

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (411)

МАМЫР – МАУСЫМ 2015 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2015 г.

MAY – JUNE 2015

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

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

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

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

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

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

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, 2015

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 3, Number 411 (2015), 5 – 10

**THE FORMATION OF SELENIUM POWDER
BY CATHODIC POLARIZATION WITH PULSE CURRENT
IN A SULFURIC ACID SOLUTION OF SELENIUM (IV)****B. Yu. Nogerbekov**, A. B. Bayeshov, U. A. Abduvaliyeva,
D. A. Abizhanova, M. Zh. Zhurinov, A. A. KuchmaD. V. Sokolsly Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: bayeshov@mail.ru, abdumida14@gmail.com**Key words:** selenium, powder, current, pulse, electrochemistry, polarization, reduction, potential.

Abstract: In this article it is presented the results of research of selenium powders, which is got by cathodic polarization by pulse current. It is got potentiodynamic polarization curves of selenium on the titanium electrode in sulfuric acid, depending on the rate of potential sweep. It is found that increasing potential scan rate of 15 to 150 mV/s lead to increasing of the current maxima and to shift the potential to the negative direction. It is shown that average particle size of the obtaining powders ranges from 7 to 16 microns, and depending on the density of the current pulse. It is shown that the as a result of cathodic electrochemical polarization selenium by pulsed current in sulfuric acid solution can be produced crystal and amorphous forms of selenium powder. Amorphous selenium powder is formed on titanium electrode by adsorbed active hydrogen ions which restores selenium (IV). The formation of the crystalline form of powder chalcogen test results from the electrochemical reduction of selenium (IV). Thus, we first investigated the formation of selenium powder cathodic polarization pulse current on the titanium electrode. Selenium powder size analysis on the current density at the cathode, and found that with increasing powder dispersivity latter increases.

УДК 541.3

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ СЕЛЕНА
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ
В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ СЕЛЕНА (IV)****Б. Ю. Ногербеков**, А. Б. Баешов, У. А. Абдувалиева,
Д. А. Абижанова, М. Ж. Журинов, А. А. Кучма

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

Ключевые слова: селен, порошок, ток, импульс, электрохимия, поляризация, восстановление, потенциал.

Аннотация: В статье приводятся результаты исследований по получению порошков селена при поляризации катодным импульсным током. Сняты потенциодинамические поляризационные кривые селена на титановом электроде в сернокислой среде в зависимости от скорости развертки потенциала. Установлено, что с увеличением скорости развертки потенциала от 15 до 150 мВ/с происходит увеличение максимумов тока и сдвиг потенциалов в отрицательную сторону. Проведенные исследования полученных порошков селена, показали, что средний размер частиц колеблется от 16 до 7 мкм и зависит от плотности импульсного тока. Показано, что в результате электрохимической поляризации селена катодным импульсным током в сернокислом растворе образуются кристаллическая и аморфная формы порошка селена. При этом образованию порошка селена аморфной формы способствует присутствие на титановом электроде адсорбированного

активного водорода, который восстанавливает ионы селена (IV). Образование же кристаллической формы порошка исследуемого халькогена происходит в результате электрохимического восстановления селена (IV). Таким образом, нами впервые исследовано формирование порошка селена при поляризации катодным импульсным током на титановом электроде. Исследованы размеры порошка селена от плотности тока на катоде и установлено, что с повышением последнего дисперсность порошка увеличивается.

Электрохимическое поведение селена и ее соединений исследовано многочисленными авторами [1-13]. Преимуществом электрохимических методов перед химическими является сравнительная простота и дешевизна получения ряда продуктов. Благодаря возможности электрохимических технологий сформировалась целая отрасль современной индустрии – электрохимическая промышленность, задачей которой является обеспечение народного хозяйства ценными неорганическими продуктами.

Селен имеет полезные свойства в применении в металлургической и электронной промышленности. В этом отношении получение порошков селена электрохимическими методами имеет высокое практическое значение.

Экспериментальная часть

Образование порошков селена под действием импульсного тока производилось на титановом катоде в кислотных электролитах, содержащих 1 М серной кислоты и 1 М селенистокислового натрия, в электролизере, в котором разделение катодного и анодного пространств осуществлялось посредством патрубка. Это позволяло уменьшить конвекционное перемешивание электролита и отслеживать образование порошков селена кристаллической и аморфной форм.

Порошки селена отделялись от электролита центрифугированием, промывались дистиллированной водой и высушивались. Их дисперсный состав определялся с использованием микрофотографического метода [14], что позволяло порошки селена классифицировать в соответствии с требованиями ГОСТа [15].

Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на титановом электроде $d = 2,9$ мм в электролите, содержащем 1 М NaHSeO_3 и 1 М H_2SO_4 по методике, изложенной в работе [16].

Схема установки, разработанной для проведения исследований с использованием импульсного тока представлена на рисунке 1.

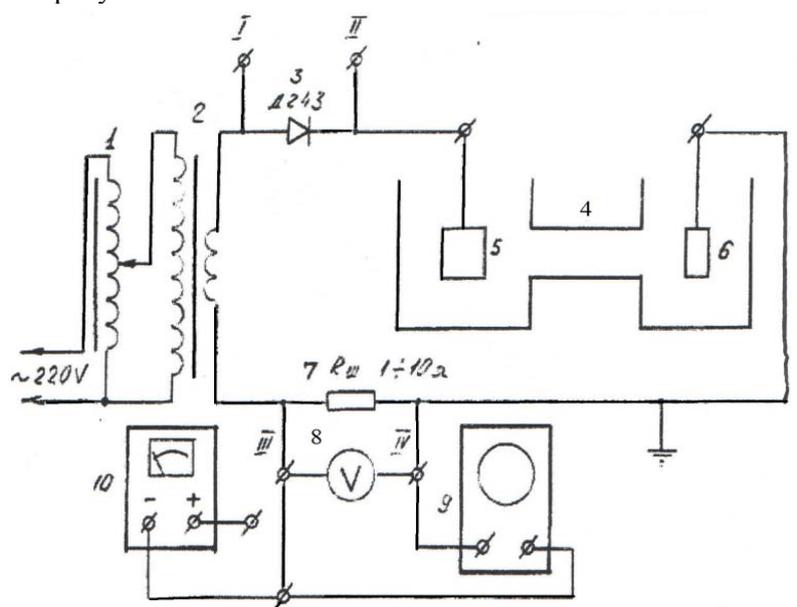


Рисунок 1 – Схема установки для проведения исследований с использованием импульсного тока в процессе катодного восстановления селена (IV) в виде порошка: 1 – автотрансформатор, 2 – изолирующий трансформатор, 3 – выпрямляющий диод, 4 – электролизер, 5 – титановый катод, 6 – платиновый электрод, 7 – шунт с полиномом, 8 – вольтметр переменного (постоянного) тока, 9 – осциллограф, 10 – источник постоянного тока

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования полученных порошков селена, показали, что средний размер частиц колеблется от 16 до 7 мкм и зависит от плотности импульсного тока. На рисунке 2 представлена зависимость размера частиц от плотности тока.

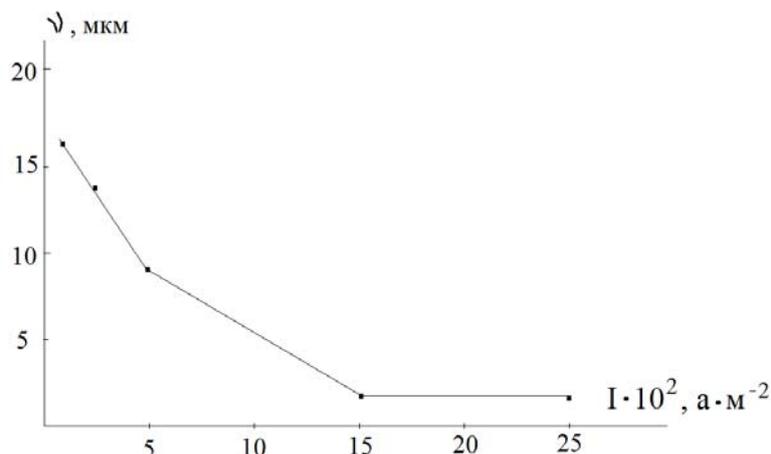


Рисунок 2 – Зависимость среднего размера порошков селена, от плотности катодного импульсного тока

Из данных, представленных на рисунке, можно видеть, что с увеличением плотности тока средний размер частиц порошка селена уменьшается. Так, при плотности тока $100 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$ средний размер частиц составлял 16 мкм, а при дальнейшем подъеме плотности тока понижается до 7 мкм.

Следует отметить, что при плотности импульсного тока $5 \cdot 10^2 - 25 \cdot 10^2 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$ на катоде наблюдается образование красных частиц порошка селена и в катодном объеме электролита образование коллоидного селена.

Как показал, рентгеноструктурный анализ, полученные порошки селена состоят из кристаллической формы селена, имеющие черный цвет в них наблюдаются частицы красного цвета, соответствующие аморфной форме.

