоритов Каратау и техногенных отходов на удобрения. Алматы: Ғылым, 2000. – 132с.
- [7] Фосфаты в XXI веке: Монография/Под ред. Ю.А. Кипермана – 208с. Алматы-Тараз-Жанатас, 2006г.
- [8] Бродский А.А., Евдокимова Л.И., Лобачева М.П., Букколини Н.В. Использование бедных фосфоритов в технологии НРК-удобрений// Химическая промышленность. - 1999, №11(716). - С. 44.
- [9] Назарбек У.Б., Бестереков У., Тлеуова С.Т., Петропавловский И.А., Назарбекова С.П. Исследование особенностей микроструктуры техногенных отходов фосфорного производства, пригодных для получения сложно-смешанных удобрений. "Химический журнал Казахстана" Алматы, 2014г., №4 (48), С.143-155.
- [10] Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Ахназарова С.Л., Мырзахметова Б.Б. Получение монокальцийфосфата из бедного фосфатного сырья жидкофазным рециркуляционным способом. // Химическая технология 2012, №8, с. 453-457.
- [11] Ангелов А.И., Казак В.Г., Альмухамедов И.А. и др. Переработка региональных фосфоритов в квалифицированные фосфорные удобрения// Химическая промышленность. - 1996, №11. - С.704.
- [12] Тлеуов А.С. Утилизация отходов предприятий фосфорной промышленности. Учебное пособие.- Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2015. - 176 с.
- [13] А.С. №1268883 Способ утилизации отходов фосфорного производства Тлеукулов О.М., Молдабеков Ш.М. и др. опубл. 08.07.86.
- [14] Белов В.Н. О влиянии солевого состава конденсационной воды на образование шлама при конденсации фосфора. Тр. ЛенНИИГипрохима, Л.,1984.- С.68-73
- Назарбек У.Б., Тлеуова С.Т., Бестереков У., Назарбекова С.П. Исследование состава и особенностей микроструктуры фосфорных шламов./ Научный журнал «Наука и мир». Волгоград 2014г., №3(7). С. 71-74
- [15] Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. Учебное пособие. - С.-Петербург: Изд. «Химия», 1996.- 234 с.

REFERENCES

- [1] Nugmanov A. A., Batkayev R. I., Shevchenko V. A., Kenzhebayev N. A. Tekhnologiya of conversion of poor sludges at the entities on production of yellow phosphorus. - Алматы: Search, 2006. P. 9-13.
- [2] Nazarbek U. B., Besterekov U., Peter and Paul I.A., Pochitalkina I. A. Issledovaniye of structural characteristics of chemical and phase structures phosphoric sludge / Scientific and technical magazine "Chemical Industry Today". Moscow, 2014, No. 8. Page 33-37.

- [3] Nazarbek U. B., Besterekov U., Peter and Paul I.A., Nazarbekova S. P. Results of complex researches of properties and structure phosphoric sludge. / "The chemical magazine of Kazakhstan" of Almaty, **2014**, No. 2(46). P. 164-171.
- [4] Nugmanov A. A., Batkayev R. I., Kenzhebayev N. A. The offered developments on complex technology of utilization of the technogenic waste formed in case of phosphorus production. Almaty: Search, **2006**. P.13-16.
- [5] Beyseкова Т. I., Turgumbayeva H. H., Lapshin I. Z., Shanbayev M. Zh., Abdualiyeva Zh. U. Utilization of technogenic waste of the phosphoric industry for the purpose of receipt of construction composites//Modern problems of science and education. **2015**. No. 2. P. 22
- [6] Dzhusipbekov U. Zh., Chernyakova R. M., Oshakbayev M. T., Nurgaliyeva G. O. Conversion of substandard phosphorites of Karatau and technogenic waste on fertilizers. Almaty, **2000**. 132 p.
- [7] Phosphates in the 21st century: The monograph / Under the editorship of Yu. A. Kiperman –Almaty-Taraz-Zhanatas, **2006**. 208 p.
- [8] Brodsky A. A., Evdokimova L. I., Lobacheva M. P., Bukkolini N. V. Use of poor phosphorites in technology of NPK fertilizers//the Chemical industry. **1999**, No. 11(716). P. 44.
- [9] Nazarbek U. B., Besterekov U., Tleuova S. T., the Peter and Paul I.A., Nazarbekov of S. P. Research of features of a microstructure of technogenic waste of phosphoric production of the suitable for obtaining complex mixed fertilizers. / "The chemical Magazine of Kazakhstan" of Almaty, **2014**, No. 4 (48), P. 143-155.
- [10] Peter and Paul I.A., Pochitalkin I. A., Kiselyov V. G., Akhnazarova S. L., Myrzakhmetova B. B. Receipt of monocalciumphosphate from poor phosphatic raw materials by a liquid-phase recirculation method // Chemical technology **2012**, No. 8, P. 453-457.
- [11] A.I. angels, Cossack V.G., Almukhamedov I. A., etc. Conversion of regional phosphorites in qualified phosphoric fertilizers // the Chemical industry. **1996**, No. 11. Page 704.
- [12] Tleuov A. S. Waste recycling of the entities of the phosphoric industry. Education guidance. Shymkent: M.Auezov SKSU, **2015**. 176 p.
- [13] Ampere-second. No. 1268883 Method of Waste Recycling of Phosphoric Production Tleukulov O. M., Moldabekov Sh. M., etc. Publ. 08.07.86.
- [14] Belov V. N. About influence of salt composition of condensation water on formation of sludge in case of phosphorus condensation. Tr. Lenniigipromkhim, L., **1984**. Page 68-73
- Nazarbek U. B., Tleuova S. T., Besterekov U., Nazarbekova S. P. Research of structure and features of a microstructure phosphoric sludges./Scientific magazine "Science and World". Volgograd **2014**, No. 3(7). P. 71-74
- [15] Yershov VA., Pimenov S. D. Electrothermy of phosphorus. Education guidance. - St.-Petersburg: Prod. "Chemistry", **1996**. 234 p.

ӨОЖ: 661.631

**А.С. Тлеуов, А.М. Құлахмет, С.Т. Тлеуова, Ж.М. Алтыбаев,
С.Д. Арыстанова, Н.Т. Сагиндикова, Ш.К. Шапалов, Д.А. Исаева**

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан

ФОСФОР ӨНДІРІСІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРЫН КОМПЛЕКСТІ ҚЫШҚЫЛДЫҚ-ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАЙТА ӨНДЕУДІ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Фосфордың электротермиялық өндірісінде көптеген қалдықтар мен тастандылар түзіледі. Солардың ішінде аса зиян және қиын өңделетін қалдықтары фосфордың судағы қиын ыдырағыш эмульсиясымен сипатталатын фосфорлы шламы болып табылады. Соңғы уақытта тенологиялық регламенттерді сақтамауына байланысты фосфорлы шламының шығымы ұлғайып өндірілетін фосфордың 20-40% үлесін құрайды.

Қазіргі таңда құрамында 50% төмен емес бұл шламдар термиялық фосфор қышқылына циклонды аппараттарында жағу арқылы қайта өңделеді. Алайда, шламды жағу кезінде екіншілік қалдық болып табылатын минералды бөліктен шлак бөлінеді, ал өндірілген қышқыл фосфордың құрамында тотықтанбаған формалары кездеседі.

Өндірістің басқа қалдықтары болып фосфоритті ұсақ, аспирациялық шаң және фосфатты тұздарды құрайтын түрлі ерітінділер болып табылады. Бұл қалдықтардың аз мөлшері ғана қайта өндеуде пайдаланылады. Қалдықтарды жиналуы қоршаған ортаға үлкен қатерді тудырады.

Бұл мәселелердің шешімдерінің бірі қатты және сұйық қалдықтарды түрлі тауарлы өнімдерге, сондай-ақ тыңайтқыштарға шикізат ретінде комплексті қолдану болып табылады.

Берілген жұмыстың мақсаты (котрельді, фосфоритті шаң және фосфорлы шламды) фосфор құрамдас өнімдерге қышқылдық-термиялық ыдырату арқылы қайта өндеудің принципиалдық мүмкіншілігін зерттеу берілген жұмыстың мақсаты болып саналады.

Түйін сөздер: фосфор өндірісінің қалдықтары, фосфорлы шлам, фосфоритті ұсақ, котрель шаңы, қышқылдық-термиялық қайта өндеу.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 109 – 114

**G.B. Tulemisova, R.Sh. Abdinov, G.U. Batyrbayeva,
G. Zh. Kabdrakhimova, A.Zh. Mustafina**H. Dosmukhamedov Atyrau State University, Atyrau, Kazakhstan
E-mail: tulemisova62@mail.ru**HYDROCHEMICAL INDICATORS
OF THE NORTH-EAST CASPIAN SEA MARINE ENVIRONMENT**

Abstract. The article describes the conditions of the hydrochemical regime in the mouth area and waters of "the North-East Caspian Sea". Water states in vicinity of Kashagan field has been researched. It has been established that under favorable hydrochemical regimes, oil content exceeds MAC in quadrangles 75 and 12. Salt composition is not susceptible to seasonal changes.

It should be noted that the ecological status of the waters of the North-east Caspian Sea not only affect the pollution of runoff of rivers, increasing during flood events. The deterioration of the water regime and the reduction of biological productivity of fishery water bodies may be due to anthropogenic impacts.

Key words: the North-east Caspian sea, the mouth area of river, hydrochemical regime, pollution, petroleum products, boron.