Наиболее наглядно изменение цвета катодного объема электролита и образование красного осадка порошка селена можно видеть из рисунка 3.



Рисунок 3 – Цвет электролита и порошка селена, осевшего на титановом катоде под действием импульсного тока $I = 5 \cdot 10^2 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$

Анализ опубликованных экспериментальных данных по электрохимическому восстановлению селена показывает, что селен (IV) при $\text{pH} = 6,8$ может подвергаться реакции диспропорционирования [17]. При плотностях тока $\geq 20 \cdot 10^2 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$ pH катодного пространства может существенно изменяться и образование аморфной формы порошка селена вероятно может происходить и по реакции диспропорционирования.

На рисунке 4 представлены поляризационные кривые, снятые на титановом электроде в исследуемом электролите.

Присутствие на титановом электроде адсорбированного или акклюдированного активного водорода можно считать одним из основных факторов выделения мелкодисперсного селена в аморфной форме.

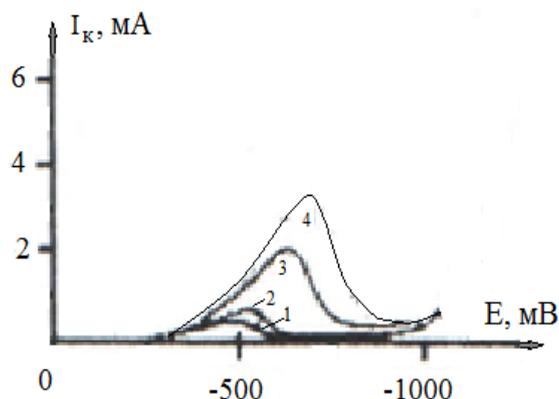


Рисунок 4 – Катодные потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода в сернокислом растворе селена (IV) при разных скоростях развертки потенциала. $1 \text{ M Na}_2\text{HSeO}_3$ и H_2SO_4 , $t = 25^\circ\text{C}$; V , мВ/с 1 – 15; 2 – 30; 3 – 100; 4 – 150

Полученные поляризационные кривые хорошо согласуются с ходом поляризационных кривых, представленных в работах [1, 18, 19]. Согласно этим работам и полученным результатам процесс восстановления селена в области 1-го максимума при потенциалах $-375 \div -875 \text{ мВ}$ протекает по уравнению:



При более отрицательных потенциалах селен взаимодействует с атомарным водородом с образованием селеноводорода [6]:



которая легко окисляется с образованием коллоидного селена.

На способ получения порошка селена получен инновационный патент Республики Казахстан [20].

Согласно принятой классификации [21] порошки селена относятся к тонким и весьма тонким порошкам и состоят из кристаллической и аморфных форм селена. Показано, что кристаллическая форма порошка селена образуется в результате электрохимического восстановления селена (IV), а образование аморфной формы предположительно протекает при восстановлении ионов селена (IV) адсорбированным на электроде водородом.

Таким образом, нами впервые исследовано формирование порошка селена при поляризации катодным импульсным током на титановом электроде. Исследованы размеры порошка селена от плотности тока на катоде и установлено, что с повышением последнего дисперсность порошка увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Башов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. «Наука» КазССР, 1989. – С. 172.
 [2] Башов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. «Наука» КазССР, 1990 (для служебного пользования). – С. 107.