УДК 574.22

**Г.Б. Тулемисова, Р.Ш. Абдинов, Г.У. Батырбаева,
Г.Ж. Кабдрахимова, А.Ж. Мустафина**

Атырауский государственный университет имени Х. Досмухамедова

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ АКВАТОРИЙ
СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО КАСПИЯ**

Аннотация. В статье приводится описание состояния гидрохимического режима предустья реки и акваторий «Северо-Восточного Каспия». Исследовано состояние вод в районах месторождения Кашаган. Установлено, что при благоприятных гидрохимических режимах содержание нефтепродуктов превышают ПДК в 75 и 12 квадратах. Солевой состав сезонным изменениям особо не подвержен. Необходимо отметить, что на экологическое состояние акватории Северо-Восточного Каспия влияют не только загрязнения стоков рек, увеличивающиеся во время паводковых явлений. Ухудшение водного режима и снижение биологической продуктивности рыбохозяйственных водоемов может быть связано с антропогенными воздействиями.

Ключевые слова: Северо-Восточный Каспий, предустье реки, гидрохимический режим, загрязнения, нефтепродукты, бор.

Введение

Особую роль в поддержании биологической продуктивности, разнообразия флоры и фауны моря играет Северная часть Каспийского моря, которая имеет особый, закрепленный законодательно, статус государственной заповедной зоны. Установленным режимом заповедной зоне Северного Каспия запрещается любая хозяйственная деятельность, за исключением рыболовства и судоходства. Однако на пороге нового столетия, в пределах акватории Северного Каспия выявлено более 70 нефтегазовых месторождений, в том числе одного из крупнейших в мире по запасам нефти – Кашаган [1-7].

Сохранение местообитаний и экосистемы моря в целом в устойчивом состоянии можно обеспечивать путем такого управления природопользованием, основной задачей которого является сохранение потенциала естественного самовосстановления экосистем и условий их нормального функционирования. Основой этого должна служить надежная информация о состоянии флоры и фауны, экологических условиях развития. Располагая такой информацией, становится возможным прогнозировать негативные тренды в динамике природных систем, управлять ими путем минимизации воздействий или временных и пространственных ограничений [8-13].

Цель работы: анализ состояния гидрохимического режима акватория Северо-Восточного Каспия и предустья рек.

Методы исследования

Гидрохимические исследования включали в себя следующий комплекс параметров: рН, концентрация кислорода, содержание в воде, азото-нитритного, перманганатная окисляемость, БПК₅ воды, щелочность, жесткость, хлориды, сульфаты. Анализы выполнялись по государственным стандартным методикам.

Пробы воды для анализа нефтепродуктов фиксировались гексаном марки осч. в объеме 1,0 мл на 0,5 дм³ пробы. Анализ проведен на приборе «Флюорат 02-2М» методом измерения флуоресценции согласно методике ПНД Ф 14.1:2:4.35-95 [14].

Определение бора также проводилось на «Флюорат 02-2М» методом измерения флуоресценции, проба без консервации. Перманганатная окисляемость определялась согласно метода окисления органических веществ в кислой среде в присутствии перманганата калия.

Результаты и их обсуждения

Результаты исследования проб воды Северо-восточного Каспия из экспедиции от 11.06-15.06.2015 года (лето) обобщены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы 1, содержание нефтепродуктов в пробе воды в районах исследования колеблется в пределах 0,012 - 0,260 мг/дм³. Самое высокое значение - 0,260 мг/дм³ (5,2 ПДК) в кв. 12 предустьевое пространство реки Урал, хотя в русле реки Урал концентрация составляет 0,036 мг/дм³, что не превышает санитарные нормы.

Таблица 1 - Гидрохимические показатели Северо-Восточного Каспия в летний период

№	Показатели/ Точка отбора пробы	рН	Щелоч- ность, мг* экв /дм ³	Нит- риты, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	УЭП мСм/см	NaCl, г/дм ³ , соле- ность
1	Кв 105	8,2	4,7	0,03	191,6	909,2	15,80	8,70
2	Кв 78	8,0	5,0	0,05	185,6	609,5	12,70	6,96
3	Кв 75	7,8	4,5	0,03	178,0	505,7	10,70	5,81
4	Кв 25	8,0	4,2	0,05	155,2	-	3,93	2,02
5	Кв 12	8,0	4,1	0,03	105,0	-	2,68	1,36
6	Р. Урал (Университет)	7,7	4,0	0,05	33,4	74,44	0,88	0,43
7	Питьевая вода(кран)	7,2	3,7	0,03	30,9	-	0,71	0,34
9	ПДК	6,5-8,5	3-5	0,08	100/	-	-	-

Повышенное содержание нефтепродуктов в кв 75 и 25, это районы близ месторождения «Кашаган» и квадраты предустьевое пространство. Сравнительно низкий показатель в кв 78, однако самое высокое значение перманганатной окисляемости и низкое значение кислорода в течение 5 суток, свидетельствует о наличии ускоренного деструкционного процесса. Высокий уровень содержания нефтепродуктов в квадратах предустьевое пространство, можно объяснить, способностью накапливаться на побережье Северо-Восточного Каспия. Так как некоторые виды углеводородов сравнительно долго находятся в водоеме (Таблица 2).

Содержание бора в морской воде превышает ПДК в 6,1 раз в кв 78, однако русло реки Урал характеризуется сравнительно низкими показателями, однако для водоема рыбохозяйственного и

питьевого значения эти концентрации очень высокие. Биологическая потребность в кислороде в течение 5 суток (БПК₅) очень важный показатель, свидетельствующий о наличии загрязнения органического происхождения и о протекании биологического деструкционного процесса [15]. Самый низкий показатель содержания кислорода 5,33 мг/дм³ или 60% насыщения кислородом, характеризует о наличии ускоренного деструкционно-продукционного процесса в водоеме с участием микроорганизмов. В реке Урал значение БПК₅ составляет - 5,8 О₂ мг/дм³, начальная концентрация кислорода в водоеме составляло 13,86 мг/дм³, по истечении 5 суток содержание кислорода понизилось до -7,98 мг/дм³ или 84,5 % насыщения.

Таблица 2 - Показатели воды Северо-Восточного Каспия в летний период

№	Показатели/ Точка отбора пробы	Нефте- продукты, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³	Перман- ганатная окисляе- мость, мг/дм ³	О ₂ мг/дм ³ %, насыщ.	Для БПК ₅ , Омг/дм ³ О ₂ (5 суток) мг/дм ³ % насыщ.	УЭП мСм/ см	NaCl, г/дм ³ , соле- ность
1	Кв 105	0,029	2,13	6,2	-	<u>6,52</u> 72,5	15,80	8,70
2	Кв 78	0,012	3,05	6,3	-	<u>5,33</u> 60,0	12,70	6,96
3	Кв 75	0,120	1,56	5,6	-	<u>6,75</u> 76,0	10,70	5,81
4	Кв 25	0,170	0,71	5,5	-	<u>6,11</u> 68,8	3,93	2,02
5	Кв 12	0,260	0,41	3,6	-	-	2,68	1,36
6	Р.Урал(Университет)	0,036	0,45	3,6	13,86	<u>7,98/5,88</u> 84,0	0,88	0,43
7	Питьевая вода(кран)	0,025	0,24	3,5	-	-	0,71	0,34
9	ПДК	0,05	0,5	10-15	6,0	4,0-9,0		

Параметры удельной электрической проводимости (УЭП) и содержание ионов NaCl, т.е. соленость измерялись портативным анализатором жидкости «Анион-7051» и соответствуют своим характерным значениям.

Исследования, проведенные осенью в квадратах Северо-Восточной части Каспия, показали понижение загрязнений нефтепродуктами в кв 12, 25, 75 (<5 раз). В квадратах 105 и 78 зафиксировано превышение до 2-х ПДК. В реке Урал содержание нефтепродуктов не превысило санитарных норм для рыбохозяйственного водоема (Таблица 3).

Таблица 3 - Гидрохимические показатели Северо-Восточного Каспия в осенний период

№	Показатели/ Точка отбора пробы	pH	Щелочность, мг* экв /дм ³	Жесткость, мг* экв /дм ³	Нитриты, мг/дм ³	Сульфаты, мг/дм ³
1	Кв 105	6,5	5,8	14,2	0,117	535,2
2	Кв 78	6,8	5,1	14,5	0,100	504,0
3	Кв 75	6,0	5,8	14,0	0,115	264,0
4	Кв 26	6,5	6,0	5,35	0,121	423,9
5	Кв 25	8,2	6,0	11,5	0,125	996,3
6	Кв 12	7,8	5,5	7,0	0,121	560,0
7	р.Урал(Универ-ситет)	7,7	5,5	2,5	0,122	166,8
8	Питьевая вода(кран)	7,0	3,7	2,25	0,03	130,9
9	ПДК	6,5-8,5	3-5	3,5-7,0	0,08	100

Содержание бора в морской воде по - прежнему имеет высокие значения, кроме кв 78, где его содержания уменьшилась в 3,3 раза, река Урал характеризуется сравнительно низким показателем (Таблица 4).

В осенний период по сравнению с после паводковым периодом перманганатная окисляемость увеличилось за исключением кв 78, высокие значения этого параметра свидетельствуют о наличии органических загрязнений.

Таблица 4 - Показатели загрязнения Северо-Восточного Каспия в осенний период

№	Показатели/ Точка отбора пробы	Нефте- продукты, мг/дм ³	Бор, мг/дм ³	Перман- ганатная окисляе- мость, мг/дм ³	O ₂ <u>мг/дм³</u> %, насыщ.	Для БПК ₅ , мгO ₂ /дм ³ , (5 суток), O ₂ , <u>мг/дм³</u> % насыщ.	УЭП мСм/см	NaCl, г/дм ³ , соле- ность
1	Кв 105	0,085	1,18	7,5	<u>8,15</u> 91,6	<u>6,52/2,56</u> 72,5	11,60	6,32
2	Кв 78	0,061	0,91	5,7	8,55/96,2	<u>5,33/3,3</u>	13,30	7,29
3	Кв 75	0,120	1,69	8,0	<u>7,64</u> 85,7	<u>6,75/ 2,8</u> 76,0	11,00	6,00
4	Кв 26	0,073* (0,306)**	0,46	9,8	<u>8,27</u> 92,8	<u>5,89/2,38</u> 66,5	2,3	1,16
5	Кв 25	0,051 (0,248)	0,58	8,6	<u>8,62</u> 97,2	<u>6,30/2,32</u> 71,6	5,1	2,66
6	Кв 12	0,047 (0,220)	0,43	5,4	<u>9,10</u> 99,3	<u>6,81/2,08</u> 76,7	2,9	1,47
7	Р.Урал(Университет)	0,034	0,24	6,3	<u>9,22</u> 103	<u>7,17/2,05</u> 84,0	0,88	0,43
8	Питьевая вода	0,032	0,20	2,6	-	-	0,71	0,34
9	ПДК	0,05	0,50	10-15	6,0	2,0-3,0		

* - Количество нефтепродуктов в 100 мл пробы.