- [3] Башов А., Кожиков Б.Е., Бейбитова А.Д., Журинов М.Ж., Башова А.К., Фигуринайте И. Способ получения элементарного селена / А. с. СССР № 1240068 от 20.09.84 (не подлежит публикации в открытой печати). – 2 с.
- [4] Башов А., Башова А.К., Рустембеков К. Способ извлечения селена // А. с. СССР № 1233505 от 16.05.84 (не подлежит публикации в открытой печати). – 2 с.
- [5] Башов А., Дарибаев Ж.Е., Башова А.К. Способ получения элементарного селена // Предварительный патент РК № 7299 от 11.07.97 опубл. бюл. № 3, 1999.
- [6] Башов А., Дарибаев Ж.Е., Башова А.К., Джунибеков М. Определение шестивалентного селена // Предварительный патент РК № 7235 от 11.07.97 опубл. бюл. № 2, 1999.
- [7] Башов А., Сарбаева К.Т., Башова С.А., Журинов М., Серазитдинова Г., Сарбаева Г.Т. Способ получения полиселенида натрия // Предварительный патент РК № 18451 от 17.10.05., бюл. №5, 2007.
- [8] Башов А., Сарбаева К., Серазитдинова Г., Башова С.А., Журинов М. Способ получения селенографитового электрода // Предварительный патент РК № 18474 от 17.10.05., бюл. № 5, 2007.
- [9] Башов А., Сарбаева К.Т., Башова С.А., Журинов М.Ж. Способ получения селенита натрия // Предварительный патент РК № 18325 от 13.09.05, бюл. №3, 2007.
- [10] Башов А., Серазитдинова Г., Башова С.А., Сарбаева К.Т. Способ получения полиселенида натрия // Предварительный патент РК № 18452 от 17.10.05., бюл. № 5, 2007.
- [11] Башов А., Кожиков Б.Е., Букетов Е.А. Электрокаталитическое восстановление селена (VI) в соляной кислоте // ДАН СССР. – 1984. – Т. 278, № 3. – С. 646-650.
- [12] Башов А., Башова А.К., Букетов Е.А. Анодное поведение селена (VI) в растворах гидроксидов лития, натрия, калия // Цветная металлургия. Изв. ВУЗов. – 1985. – № 2. – С. 66-69.
- [13] Bayeshov A., Ivanov N. Myrzabekov B. Electrochemical behavior of Selenium as Part of Composite Electrode in Sulfuric Acid Medium // Journal of Advances in Chemistry. – 2014. – Vol. 7, №3. – С. 1378-1385.
- [14] Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1973. – 232 с.
- [15] Вязиков Н.Ф., Ермаков С.С. Металлокерамические материалы и изделия. – М.: Машиностроение, 1977. – 224 с.
- [16] Практикум по прикладной электрохимии / Под ред. В. Н. Кудрявцева, В. Н. Варапаева. – Л.: Химия, 1990. – 266 с.
- [17] Кудрявцев Химия технология селена и теллура. – М.: Металлургия, 1968. – С. 44.
- [18] Сперанская Е.Ф. О природе полярографических волн четырехвалентного селена и теллура // Аналит. химия. – 1962. – Т. 17, вып. 3. – С. 347-357.
- [19] Сперанская Е.Ф. Полярографическое восстановление селенитов и теллуридов на капельных амальгамных электродах // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, вып. 2. – С. 1405-1507.
- [20] Иннов. пат. РК № 27915. Способ получения порошка селена / Башов А.Б., Абижанова Д.А., Асабаева З.К., Ногербеков Б.Ю. Бюл. № 12 от 25.12.2013 г.
- [21] Буланов В.Я., Кватер Т.В., Долгаль Т.А., Угольников Т.А., Акименко В.Б., Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – С. 6.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. *Almaty: KazSSR, 1989*, 172 p. (in Russ.).
- [2] Bayeshov A.B. Electrochemical methods for the extraction of copper, chalcogen and synthesis of compounds. *Nauka KazSSR, 1990*. 107. (in Russ.).
- [3] Bayeshov A.B., Kozhakov B.Ye., Beybitova B.Ye., Zhurinov M.Zh., Bayeshova A.K., Figurinayte I. A method for producing elemental selenium. *Certificate of authorship. USSR № 1240068, 20.09.84* (is not subject to the publication in the press). 2 p. (in Russ.).
- [4] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Rustembekov K. The method of extraction of selenium. *C.a. USSR № 1233505, 16.05.84* (is not subject to the publication in the press). 2 p. (in Russ.).
- [5] Bayeshov A.B., Daribayev Zh.Ye., Bayeshova A.K. A method for producing elemental selenium. *The provisional patent RK № 7299. Bull. № 3, 1999*. (in Russ.).
- [6] Bayeshov A.B., Daribayev Zh.Ye., Bayeshova A.K., Dzhunisbekov M. Determination of hexavalent selenium. *The provisional patent RK № 7235. Bull. № 2, 1999*. (in Russ.).
- [7] Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh., Serazitdinova G., Sarbayeva G.T. The method for producing sodium polyselenium. *The provisional patent RK № 18451. Bull. №5, 2007*. (in Russ.).
- [8] Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T., Serazitdinova G., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. A method for producing a graphite selenium electrode. *The provisional patent RK № 18474. Bull. № 5, 2007*. (in Russ.).
- [9] Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. The method for producing sodium selenite. *The provisional patent RK № 18325. Bull. №3, 2007*. (in Russ.).
- [10] Bayeshov A.B., Serazitdinova G., Bayeshova A.S., Sarbayeva K.T. The method for producing sodium polyselenium. *The provisional patent RK № 18452. Bull. № 5, 2007*. (in Russ.).
- [11] Bayeshov A.B., Kozhakov B.Ye., Buketov B.Ye. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR, 1984*, .278, 3, P. 646-650. (in Russ.).
- [12] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Buketov Ye.A. *Non-ferrous metallurgy, of the universities, №2, 1985*, .66-69. (in Russ.).
- [13] Bayeshov A.B., Ivanov N. Myrzabekov B. *Journal of Advances in Chemistry*, Vol. 7, № 3, **2014**. P.1378-1385. (in Eng.).
- [14] Gradus L.Ya., Manual by dispersive analysis by microscopy variance. *M.: Chemistry, 1973*, 232 p. (in Russ.).
- [15] Vyazikov N.F., Yermakov S.S. Metal-ceramic materials and products. *M.: Mechanical engineering, 1977*, 224 p. (in Russ.).
- [16] Workshop on Applied Electrochemistry edited by Kudryavtsev V.N., Varapayev V.N. L.: *Chemistry, 1990*, 266 p. (in Russ.).
- [17] Kudryavtsev V.N. Chemical technology of selenium and tellurium. *M.: Metallurgy, 1968*, 44 (in Russ.).