** - Количество нефтепродуктов во всей фиксированной пробе 500 мл пробы.

Значения БПК₅ характеризуются данными одного порядка в исследованных участках. Максимальное значение 3,3 O₂ мг/дм³ в кв.78, где измерено наименьшее насыщение кислородом 5,20 мг/дм³ или 58,7%, как и в летний период.

Удельная электрическая проводимость и соленость морской воды к осени снизилась незначительно (от 15,80 до 11,60 мСм/см), а в квадратах 78 и 25 его показатель увеличился, видимо вследствие повышения минерализации водоема.

Выводы

Как показывают результаты исследования, в акватории Северо-Восточного Каспия и предустья р.Урал имеются органические загрязнения антропогенного происхождения. Особенно, наличие антропогенного загрязнения обнаружено в квадратах предустья и близ месторождения Кашаган. В гидрохимическом режиме присутствуют сезонные изменения без особых отклонений.

Акватория Каспия и устье реки Урал представляет собой уникальную природную зону, где обитают и произрастают сотни видов животных, птиц и растений, всякое вмешательство приводит необратимым процессам. Особенно, чувствительны к изменению гидрохимического режима рыбы [16-18].

По оценкам специалистов, экосистема Северного Каспия находится в состоянии антропогенного напряжения с элементами экологического регресса, т.е. в результате антропогенного загрязнения происходит уменьшение видового разнообразия и снижения рыбопродуктивности водоемов [19,20].

ЛИТЕРАТУРА

[1] Огарь Н. П. и др. Мониторинг окружающей природной среды Северо-Восточной части Каспийского моря при освоении нефтяных месторождений. – Алматы, 2014. –С.57.

[2] Амиргалиев Н.А. Эколого-токсикологическое состояние Урало-Каспийского бассейна и некоторые приоритетные направления его исследования //Материалы Международной конференции «Современное состояние и пути совершенствования научных исследований в Каспийском бассейне». - Астрахань, 2006. -С.21-25.

[3] Метелев В.В., Канаев Н.Г., Дзасохова Н.Г. Водная токсикология. -М,1971,-С.100

[4] Габбасов М., Сыздыков К.Н. Эколого-токсикологическое состояние Урало – Каспийского бассейна.//Материалы VII Международной научной конференции молодых ученых «Наука и образование - 2011», посвященной 20-летию независимости Республики Казахстан. – Астана, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 2011. – 255 с. (часть II).

- [5] Сиренко Л. А. и др. Экологический метаболизм в пресной воде и роль в нем токсических метаболитов синезеленых водорослей // Тр. международного симпозиума.-Одесса, 1975, Т.2.-С.48-55.
- [6] Курочкина Т.Ф. Современное эколого-токсикологическое состояние водоемов Волго-Каспийского бассейна. Каспийский плавучий университет// Научный бюллетень UNESCO.- 2001.- № 2.- С.38-43.
- [7] Гераскин П.П. Влияние загрязнения Каспийского моря на физиологическое состояние осетровых рыб. // Известия Самарского научного центра РАН, 2006 г., Т. 8, -№ 1, -С. 273-282.
- [8] Амиргалиев Н.А. К эколого-токсикологической оценке Урало - Каспийского бассейна //«Проблемы сохранения экосистемы Каспия в условиях освоения нефтегазовых месторождений». – Астрахань, 2005. -С.12-16.
- [9] Демесинова Г.Т. Гидрохимическое и токсикологическое состояние Северного Каспия. //Сб. материалов Республиканской научно-практической конференции «Экологические проблемы и устойчивое развитие Западного Казахстана» -Атырау, 2011, -С.61-64.
- [10] Национальный доклад Республики Казахстан. Состояние биоразнообразия в Казахстане части Каспийского моря. -Атырау, 2000., -150 с.
- [11] Водный кодекс Республик Казахстан, 2003 год, 9 июля № 481-ІІ.
- [12] Водный кадастр Республики Казахстан. Ежегодник Казгидромет. О режиме и ресурсах поверхностных вод. 2004 г., Выпуск-6, Часть 1 (бассейны рек Урал. Эмба, устьевые части реки Волга и Каспийское море).
- [13] Панин Г.Н., Мамедов Р.М., Митрофанов И.В. Современное состояние Каспийского моря. – М.: Наука, 2005.- С.125.
- [14] ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02».- М, 2007. 24с.
- [15] Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. -М.: ВНИРО, 1997. – 230с.
- [16] Review of the Potential for Environmental Impacts in the North Caspian ERM, 2008 - Review of the Potential for Environmental Impacts in the North Caspian Sea- Agip KCO Offshore Operations. , ERM, 2008.
- [17] De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Wyse, E., Azemard, S., Cassi, R. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. // Marine Pollution Bulletin, 2004, January, Volume 48, Issues 1–2.
- [18] Moles и др., Moles A., Rice S., Norcross B.L. Non-avoidance of Hydrocarbons Laden Sediments by Juvenile Flatfishes // Neth. J. Sea Res. 1994.Vol. 32, No. 3-4.
- [19] Бурлибаев М.Ж., Курочкина Л.Я., Кашеева В.А., Ерохова С.Н., Иващенко А.А. Дельта реки Урал и прилегающее побережье Каспийского моря. – Астана, 2007. -264с.
- [20] Демесинова Г.Т. Современное состояние гидрофизических и гидрологических характеристик Казахстанского сектора Каспийского моря // Вестник АГУ имени Х. Досмухамедова, -А., 2013., -№ 3(30). -С.46-51.

REFERENCES

- [1] Ogar N.P., et al. Environmental monitoring of the North- East part of the Caspian Sea during the exploration of oil fields. Almaty, **2014**. 57p. (in Russ).
- [2] Amirgaliyev N. A., The Ecological and toxicological evaluation of the Ural-Caspian basin and some of its research priorities, *Proceedings of the International Conference "Current state and ways to improve research in the Caspian Sea."* Astrakhan, **2006**. pp. 21-25.(in Russ).
- [3] Metelev V. V., Chanaev N.G., Dzaxoxova N.G. Water Toxicology.M,**1971**,p.100. (in Russ).
- [4] Gabbasov M., Sizdikov K. N. "The Ecological and Toxicological State of the Ural-Caspian Basin", *Material from the VII International Scientific Conference for Young Scientists "Science and Education 2011", dedicated to the 20th anniversary of the Republic of Kazakhstan, held at the L. N. Gumilev Eurasian National University in Astana*, **2011**, p. 255 (volume II). (in Russ).
- [5] Sirenko L. A. et. al., Ecological Metabolism in Fresh Water and the Role of Toxic Metabolisers such as Blue Green Algae in the Same, *International Symposium*, Odessa, **1975**, Т.2, pp. 48-55.(in Russ).
- [6] Kurochkina T. F., Current Ecological and Toxicological Condition of Reservoirs of the Volgo-Caspian Basin, Caspian Marine University, Scientific Bulletin UNESCO, **2001**, №2. pp. 38-43. (in Russ).
- [7] Geraskin P. P., The Influence of Pollution in the Caspian Sea of the Physiological Condition of Sturgeon. Journal of the Samara Scientific Centre, RAN, **2006**, Т. 8, № 1, pp. 273-282. (in Russ).
- [8] Amirgaliyev N.A. For ecological and toxicological evaluation of Ural-Caspian basin *The collection of materials of the International scientific-practical conference "Problems of presser-vation of the ecosystem of the Caspian Sea in the development conditions of oil and gas fields."* Astrakhan, **2005**. pp.12-16.(in Russ).
- [9] Demesinova G. T., The Hydro-chemical and Toxicological Condition of the North Caspian, *Materials gathered from the Republic Level Scientific and Practical Conference on Ecological Problems and Sustainable Development in West Kazakhstan*, Atyrau, **2011** pp.61-64.(in Russ).
- [10] National Report of the Republic of Kazakhstan. The Condition of Ecological Diversity in the Kazakhstan Sector of the Caspian Sea, Atyrau, **2000**. 150p. (in Russ).
- [11] Marine Codex of the Republic of Kazakhstan, 9th July **2003**, № 481-II. (in Russ).
- [12] Water Registry of the Republic of Kazakhstan, Annual Journal of KazHydromat. Concerning the Regime and Resources for Surface Waters. **2004**, Issue 6., Part 1 (Basins of the Ural and Emba Rivers and Estuary of the Volga River and Caspian Sea). (in Russ).
- [13] Panin G. N., Mamedov R. M., Mitrofanov I. V., Current State of the Caspian Sea. Moscow, Science, **2005**.125p. (in Russ).

[14] PND F 14.1:2:4.128-98 Method of measurement of mass concentration of oil products in samples of natural, drinking, wastewater fluorimetric method for the fluid analyzer "FLUORAT-02". - М, 2007. 24p.(in Russ).

[15] Patin S. A., Ecological Problems in the Development of Oil and Gas Reserves on the Marine Shelf., Moscow, VNIRO, 1997. 230 p. (in Russ).

[16] Review of the Potential for Environmental Impacts in the North Caspian ERM, 2008 - Review of the Potential for Environmental Impacts in the North Caspian Sea- Agip KCO Offshore Operations. , ERM, 2008. (in Russ).

[17] De Mora, S., Sheikholeslami, M. R., Wyse, E., Azemard, S., Cassi, R. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 2004. January, Volume 48, Issues 1–2, (in Eng).

[18] Moles A., Rice S., Norcross B.L. Non-avoidance of Hydrocarbons Laden Sediments by Juvenile Flatfishes *Neth. J. Sea Res.* 1994. Vol. 32, No. 3-4. (in Eng).

[19] Burlibaev M. Zh, Kurochkin L.Ya, Kashcheeva V.A, Erokhova S.N, Ivashchenko A. A. The Delta of the Ural River and the coast of the Caspian Sea. Astana, 2007. 264 p. (in Russ).

[20] Demesinova G. T., The Hydro-chemical and Toxicological Condition of the North Caspian, *Herald AtGU.*, Atyrau, 2013. № 3(30). pp.46-51. (in Russ).

ӘОЖ: 574.22

Г.Б. Төлемісова, Р.Ш. Әбдінов, Г.Ұ. Батырбаева, Г.Ж. Кабрахимова, А.Ж. Мұстафина

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ., Қазақстан

СОЛТҮСТІК-ШЫҒЫС КАСПИЙ АЙДЫНЫНЫҢ ГИДРОХИМИЯЛЫҚ РЕЖИМІНІҢ КӨРСЕТКІШТЕРІ

Аннотация. Мақалада Солтүстік-шығыс Каспий айдыны мен Жайықтың теңізге құятын жерінің гидрохимиялық режимінің жағдайы сипатталған. Қашаған мұнай кенорны аймақтарындағы су жағдайы зерттелген. Жайлы гидрохимиялық режим жағдайында мұнай өнімдерінің мөлшері ШРК шамасынан асатыны кв 75 және 12 анықталған. Судың тұздық құрамы жыл мезгілі өзгерістерінің әсеріне ұшырамаған. Солтүстік-шығыс Каспий айдынының экологиялық жағдайына, тек қана, көктем су тасуы кезінде ұлғаятын өзен ағыстарының ластанулары әсер етпейтінін айта кету керек. Балық шаруашылығы мақсатындағы су көздерінің су режимі мен биологиялық өнімділіктерінің төмендеуі антропогендік әсерлермен байланысты болуы мүмкін.

Түйін сөздер: Солтүстік – шығыс Каспий, теңізге құятын жері, гидрохимиялық режим, ластану, мұнай өнімдері, бор.

Сведения об авторах:

Төлемісова Г. Б. – к.х.н., заведующая учебно – научно исследовательским центром (УНИЦ) «Экология» Атырауского государственного университета имени Халела Досмұхамедова, Казахстан.

Әбдінов Р.Ш. - PhD-Экология, Начальник отдела развития Экокампуса Атырауского государственного университета имени Халела Досмұхамедова, Казахстан.

Батырбаева Г. У. - магистр Экологии, преподаватель кафедры «Химии и экологии» Атырауского государственного университета имени Халела Досмұхамедова, Казахстан.

Мұстафина А.Ж.- магистр Экологии, ст. преподаватель кафедры «Географии и водных ресурсов» Атырауского государственного университета имени Халела Досмұхамедова, Казахстан.

Кабдрахимова Г.Ж.- магистрант, инженер учебно – научно исследовательского центра(УНИЦ) «Экология» Атырауского государственного университета имени Халела Досмұхамедова, Казахстан.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 421 (2017), 115 – 122

Sh. K. Amerkhanova¹, M.Zh. Zhurinov², R.M. Shlyapov¹, A.S. Uali¹, A.E. Imankulova¹¹E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan²D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
amerkhanova_sh@mail.ru**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF INTERPOLYMERIC COMPLEX OF POLYVINYL ALCOHOL – POLYACRYLAMIDE AND APPLICATION IN WASTE WATER TREATMENT SYSTEMS**

Abstract. The problem of water pollution with heavy metals is considered to be relevant, so currently the use of water-soluble polymers in waste water treatment is acceptable from an environmental point of view. In this regard, the aim is to study the physical and chemical properties of the interpolymer complex of polyvinyl alcohol - polyacrylamide and their application in waste water treatment systems. The viscosimetry method was used for assess the complexing ability. The activation of metal complexes' binding processes was used by the electric alternating current. The mathematical models describing viscous flow of polymer mixtures under the influence of external factors to the system of M-PVA-PAA were obtained. The complex formation process of transition metals' ions with polymers in the composition of interpolymer complexes was investigated. The physical-chemical characteristics of the interpolymer complexes formation in the system of the PVA-PAA were determined. It is established that the effect of an alternating current of varying frequency results in an increase in complexing ability of polyacrylamide in the mixtures with polyvinyl alcohol and to reduction of Cr(VI). The optimum parameters of extraction of nickel (II) and chromium (VI) ions in a multicomponent system "M-mixture of polymers" were determined. It was shown that a mixture of PAA-PVA may be used in the purification of the Cr(VI) ion, and the adding this mixture into the nickel containing waste water reduces the concentration of heavy metal ions to 0.07%.

Key words: polyvinyl alcohol, polyacrylamide, complexation, viscosity, cleansing.

УДК 543:541. 138.3

Ш.К. Амерханова¹, М.Ж. Журинов², Р. М. Шляпов¹, А.С. Уали¹, А.Е. Иманкулова¹²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан³Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – ПОЛИАКРИЛАМИД И ПРИМЕНЕНИЕ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Аннотация. Проблема загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами считается актуальной, поэтому в настоящее время использование водорастворимых полимеров в очистке сточных вод приемлемо с экологической точки зрения. В связи с этим, целью работы является изучение физико-химических свойств интерполимерного комплекса поливинилового спирта - полиакриламид и применение в системах очистки сточных вод. Для оценки комплексообразующей способности был использован вискозиметрический метод, активация процессов связывания металлов проводилась электрическим переменным током. Получены математические модели, описывающие вязкое течение смесей полимеров при влиянии внешних воздействий для системы М-ПВС-ПАА. Изучен процесс комплексообразования ионов переходных металлов с полимерами в составе интерполимерных комплексов. Определены физико-химические характеристики образования интерполимерных комплексов в системе ПВС-ПАА. Установлено, что воздействие переменным

током различной частоты приводит к возрастанию комплексообразующей способности полиакриламида в смесях с поливиниловым спиртом и восстановлению Cr (VI). Определены оптимальные параметры извлечения ионов никеля (II) и хрома (VI) в многокомпонентной системе М- смесь ВМС. Показано, что смесь ПВС-ПАА может быть использована при очистке сточных вод от ионов хрома (VI), а добавление смеси к никельсодержащим сточным водам снижает концентрацию ионов тяжелых металлов до 0,07 %.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, полиакриламид, комплексообразование, вязкость, очистка.

Очистка природных и сточных вод тесно связана с охраной окружающей среды и является актуальной проблемой современности. В последние десятилетия отмечено значительное повышение в водах открытых водоемов содержания тяжелых металлов вследствие сброса промышленными и коммунальными предприятиями недостаточно очищенных сточных вод. Определение ионов хрома (III), хрома (VI) и никеля (II) в экологических и биологических системах представляет значительный интерес вследствие токсичности этого металла по отношению к водным и земным организмам, включая людей, в зависимости от его степени окисления [1]. Никель (II) вызывает ряд нарушений и заболеваний, как кожного характера, так и внутреннего. Избыток никеля проявляет мутагенность, токсичность для почек, иммунотоксичность, кардиотоксичность, общую токсичность для организма (особенно хлорид никеля (II)). Несмотря на большое число разработок, проблему очистки природных и сточных вод нельзя считать решенной. Это вызывает необходимость совершенствования технологии очистки воды, которая существенно зависит от интенсификации реагентной и, в частности, флокуляционной обработки. Для этих целей используются водорастворимые высокомолекулярные соединения [2-3]. Поэтому целью исследования является определение физико-химических свойств интерполимерных комплексов водорастворимых высокомолекулярных соединений и их применение в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Использовали растворы поливинилового спирта (ПВС), полиакриламида (ПАА) с массовой долей 0,1-0,6%. В качестве модельных растворов использованы $K_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$, $NiCl_2 \cdot H_2O$ с молярной концентрацией 10^{-4} моль/л. Вязкость индивидуальных полимеров, а также интерполимерных комплексов, определяли капиллярным методом на вискозиметре марки ВПЖ-2. По результатам вискозиметрических исследований рассчитаны молекулярные массы полимеров поливинилового спирта 17885 г/моль, полиакриламида $1,29 \cdot 10^6$ г/моль.

Изучение влияния переменного тока на процессы комплексообразования проводили согласно методике [4]. В качестве источника питания моста использован генератор колебаний ГЗ-112. Рабочий электрод изготовлялся из пары платиновых пластин с рабочей площадью поверхности каждой из них 1 см².

В качестве измерительного прибора использовали милливольтметр рН-121 с паспортной погрешностью измерений $\pm 2,5$ мВ. Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М был всегда отделен от рабочего раствора электролитическим мостиком, заполненным гелем агар-агара 0,1М KNO_3 . В работе использовался индикаторный электрод FeS_2 , подготавливаемый к анализу согласно паспортным методикам. Растворы перемешивались при помощи магнитной мешалки.

Объектом исследования служила сточная вода предприятия АО «Миттал Стил Темиртау». Исходную концентрацию ионов Cr^{6+} определяли путем титрования пробы сточной воды раствором солью Мора:

$$C_0 = \frac{C_{тит} \cdot V}{V_{аликв}} \cdot \frac{Э_{K_2Cr_2O_7} \cdot 200}{1000}$$

где, $C_{тит}$ - концентрация титранта, моль/л; V - объем титранта, мл; $V_{аликв}$ - объем аликвоты, мл; $Э_{K_2Cr_2O_7}$ - эквивалентная молярная масса, г/моль, C_0 - концентрация ионов, мг/л.