[18] Speranskaya Ye.F. About the nature of polarographic waves tetravalent selenium and tellurium. *Analytical chemistry*, 1962, 17, 1.3., 347-357 (in Russ.).

[19] Speranskaya Ye.F. Polarographic reduction of selenite and tellurites on drip amalgam electrodes. *Electrochemistry*, 1967, 3, 1.2, 1405-1507 (in Russ.).

[20] Innovative patent RK PK № 27915. A method of producing selenium powder. Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Asabayeva Z.K., Nogerbekov B.Yu. Bull. № 12 by 25.12.2013 (in Russ.).

[21] Bulanov V.Ya., Kvater T.V., Dolgal' T.A., Ugol'nikov T.A., Akimenko V.B. Diagnosis of metal powders. *M.: Nauka*, 1973, 232 p. (in Russ.).

СЕЛЕН (IV)-ТІҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ КАТОДТЫ ИМПУЛЬСТІ ТОК АРҚЫЛЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕ СЕЛЕН ҰНТАҚТАРЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ

**Ногербеков Б.Ю., Башов Ә.Б., Абдувалиева У.А.,
Әбіжанова Д.Ә., Жұрынов М.Ж., Кучма А.А.**

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

Тірек сөздер: селен, ұнтақ, ток, импульс, электрохимия, поляризация, тотықсыздану, потенциал.

Аннотация. Мақалада катодты импульсті токпен поляризациялау арқылы селен ұнтақтарын алу бойынша жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері келтірілген. Селеннің күкірт қышқылды ортада титан электродында түсірілген потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарына потенциал беру жылдамғының әсері қарастырылды. Потенциал беру жылдамғы 15-тен 150 мВ/с-қа өскен сайын тасымалдау ток максимумдарының өсетіндігі және максимум потенциал мәндерініңтеріс бағыт аумағына ығысатындығы анықталды. Зерттеу барысында алынған селен ұнтақтарының мөлшері 16 - 7 мкм аралығында болатындығы және импульсті токтың тығыздығына тәуелді екендігі көрсетілді. Селенді катодты импульсты ток арқылы электрохимиялық поляризациялау кезінде күкірт қышқылды ерітіндісінде оның кристалды және аморфты ұнтақтары түзілуі мүмкіндігі көрсетілді. Титан электродындағы адсорбцияланған активті сутек селен (IV) иондарын тотықсыздандыру арқылы оның аморфты ұнтақтарының түзілуіне алып келеді. Ал селен (IV)-тің электрохимиялық жолмен тотықсыздануы кезінде зерттелініп отырған халькогендің кристалл күйіндегі ұнтақтарының түзілуі байқалады. Сонымен, алғаш рет катодты импульсты токпен поляризациялау арқылы селен ұнтақтарының түзілу процесі зерттелді. Селен ұнтақтарының мөлшері ток тығыздығына тәуелді екендігі және оның мәні өскен сайын ұнтақтардың дисперстілігі де өсетіндігі анықталды.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 10 – 16

INFLUENCE ON THE PROPERTIES SULFUR COMPOUNDS OIL AND DECONTAMINATING THEM

**M. O. Altynbekova¹, A. B. Bayeshov²,
S. A. Dzhumadullaeva¹, B. S. Abzhalov¹, U. A. Abduvaliyeva²**

¹International Kazakh-Turkish University named after Ahmet Yesevi, Turkestan, Kazakhstan,

²Institute of organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolskiy, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: minash64@mail.ru, bayeshov@mail.ru, abcvip.kz@mail.ru, abdumida14@gmail.com

Keywords: oil, hydrogen-sulfide, sulfur, technology, sulfide, sulphate, neutralize.