Для определения концентрации ионов Cr^{3+} после добавления смеси полимеров, применяли перманганатометрическое титрование с контролем потенциала халькогенидного электрода на основе пирита FeS_2 [5]. Концентрацию ионов Cr (III) в сточной воде после обработки воды интерполимерным комплексом рассчитывали по следующей формуле:

$$X_{Cr^{3+}} = \frac{\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{1000}$$

где, $\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7}$ - эквивалентная молярная масса, г/моль; N_{KMnO_4} - концентрация титранта, моль/л; V_{KMnO_4} - объем титранта, мл, $X_{Cr^{3+}}$ - концентрация хрома, мг/л.

Концентрацию ионов Ni^{2+} в сточной воде определяли путем титрования пробы по методу осаждения с использованием в качестве реагента ферроцианид калия с контролем pH среды. Расчет концентрации Ni (II) проводили по следующим формулам:

$$P = [Kt^+] = \frac{PP_{KtAn}}{[An^-]} = \sqrt{PP_{KtAn} \left(\frac{[H^+]}{KHAn} + 1 \right)}$$

где, PP_{KtAn} - произведение растворимости $Ni_2[Fe(CN_6)]$, $[H^+]$ - pH сточной воды.

$$P_{Ni_2[Fe(CN_6)]} = -\frac{[Ni^{2+}]_{нпроб.}}{2} + \sqrt{\frac{[Ni^{2+}]^2}{4} + PP_{Ni_2[Fe(CN_6)]}}$$

где, $[Ni^{2+}]_{нпроб.}$ - концентрация титранта, моль/л, $PP_{Ni_2[Fe(CN_6)]}$ - произведение растворимости, $P_{Ni_2[Fe(CN_6)]}$ - концентрация ионов никеля (II), моль/л

Очистка сточной воды проводилась посредством нейтрализации раствором $Ca(OH)_2$ в отношении 1:5 к объему смеси и добавки интерполимерного комплекса, полученного при оптимальных условиях с последующей обработкой электрическим переменным током в течение 30 мин.

Степень очистки рассчитывалась по формуле:

$$\omega = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$$

где, C_0 - исходная концентрация ионов металлов, мг/л; C - концентрация ионов металлов после добавления смеси полимеров, мг/л.

Результаты и их обсуждение

Использование математического планирования эксперимента при выборе оптимальных параметров связывания ионов металлов интерполимерным комплексом.

Для определения оптимальных параметров использован метод математического планирования эксперимента [6-7]. За основу брали 5-факторную 7-уровневую матрицу. В качестве варьируемых параметров определены: температура в интервале 25-55 $^{\circ}C$; концентрации ПВС, ПАА (0-0,6%), частота переменного тока ($10 \cdot 10^7$ Гц); соотношение 2-х полимеров ($X_{ПВС:ПАА}$) (10:1 – 1:10), концентрация солей металлов ($Cr(VI):Ni(II) = 1:1$) в смеси составляла 10^{-4} М, время экспозиции 30 мин. На основании данных по изменению кинематической вязкости были получены частные зависимости функции отклика (кинематической вязкости) от влияющих факторов для которых определены коэффициенты корреляции $Y_{\eta} = f(T) - 0,91$, $Y_{\eta} = f(C_{ПВС}) - 0,99$, $Y_{\eta} = f(\nu) - 0,99$, $Y_{\eta} = f(X_{ПВС:ПАА}) - 0,99$, $Y_{\eta} = f(C_{ПАА}) - 0,99$. Обобщенное уравнение Протодьяконова будет иметь вид

$$Y_{об}(\eta) = \frac{(-1,42 \cdot 10^5)T^6 + (2,52 \cdot 10^5)T^5 - (1,67 \cdot 10^5)T^4 + (5,01 \cdot 10^4)T^3 - (6,59 \cdot 10^3)T^2 + (2,75 \cdot 10^2)T + 3,51}{\frac{2,33^4}{(-1,01 \cdot 10^2)C_{ПВС}^3 + 83,67C_{ПВС}^2 - 17,04C_{ПВС} + 2,99} \cdot \frac{1}{0,16lgV^6 - 3,60lgV^5 + 32,57lgV^4 - (1,46 \cdot 10^2)lgV^3 + (3,42 \cdot 10^2)lgV^2 - (3,90 \cdot 10^2)lgV + 166,53}}$$

$$\frac{-2,92 X_{\text{ПВС:ПАА}}^6 + 55,52 X_{\text{ПВС:ПАА}}^5 - (3,34 \cdot 10^2) X_{\text{ПВС:ПАА}}^4 + (7,75 \cdot 10^2) X_{\text{ПВС:ПАА}}^3 - (6,85 \cdot 10^2) X_{\text{ПВС:ПАА}}^2 + (2,05 \cdot 10^2) X_{\text{ПВС:ПАА}} - 13,79}{1}$$

$$\frac{(-8,60 \cdot 10^2) C_{\text{ПАА}}^5 + (1,32 \cdot 10^2) C_{\text{ПАА}}^4 - (6,38 \cdot 10^2) C_{\text{ПАА}}^3 + (1,21 \cdot 10^2) C_{\text{ПАА}}^2 - 6,19 C_{\text{ПАА}} + 0,69}{1}$$

Коэффициент корреляции обобщенного уравнения Протодьяконова равен $Y_{06}=f(T, C_{\text{ПВС}}, \nu, X_{\text{ПВС:ПАА}}, C_{\text{ПАА}}) = 0,97$. Следовательно, оно может быть использовано для оценки величины кинематической вязкости при значениях воздействующих факторов, отличных от заданных [8]. Также были определены оптимальные параметры осуществления процесса комплексообразования ионов металлов, обеспечивающие максимальную степень связывания (таблица 1).

Таблица 1 - Оптимальные параметры комплексообразования ионов

Фактор	Оптимальные параметры
T, К	318
C (ПВС), %	0,3
ν , Гц	10^4
Соотношение 2-х полимеров	1:5
C (ПАА), %	0,6

Изучение процессов комплексообразования ионов переходных металлов с полимерами в составе интерполимерных комплексов.

Анализ частных зависимостей показал, что влияние переменного тока сказывается, прежде всего, на стабильности комплексов. Так, во всей области концентраций наблюдается возрастание устойчивости системы, что связано с увеличением активности полимера, вследствие процессов диссоциации функциональных групп [9-10]. Поэтому были рассчитаны величины изменения энтропии активации и свободной энергии Гиббса активации вязкого течения (таблица 2).

Таблица 2 - Значения энтропии активации, энергии Гиббса активации вязкого течения в системе Cr(VI):Ni(II)-ПВС-ПАА при оптимальных концентрациях ПВС 0,3 %, ПАА 0,6% и соотношении 1:5

ν , Гц	ΔS^\ddagger , Дж/моль · К						
	298 К	303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	328 К
10	42,91	42,89	271,27	271,25	271,24	21,35	21,33
100	36,89	36,87	265,25	265,23	265,22	15,32	15,31
10^3	40,00	39,98	268,36	268,34	268,33	18,44	18,42
10^4	38,58	38,56	266,94	266,92	266,9	17,01	16,99
10^5	54,82	54,81	283,15	283,16	283,18	33,26	33,24
10^6	42,63	42,61	270,99	270,97	270,96	21,07	21,05
10^7	52,33	52,32	280,69	280,67	280,66	30,77	30,75
ν , Гц	ΔG^\ddagger , кДж/моль · К						
	298 К	303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	328 К
10	-17,76	-18,05	-88,11	-89,54	-90,98	-12,37	-12,55
100	-15,97	-16,23	-86,25	-87,66	-89,06	-10,42	-10,58
10^3	-16,89	-17,17	-87,21	-88,63	-90,05	-11,43	-11,6
10^4	-16,47	-16,74	-86,77	-88,18	-89,6	-10,97	-11,14
10^5	-21,31	-21,66	-91,77	-93,27	-94,76	-16,22	-16,46
10^6	-17,68	-17,97	-88,02	-89,45	-90,89	-12,28	-12,46
10^7	-20,57	-20,91	-91,01	-92,49	-93,97	-15,41	-15,64

Из таблицы 2 видно, что при взаимодействии макромолекул поливинилового спирта с полиакриламидом в присутствии ионов металлов во всем интервале частот электрического

переменного тока энтропия активации принимает максимальные значения в интервале 308 – 318 К. Указанные изменения обусловлены образованием гидратных комплексов ионов металлов с функциональными группами поливинилового спирта и полиакриламида. В случае обработки переменным током частотой 100 Гц при нагревании до 323 К в растворе протекают процессы сшивки макромолекул ионами переходных металлов, сопровождающиеся выделением молекул воды [11-12]. Изменение величины свободной энергии Гиббса вязкого течения как в результате нагревания, так и вследствие обработки электрическим переменным током свидетельствует о высоком энтропийном вкладе в процесс связывания ионов металлов интерполимерным комплексом. С другой стороны, в присутствии дихромат-иона в мягких условиях (при низкой температуре) процесс окисления затруднен, поэтому бихромат-ион, так же как и вольфрамат-, и молибдат-ионы образуют связи с гидроксогруппами поливинилового спирта и аминогруппами полиакриламида [13]. Однако указанные процессы протекают преимущественно в растворах, не подвергавшихся воздействию переменного тока, либо при низких частотах 10-100 Гц. Из данных таблицы видно, что с увеличением частоты ЭПТ в интервале 10^3 - 10^7 Гц прирост величины свободной энергии активации вязкости достигает максимума при 10^4 Гц, которое указывает на образование связей O-Cr вследствие восстановления дихромат-иона до иона Cr(V) и далее до Cr(III), обладающего высокой комплексообразующей способностью [14]. В свою очередь в работе [4] указывается и на возрастание реакционных способностей полимеров при воздействии ЭПТ. Суммарный эффект воздействия ЭПТ способствует увеличению степени связывания ионов металлов. Поэтому на основании расчетов термодинамических характеристик вязкого течения была предложена схема образования интерполимерного комплекса (рисунок 1) и схема взаимодействия данного комплекса с продуктами восстановления ионов Cr(VI), а именно Cr(III) (рисунок 2).

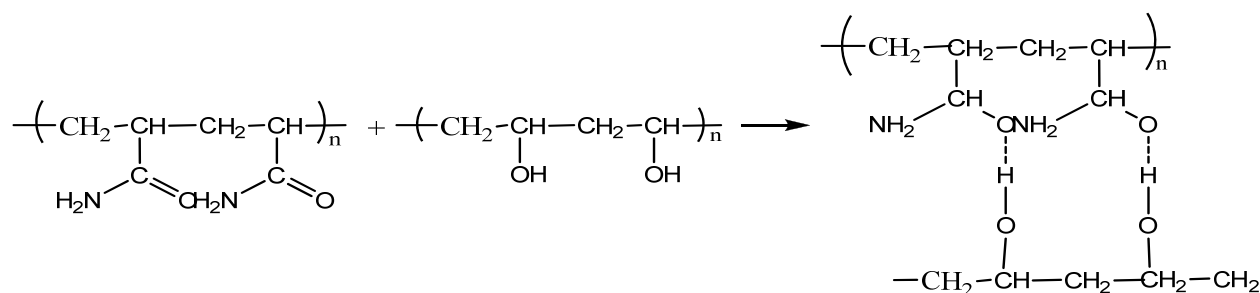


Рисунок 1 - Схема образования интерполимерного комплекса ПВС и ПАА

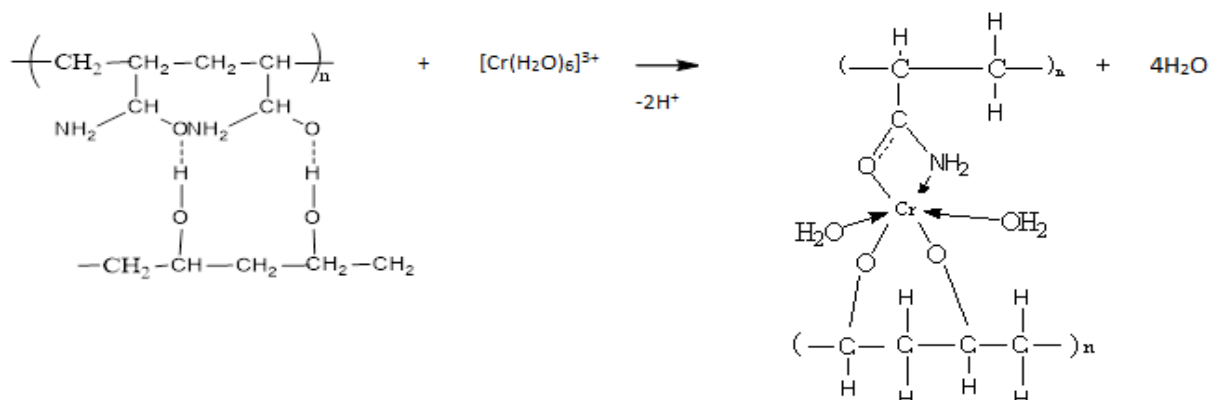


Рисунок 2 - Схема образования полимерметаллического комплекса хрома (III) с ПВС и ПАА

Из данного рисунка 2 видно, что комплекс хрома (III) с ПВС и ПАА образуется за счет донорно-акцепторных и ионных связей. Для ионов никеля (II) аналогичные комплексы образуются за счет донорно-акцепторных связей атомов азота ПАА и электростатических взаимодействий с

гидроксогруппами ПВС, что находит подтверждение в литературе [15, 16]. Следовательно, это указывает на возможность использования данного интерполимерного комплекса при очистке сточных вод от ионов хрома (VI) и никеля (II).

Разработка метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием комплекса ПВС-ПАА

Особое внимание уделяется возможности использования водорастворимых полимеров в качестве матричных основ при извлечении, разделении металлов в сточных водах [17-18]. С этой целью различными исследователями синтезируются различного рода высокомолекулярные соединения, подбираются оптимальные параметры процессов максимального извлечения тяжелых металлов. При оптимальных условиях (таблица 3) были проведены опытно-лабораторные испытания по извлечению ионов хрома и никеля, на пробах предоставленных отделом по охране природы АО «Миттал Стил Темиртау». В таблице 3 приведены степени очистки сточной воды от ионов хрома (VI) и никеля (II) интерполимерным комплексом ПВС-ПАА.

Таблица 3 - Степень очистки от ионов хрома (VI) и никеля (II) с использованием интерполимерного комплекса ПВС-ПАА

M^{n+}	Интерполимерный комплекс	C_0 , мг/л	C , мг/л	Степень очистки (%)
Cr^{3+}	ПВС-ПАА	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	80,22 ($\pm 0,09$)
Ni^{2+}	ПВС-ПАА	$4,37 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	99,78 ($\pm 0,07$)

Из данных таблицы 3 видно, что интерполимерный комплекс ПВС-ПАА может быть использован в качестве осветлителя при разработке отстойников в системах очистки сточных вод от ионов хрома (VI) и никеля (II), после обработки электрическим переменным током частотой 10^4 Гц [19-20].

Заклучение

В результате проведенных исследований получены математические модели, описывающие вязкое течение смеси поливинилового спирта и полиакриламида при влиянии электрического переменного тока в присутствии ионов металлов (Cr(VI), Ni(II)). Определены оптимальные параметры реализации процесса комплексообразования ионов металлов с полимерами $C(\text{ПВС})=0,3\%$, $C(\text{ПАА})=0,6\%$, ПВС:ПАА (1:5), $\nu=10^4$ Гц. Из данных по кинематической вязкости рассчитаны величины изменения энтропии активации и свободной энергии активации. Показано, что максимальные величины энтропии активации вязкого течения в интервале температур 308-318 К характерны для процессов гидратирования макромолекулярных цепей ПВС, ПАА. Установлено, что повышение температуры до 323 К приводит к снижению энтропии активации, которое связано с протеканием процессов связывания полимеров ионами металлов. Показано, что воздействие электрического переменного тока частотой 10^4 Гц способствует восстановлению ионов Cr(VI) до Cr(III). На основании полученных результатов был предложен метод очистки сточных вод АО «Миттал Стил Темиртау» с применением интерполимерного комплекса ПВС-ПАА, обработанного электрическим переменным током. В результате апробации указанного метода была достигнута высокая степень очистки по ионам никеля (II) и хрома (VI), что может быть использовано для разработки отстойников в системах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, с основным действующим реагентом - смесью ПВС-ПАА после обработки электрическим переменным током частотой 10^4 Гц.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Халилова А. А., Яковлева А. В., Сироткин А. С. Сравнительная оценка токсичности сточных вод, содержащих ионы хрома и никеля с применением различных биотест – объектов // Вестник Казанского технологического университета. Вып. № 10 / 2010. С 392-400.

- [2] Tsuchida E., Nishide H. Polymer - Metal Complex and Their Catalytic Activity// *Adv. Polym. Sci.* 2007. Voi.24.- P.1-87.
- [3] Kaneko M., Tsushida E. Formation, Characterization and Catalytic Activities of Polymer- Metal Complexes // *J.Polym Sci.Macromol Rev.* 2001.-Vol.16.- P.397-522.
- [4] Шляпов Р. М., Физико-химические характеристики процессов взаимодействия d-металлов с низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями в водных растворах // Автореферат. - 2004 г.
- [5] Матвеева Н.Г. Координационные полимеры // - М.:Химия, 1972.- 120 с.
- [6] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е, Хамзамулина Р.Э // Катионные полимеры.- М.: Наука,1986.-160 с.
- [7] Dubin P., Bock J., Davis R., Schulz D.N., Thies C. *Macromolecular complexes in Chemistry and biology* // Springer – Verlag. Berlin, Heidelberg, 2004. - 359 p.
- [8] Бектуров Е. А. Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. -Алматы. 2007. -242 с.
- [9] Кудайбергенов С.Е, Бектуров Е.А. Физическая химия растворов полимеров. - Алматы: Научно- исследовательский центр "Гылым". 2002. - 220 с.
- [10] Wafaa M. H., Perihan. A. Kh. Potentiometric Study and Biological Activity of Some Metal Ion Complexes of Polyvinyl Alcohol (PVA) // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. - Vol. 8. - P. 1520 – 1533.
- [11] Helen M., Viswanathan B., Murthy S. S. Poly(vinyl alcohol)–Polyacrylamide Blends with Cesium Salts of Heteropolyacid as a Polymer Electrolyte for Direct Methanol Fuel Cell Applications // *Journal of Applied Polymer Science.* 2010.- Vol.116.- P. 3437–3447.
- [12] Еланева С. И. Физико-химические методы снижения агрессивности отработанных электролитов путем перевода Cr (VI) в Cr(III) // *Известия ПГПУ.* №6 (10) 2008 г.
- [13] Gupta KC, Sutar AK (2007). Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol // *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 272: 64-74.
- [14] Ahmed M, Malik MA, Pervez S, Raffig M (2004). Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads // *Euro. Polym J.*, 40: 1609-1613.
- [15] Sowwan M., Makharza S., Sultan W., Ghabboun J., Abu Teir M., Dweik H. Analysis, characterization and some properties of polyacrylamide-Ni (II) complexes // *International Journal of the Physical Sciences.* 2011. - Vol. 6. Iss. 27. - P. 6280-6285.
- [16] Вдовина С. Н., Ферапонтов Н. Б., Золотухина Е. В., Нестерова Е. А. Химическое осаждение меди в гелях сшитых поливинилового спирта и полиакриламида // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2008 г. Том 12, № 2, - С. 93—100
- [17] Давыдовский А. Г., Математическое моделирование эффективности и надежности системы очистки сточных вод гальванических производств // *Научн. конф. Уникальные исследования XXI века.* 2015 г. №1. С 89-107.
- [18] Минлегулова Г. А., Ярошевский А. Б., Шайхиев И. Г. Исследование процесса очистки хромсодержащих гальваносток сточными водами нефтехимических производств // *Вестник Казанского технологического университета.* 2014 г. Т.17, Вып. № 2. С. 298-300.
- [19] Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод // *Химия.* 2000. - 295 с.
- [20] Митроченко Н.А., Самарина А.Е., Хохлова А.В. Исследование природы флокулянтов на степень очистки сточных вод // *Сборник материалов международного экономического форума, посвященного 65-летию КузГТУ.* 2015 г. - С 53-55.