Abstract. The article presents the results of studies on disposal and processing of hydrogen sulfide and elemental sulfur and the subsequent production of mineral sulfur compounds. The effect of current density on the anodic

oxidation of sulfur and its current output oxidation. It has been established that the maximum degree of oxidation and the current efficiency of sulfur powder in a solution of sodium hydroxide at the current density observed 600 A/m². The iron used as a cathode electrode, powder of sulfur and iron electrode used as an anode. When studying the effect of concentration of sodium hydroxide on the formation of iron sulfide, it is shown that the maximum degree of oxidation (84.5%) was observed at 1 M concentration of alkali. The effect of the solid-liquid (S:L) aqueous suspension of the degree of absorption of hydrogen sulfide. It is shown that the ratio S:L of 1:10 and 1:1, the extent of absorption is increased from 43.6 to 56.81% and from 50.72 to 68.72, respectively. Thus, by complete or partial recycling industry comes the possibility of their use as secondary material resources.

ӨЖ541.13.661.1

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІНЕ КҮКІРТ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ӘСЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУ

М. О. Алтынбекова¹, А. Б. Баешов²,
С. А. Джумадуллаева¹, Б. С. Абжалов¹, У. А. Абдувалиева²

¹Қожа Ахмет Яссауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,
²Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: мұнай, күкіртсутек, күкірт, технология, сульфид, сульфат, залалсыздандыру.

Аннотация. Мақалада күкіртсутек газының және элементті күкіртті өндеудің, залалсыздандырудың және олардан пайдалы қосылыстар алу мүмкіншіліктері көрсетілген. Күкірттің тотығу дәрежесі мен тотығуының ток бойынша шығымына анодтағы ток тығыздығының әсері қарастырылды. Бұл кезде натрий гидроксиді ерітіндісіндегі темір ұнтағымен араласқан ұнтақты күкірттің максималды тотығу дәрежесі және максималды ток бойынша шығымы ток тығыздығы 600 А/м² кезінде байқалатындығы көрсетілді. Катод ретінде темір электроды, ал анод ретінде ұнтақты күкірт және темір электродтары қолданылды. Темір сульфидінің түзілу процесіне натрий гидроксиді ерітіндісінің концентрациясының әсері зерттеліп, максималды тотығу дәрежесі (84,5 %) сілтінің 1 М концентрациясында байқалатындығы анықталды. Қатты-сұйық (Қ:С) сулы суспензияның күкіртсутекті абсорбциялау дәрежесіне әсері қарастырылды. Қ:С 1:10 және 1:1 болғанда абсорбция дәрежесі сәйкесінше 43,6 %-дан 56,81 %-ға және 50,72 %-дан 68,72 %-ға дейін артатыны анықталды. Сонымен, ішінара немесе толығымен қайта өндеу арқылы қажетке жаратылатын өндіріс пен тұтыну қалдықтарын екінші реттік материалдық ресурстар ретінде қолдануға болады.

Мұнайды өндеу процестерінде, қоршаған ортаға, тірі организмдерге тигізетін залалы көп әртүрлі мөлшерде өте зиянды улы газ – күкіртсутек және күкірт түзіледі [1-17]. Осыған сәйкес күкіртсутекті және күкіртті міндетті түрде бөліп алу, оны басқа тотыққан түрлерге айналдырып, пайдалы заттар алу экологиялық және экономикалық проблемаларды шешетін мәселелердің бірі болып табылады. Сондықтан, күкіртсутек газын қатты заттар бетінде адсорбциялануын және ұнтақты күкірттің қатты электродтарда тотықтыру заңдылықтарын зерттеп, соның нәтижесінде өндіріс қалдықтары ретінде залалсыздандыра отырып одан пайдалы өнім алудың электрохимиялық тәсілін жасаудың экологиялық және экономикалық тұрғыдан маңызы өте зор.