REFERENCES

- [1] Khalilov AA, Yakovleva AV, Sirotkin AS Comparative evaluation of the toxicity of wastewater containing chromium and nickel ions using different bioassay - objects // *Bulletin of Kazan Technological University.* Vol. Number 10 / 2010. 392-400 p. (in Russ)
- [2] Tsuchida E., Nishide H. Polymer - Metal Complex and Their Catalytic Activity. *Adv. Polym. Sci.* 2007. Voi.24. - P.1-87.
- [3] Kaneko M., Tsushida E. Formation, Characterization and Catalytic Activities of Polymer- Metal Complexes. *J.Polym Sci.Macromol Rev.* 2001.-Vol.16.- P.397-522.
- [4] Slyapov R. M, Physico-chemical characteristics of the interaction of d-metals with low molecular weight and high molecular weight compounds in aqueous solutions. *Abstract.* 2004. (in Russ)
- [5] Matveeva N.G. *Coordination Polymers.* M. Chemistry, 1972.- 120 p. (in Russ)
- [6] Bekturov EA Kudaibergenov S.E, Hamzamulina RE. *Cationic polymers.*- М.: Nauka, 1986.-160 p. (in Russ)
- [7] Dubin P., Bock J., Davis R., Schulz D.N., Thies C. *Macromolecular complexes in Chemistry and biology.* Springer – Verlag. Berlin, Heidelberg, 2004.- 359 p.
- [8] Bekturov E. A. *Polymer electrolyte hydrogels, complexes and catalysts.* Almaty.2007.-242. (in Russ)
- [9] Kudaibergenov S.E, A.Bekturov E. A. *Physical chemistry of polymer solutions.* Almaty: Scientific and Research Center "Gylym". 2002. - 220 p. (in Russ)
- [10] Wafaa M. H., Perihan. A. Kh. Potentiometric Study and Biological Activity of Some Metal Ion Complexes of Polyvinyl Alcohol (PVA). *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. - Vol. 8. - P. 1520 – 1533.
- [11] Helen M., Viswanathan B., Murthy S. S. Poly(vinyl alcohol)–Polyacrylamide Blends with Cesium Salts of Heteropolyacid as a Polymer Electrolyte for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Applied Polymer Science.* 2010.- Vol.116.- P. 3437–3447.
- [12] Elaneva S. I. *Physical and chemical methods to reduce the aggressiveness of waste electrolytes by converting Cr (VI) to Cr (III).* News PGPU. №6 (10) 2008. (in Russ)
- [13] Gupta KC, Sutar AK (2007). Polymer anchored Schiff base complexes of transition metal ions and their catalytic activities in oxidation of phenol. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 272: 64-74.

[14] Ahmed M, Malik MA, Pervez S, Raffig M (2004). Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. *Euro. Polym J.*, 40: 1609-1613.

[15] Sowwan M., Makharza S., Sultan W., Ghabboun J., Abu Teir M., Dweik H. Analysis, characterization and some properties of polyacrylamide-Ni (II) complexes. *International Journal of the Physical Sciences*. 2011. - Vol. 6. Iss. 27. - P. 6280-6285.

[16] Vdovina S. N, Ferapontov NB, Zolotukhin EV, Nesterov EA. Chemical deposition of copper in the gels of crosslinked polyvinyl alcohol, and polyacrylamide. *Condensed substance and phase boundary*. 2008 Volume 12, number 2, pp 93-100. (in Russ)

[17] Davydovsky A.G, Mathematical modeling of the effectiveness and reliability of wastewater treatment systems in electroplating. *Unique study of the XXI century*. 2015 №1. With 89-107. (in Russ)

[18] Minlegulova GA, Yaroshevskii AB, Shaikh IG Investigation of galvanic treatment of chromium-containing wastewater petrochemical plants. *Bulletin of Kazan Technological University*. T.17 2014, Vol. Number 2. S. 298-300. (in Russ)

[19] Ashirov A. The ion exchange treatment of wastewater. *Chemistry*. 2000. - 295 p. (in Russ)

[20] Mitrochenko N. A, Samarin AE, AV Khokhlov Nature of flocculants on the degree of purification of waste waters. *Collected materials of the international economic forum dedicated to the 65th anniversary of KuzGTU*. 2015 With 53-55. (in Russ)

ӘОЖ: 543:541. 138.3

Ш.К. Амерханова¹, М.Ж. Жұрынов², Р.М. Шляпов¹, А.С. Уәли¹, А.Е. Иманқұлова¹

²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ., Қазақстан;

³Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ - ПОЛИАКРИЛАМИД ИНТЕРПОЛИМЕРІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ АҒЫН СУЛАРДЫ ТАЗАЛАУ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕ ҚОЛДАНУ

Аннотация. Су қорларының ауыр металдармен ластануы өзекті мәселе болып табылады, сондықтан қазіргі уақытта суда еритін полимерлерді ағын суларды тазалауда қолдану экологиялық тұрғыдан тиімді. Осыған байланысты, жұмыстың мақсаты поливинил спирті-полиакриламид интерполимерінің физика-химиялық қасиеттері және ағын суларды тазалау жүйелерінде қолдану болып табылады. Комплекс түзілу қабілетін бағалау үшін вискозиметрлік әдіспен және металдарды байланыстыру процесін активтеу айнымалы электр тоғы арқылы жүргізілді. М-ПВС-ПАА жүйесі үшін сыртқы әсер ету кезіндегі полимерлер қоспасының тұтқыр ағын сипаттайтын математикалық модельдер алынды. Интерполимерлі комплекс құрамындағы полимерлермен ауыспалы металл иондарының комплекс түзілу процесі зерттелген. ПВС-ПАА жүйесіндегі интерполимерлі комплекстің түзілуінің физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Өртүрлі жиіліктегі айнымалы токпен әсер ету полиакриламидтің поливинил спирті қоспасы құрамында комплекс түзуші қасиетін жоғарылататыны және Cr(VI) тотықтыратыны дәлелденді. Көп компонентті жүйедегі М-ЖМҚ қоспасы никель (II) және хром Cr (VI) бөліп алудың оптималды параметрлері анықталды. ПВС-ПАА қоспасын ағын суларды хром Cr (VI) иондарынан тазартуға қолдануға болатыны, ал қоспаны никель құрамды ағын суларға қосып тазарту ауыр металл ионларының концентрациясын 0,07 % дейін төмендететіні дәлелденді.

Түйін сөздер: поливинил спирті, полиакриламид, комплекстүзілу, тұтқыраққыштық, тазалау.

МАЗМҰНЫ

<i>Ұзақбай С.Ә., Халменова З.Б., Үмбетова А.К., Бурашева Г.Ш., Аиса Г.А. Кәдімгі жұпаргүл өсімдігінің жерүсті бөлігінің липофильді құрамын талдау.....</i>	5
<i>Сасықова Л.Р., Налибаева А. Автокөлік пен өндірістен шығарылатын газдарды тиімді бейтараптандыруға арналған катализаторларды синтездеу технологиясы.....</i>	9
<i>Сасықова Л.Р., Жумаканова А.С. Несиелік жүйе жағдайында оқытудағы мамандадырудың химиялық пәндерін үйретуді қарқындандыру.....</i>	16
<i>Высоцкая Н.А., Кабылбекова Б.Н., Анарбаев А.А., Басымбекова А.У., Файзуллина Ю.А., Бейсенова Г.А. Жұғыш ерітінділердің құрамын таңдау үшін жылумен қамтамасыз ету жүйелеріндегі құбырлардың коррозиялық қақ қалдықтарының құрамын зерттеу</i>	22
<i>Алтынова Н.Т., Утемуратова Ж.К., Иминова Р.С., Кайралапова Г.Ж, Жумағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Акрилат-сазды композиционды сорбенттердің сорбциялық қасиеттерін зерттеу.....</i>	27
<i>Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Молдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсекенов А.М. Композитті катализаторлар қатысында антраценнің гидрлеуі.....</i>	32
<i>Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Баешова А.Қ., Журинов М.Ж. Биполяры никель электродының өндірістік айналы тоқпен поляризациялағанда күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі.....</i>	41
<i>Галламова А.А., Рахметова К.С., Матаева З.Т. Диметил эфирін табиғи газдан алудың катализдік жүйесін жасау..</i>	48
<i>Жалғасбаева Ж.Г., Сүйгенбаева А.Ж., Қадірбаева А.А., Тлеуова С.Т., Жунисбекова Д.А., Кенжибаева Г.С., Шапалов Ш.К., Серикбаев С.М. Түйіршіктелген суға төзімді аммиак селитрасын гидрофобизаторларды қолдану арқылы алу үрдісін зерттеу.....</i>	54
<i>Жумамурат М.С., Ахметова А.Б. Ағын суларды тазалауға арналған табиғи сорбенттерді таңдау.....</i>	59
<i>Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Налибаева А.М., Есмагулова А.Д. Азот оксидтерін залалсыздандыруға арналған металды блокты тасымалдағыштағы катализаторлардың құрамын онтайландыру.....</i>	67
<i>Нүркенов О.А., Фазылов С.Д., Сейілханов Т.М., Әрінова А.Е., Сәтпаева Ж.Б., Молдахметов М.З., Исаева А.Ж., Кәріпова Г.Ж., Мұқашев А.Б. 7-арил-5-метил-п-фенил-4,7-дигидротетразоло [1,5-α] пиримидин-6-карбоксамидтерді синтездеу.....</i>	76
<i>Силачѳв И.Ю. Геологиялық үлгілерде ішкі стандарт ретінде Fe қолдана отырып сирек металдарды нейтронды-активациялық талдау.....</i>	82
<i>Жармағамбетова А.Қ., Сейтқалиева Қ.С., Дарменбаева А.С., Заманбекова А.Т. Ацетилен көмірсутектерін гидрлеуге арналған полимер-тұрақтанған биметалл катализаторлар</i>	91
<i>Төлемісова Г.Б., Әбдінов Р.Ш., Батырбаева Г.Ұ., Кабдрахимова Г.Ж., Мұстафина А.Ж. Жайық-каспий бассейні өзендері гидрохимиялық режимінің қазіргі жағдайы.....</i>	96
<i>Тлеуов А.С., Кулахмет А.М., Тлеуова С.Т., Алтыбаев Ж.М., Арыстанова С.Д., Сагиндиқова Н.Т., Шапалов Ш.К., Исаева Д.А. Фосфор өндірісінің қалдықтарын комплексті қышқылдық-термиялық қайта өндеуді зерттеу</i>	101
<i>Төлемісова Г.Б., Әбдінов Р.Ш., Батырбаева Г.Ұ., Кабдрахимова Г.Ж., Мұстафина А.Ж. Солтүстік- шығыс каспий айдынының гидрохимиялық режимінің көрсеткіштері.....</i>	109
<i>Амерханова Ш.К., Жұрынов М.Ж., Шляпов Р.М., Уәли А.С., Иманкулова А.Е. Поливинил спирті - полиакриламид интерполимерінің физика-химиялық қасиеттері және ағын суларды тазалау жүйелерінде қолдану.....</i>	115

СОДЕРЖАНИЕ

Узакбай С.А., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Бурашева Г.Ш., Ауса Г.А. Анализ липофильных компонентов надземной части растения <i>душица обыкновенная</i>	5
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М. Технология синтеза катализаторов для эффективной нейтрализации отходящих газов транспорта и промышленности.....	9
Сасыкова Л.Р., Жумаканова А.С. Интенсификация обучения химическим дисциплинам специализации в условиях кредитной системы обучения.....	16
Высоцкая Н.А., Кабылбекова Б.Н., Анарбаев А.А., Басымбекова А.У., Файзуллина Ю.А., Бейсенова Г.А. Исследования состава коррозионно-накипных отложений в трубах систем теплоснабжения для подбора состава промывных растворов	22
Алтынова Н.Т., Утемуратова Ж.К., Иминова Р.С., Кайралапова Г.Ж., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Исследование сорбционной способности акрилат-глинистых композиционных сорбентов.....	27
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Ордабаева А.Т., Мулдахметов Ж.Х., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М. Гидрирование антрацена в присутствии композитных катализаторов.....	32
Башов А.Б., Егеубаева С.С., Башова А.К., Журинов М.Ж. Растворение биполярного никелевого электрода в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током.....	41
Галамова А.А., Рахметова К.С., Матаева З.Т. Разработка каталитических систем получения диметилового эфира из природного газа.....	48
Жалгасбаева Ж.Г., Суйгенбаева А.Ж., Кадирбаева А.А., Тлеуова С.Т., Жунисбекова Д.А., Кенжибаева Г.С., Шапалов Ш.К., Серикбаев С.М. Исследование процесса получения гранулированного водоустойчивого аммиачного селитра с использованием гидрофобизаторов.....	54
Жумамурат М.С., Ахметова А.Б. Выбор природных сорбентов для очистки сточных вод.....	59
Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Налибаева А.М., Есмагулова А.Д. Оптимизация составов катализаторов на металлических блочных носителях для обезвреживания оксидов азота	67
Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сейлханов Т.М., Аринова А.Е., Сатпаева Ж.Б., Мулдахметов М.З., Исаева А.Ж., Карипова Г.Ж., Мукашев А.Б. Синтез 7-арил-5-метил-п-фенил-4,7-дигидротетразоло[1,5- <i>a</i>]пиримидин-6-карбоксамидов.....	76
Силачѐв И. Ю. Нейтронно-активационный анализ редких металлов в геологических образцах с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта.....	82
Жармагамбетова А.К., Сейткалиева К.С., Дарменбаева А.С., Заманбекова А.Т. Полимер-стабилизированные биметаллические катализаторы гидрирования ацетиленовых углеводородов.....	91
Тулемисова Г. Б., Абдинов Р.Ш., Батырбаева Г.У., Кабдрахимова Г.Ж., Мустафина А.Ж. Современное состояние гидрохимического режима рек Урало-Каспийского бассейна.....	96
Тлеуов А.С., Кулахмет А.М., Тлеуова С.Т., Алтыбаев Ж.М., Арыстанова С.Д., Сагиндикова Н.Т., Шапалов Ш.К., Исаева Д.А. Исследование процесса комплексной кислотнo-термической переработки отходов фосфорного производства.....	101
Тулемисова Г.Б., Абдинов Р.Ш., Батырбаева Г.У., Кабдрахимова Г.Ж., Мустафина А.Ж. Гидрохимические показатели акваторий северо-восточного Каспия.....	109
Амерханова Ш.К., Журинов М.Ж., Шляпов Р. М., Уали А.С., Иманкулова А.Е. Физико-химические свойства ин-терполимерного комплекса поливиниловый спирт – полиакриламид и применение в системах очистки сточных вод.....	115

CONTENTS

<i>Uzakbay S.A., Halmenova Z.B., Umbetova A.K., Burasheva G.Sh., Aisa H.A.</i> Analysis of the lipophilic components of the aerial parts of the plant <i>origanum vulgare</i>	5
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A.</i> Technology of synthesis of effective catalysts for neutralization of waste gases of the vehicles and industry	9
<i>Sassykova L.R., Zhumakanova A.S.</i> Intensification of training in chemical disciplines of specialization in the conditions of credit system of education.....	16
<i>Vysoskaya N.A., Kabylbekova B.N., Anarbayev A.A., Basymbekova A.U., Fayzullina Yu.A., Beisenova G.A.</i> Researches of structure of corrosion and scale formations in pipes systems of heat supply for selection composition of washing solutions....	22
<i>Altynova N.T., Utemuratova Zh.K., Iminova R.S., Kayralapova G.Zh., Zhumagaliyeva Sh.N., Beysebekov M.K.</i> Research sorption ability of acrylate-clay composite sorbents.....	27
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Meyramov M.G., Ordabaeva A.T., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M.</i> Hydrogenation in the presence of anthracene composite catalysts.....	32
<i>Bayeshov A.B., Yegeubayeva S.S., Bayeshova A.K., Zhurinov M. Zh.</i> Dissolution of bipolar nickel electrode in sulfuric acid solution at polarization with industrial alternating current.....	41
<i>Gallamova A.A., Rakhmetova K.S., Mataeva Z.T.</i> Development of catalytic systems for producing dimethyl ether from natural gas	48
<i>Zhalgasbayeva Zh. G., Suygenbayeva A. Zh., A.A., Tleuova S. T. Kadirbayeva A.A., Zhunisbekova D. A., Kenzhibayeva G. S., Shapalov Sh.K., Serikbaev S.M.</i> Research of process of the granulated waterproof ammoniac saltpeter obtaining by use of hydrophobisator.....	54
<i>Zhumamurat M.S., Ahmetova A.B.</i> Selection of natural sorbents for wastewater treatment.....	59
<i>Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Nalibayeva A.M., Esmagulova A.D.</i> Optimization of catalyst composition on the metal block carriers for neutralization of nitrogen oxides.....	67
<i>Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Arinova A.E., Satpaeva Z.B., Muldahmetov M.Z., Issaeyeva A. Zh., Karipova G.Zh., Mukashev A.B.</i> Synthesis of 7-aryl-5-methyl-n-phenyl-4,7-dihydro-tetrazolo[1,5- α]pyrimidin-6-carboxamides.....	76
<i>Silachyov I. Yu.</i> Neutron activation analysis of geological samples for rare metals using Fe as an internal standard	82
<i>Zharmagambetova A.K., Seitkaliyeva K.S., Darmenbayeva A.S., Zamanbekova A.T.</i> Polymer-stabilized bimetallic catalysts for hydrogenation of acetylene hydrocarbons.....	91
<i>Tulemiusova G. B., Abdinov R. Sh., Batyrbayeva G.U., Kabdrakhimova G. Zh., Mustafina A. Zh.</i> Current conditions of hydrochemical regime in rivers of ural-caspian basin.....	96
<i>Tleuov A. S., Kulakhmet A. M., Tleuova S. T., Altybayev Zh. M., Arystanova S.D., Sagindikova N.T., Shapalov Sh.K., Isaeva D. A.</i> Research of complex acidic-thermal processing of phosphoric production waste	101
<i>Tulemiusova G.B., Abdinov R.Sh., Batyrbayeva G.U., Kabdrakhimova G. Zh., Mustafina A.Zh.</i> Hydrochemical indicators of the north-east caspian sea marine environment.....	109
<i>Amerkhanova Sh. K., Zhurinov M.Zh., Shlyapov R.M., Uali A.S., Imankulova A.E.</i> Physical and chemical properties of interpolymeric complex of polyvinyl alcohol – polyacrylamide and application in waste water treatment systems.....	115

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

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

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

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

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

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

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

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

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Д.С. Аленов, А.Е. Бейсебаева*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 18.02.2017.

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

7,8 п.л. Тираж 300. Заказ 1.