Бүгінгі таңда экономикамыздың басты әрі күрделі мақсаты – 2050 жылға қарай мықты мемлекеттің қатарында болып, еліміздегі дамыған экономиканы қалыптастыру. Мемлекетіміздің дамыған отыз ел қатарына қосылу жоспарына және үдемелі индустриалды инновациялық даму бағдарламасына сәйкес, отандық компаниялардың бәсекеге қабілеттілігін арттыру және олардың ішкі және сыртқы нарықтарда бәсекелік ұстанымдарын нығайту бүгінгі күннің басты мақсаттарының бірі болып табылады. Осы мәселені шешуде мемлекеттік қолдаумен қатар, отандық компаниялардың шаруашылық қызметіне инновацияларды, соның ішінде маркетингтік инновацияларды енгізудің маңызы зор [18].

Табиғи факторларды зерттеу жұмысы табиғи ресурстарды ұтымды пайдалану мәселелерін және қоршаған ортаны сақтау мүмкіндіктерін талдаумен байланысты. Мысалы, шикізаттардың, энергоресурстардың шектелуі өндіріске кері әсерін тигізеді. Сондықтан, оларды үнемдеу үшін ұтымдылығы жағынан тиімді алмасатын игіліктерді табу мәселесі қойылады. Осы бағытта ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізу өте қажет.

Қазақстанда, оның ішінде Атырау облысында және Ұлытау өңіріндегі Құмкөл алқабында элементті күкірт қалдықтары мөлшері жылдан жылға артуда. Күкірт қалдықтарын қайта өңдеу бүгінгі күннің өзекті мәселенің бірі болып отыр.

Мұнайды алғашқы және қайтара өңдеу процестерінен алынған – бензиндер, керосиндер, дизель фракциялары, көп жағдайда тауарлы өнім сапасына сәйкес келе бермейді, себебі олардың құрамында пайдалану қасиетін төмендететін қоспа компоненттер болады. Осы компоненттерден бөлу үшін мұнай фракцияларын тазалайды [19]. Мұнайды өңдеуден алынған өнімдердің барлық түрлерінде кездесетін күкірт қосылыстары жоғары коррозиялық активтілікке ие екендігі белгілі.

Мөлдір дистилляттарда қышқылдар мен фенолдардан басқа күкірт қосылыстары да болады. Осы қосылыстарға бірінші кезекте – күкіртсутек жатады. Ол жеңіл дистилляттар құрамында еріген түрде болады және де элементті күкірттен немесе басқа күрделі күкірт қосылыстарынан мұнай дистилляттарын алу кезінде түзілуі мүмкін. Көп жағдайда, негізгі ластанушы көздері болып негізінен шикі мұнай және кәсіби ақаба сулар, күкірт, азот оксидтері, күкіртті сутек, фенол, аммиак, газ және мұнай шламдары болып табылады [20]. Осы жағдайларға байланысты өндіріс аумағындағы топырақ 20 см тереңдікке дейін шикі мұнаймен қанығып ластанатындығы туралы әдеби деректер бар [19, 20].

Тәжірибе әдістемесі

Күкірт сутек газын залалсыздандыру үшін мұнаймен ластанған топырақтың сулы суспензиясы қолданылды.

Сулы суспензияларды дайындау үшін, химиялық және гранулометрлік құрамы анықталған мұнаймен ластанған топырақтың қатты қалдықтар қолданылады. Ол үшін әртүрлі мөлшерде қатты қалдықты аналитикалық таразыда өлшеп алып, оны 250 мл колбаға салып, белгілі мөлшерге дейін дистелденген су құйылды. Колбадағы белгілі ара қатынаста Қ:С дайындалған суспензия 10–15 мин шайқау арқылы араластырылды.

Элементті күкіртті тотықтыруға арналған электрохимиялық зерттеулер, гальваностатикалық жағдайда термостатталған электролизерде жүргізілді. Тәжірибелер анод және катод кеңістіктері МК-40 маркалы катионитті мембранамен бөлінген көлемі 100 мл электролизерде жүргізілді. Күкірт және темір ұнтақтары электролизер түбіндегі темір анод бетіне төселіп, оның сілтілі ортадағы анодты тотығыуы зерттелді.

Нәтижелер және оларды талқылау

Топырақтың мұнаймен ластануы, негізінен, май құятын бекеттердің барлық аудандарында байқалады және бұл табиғишикізат қорларын тиімсіз пайдаланумен, ескірген және тозған технологиялық жабдықтардың болуымен, көмірсутекті шикізаттың құрамында парафиннің жоғары болуымен де байланысты. Бұл жағдайда, негізгі ластанушы көздері болып – шикі мұнай және кәсіби ақаба сулар, күкірт, фенол және мұнай шламдары болып табылады. Осылардың әсерінен әлсіз ластанған кезде топырақ кескіндері 5 см-ге дейін, қалыптысы 5-10, күштісі 10-20 см, ал өте күштісі –20 см астам тереңдікке дейін шикі мұнайға қанығады.

Өндірістің қалдықтарымен ластанған топырақты қатты қалдық ретінде қарастырып (кесте, 1-сурет), олардың суспензиясымен күкіртсутектің абсорбция процесін зерттегенде әртүрлі химиялық реакциялардың жүру мүмкіншіліктері анықталды.

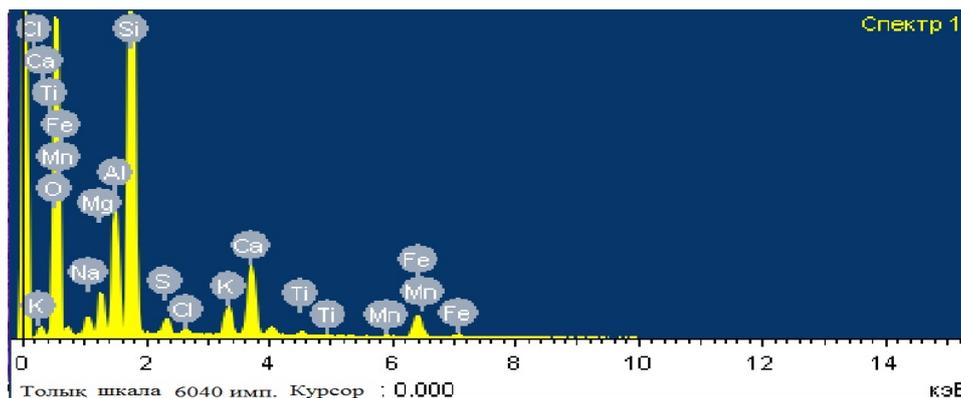
Шардара елді мекенінен алынған топырақтың 500⁰С температурада өндегеннен кейінгі растрлі микроскопияның көмегімен анықталған элементтердің массалық үлесі

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Массалық үлесі, %	52.01	1.62	2.50	6.77	22.0	0.86	0.36	2.25	6.15	0.42	0.12	4.93

Күкіртсутек абсорбциясы процесінде суспензияларды дайындау және әдеби мәліметтерді анализ жасау, келесі реакциялардың жүруіне мүмкіндік береді:

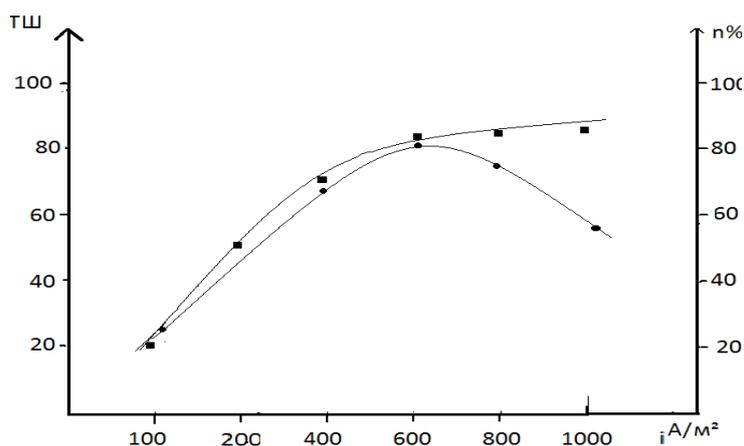


Қатты-сұйық сулы суспензияның күкіртсутекті абсорбциялау дәрежесіне әсері қарастырылды. Алынған мәліметтер абсорбция дәрежесінің артуымен Қ:С арақатынасы суспензияда 1:20-дан 1:1-ге дейін газдағы күкіртсутектің мөлшерінің азаюымен 1,2 есе артатындығын көрсетті. Қ:С 1:10 болғанда абсорбция дәрежесі 43,6 %-дан 56,81 %-ға өсетіндігі, ал Қ:С арақатынасы 1:1 болғанда 50,72 %-дан 68,72 %-ға дейін артатыны анықталды.



1-сурет – Мұнаймен ластанған топырақтың 900⁰С температурада өңдегеннен кейін растрлі микроскопияның көмегімен анықталған элементтердің массалық үлесі

Мұнайды өңдеу кезінде қалдық түрінде түзілген ұнтақты элементті күкірттің тотығу дәрежесі мен тотығуының ток бойынша шығымына анодтағы ток тығыздығының әсері 100–1200 А/м² интервалында қарастырылды. 2-суретте көрсетілгендей, ток тығыздығының өсуімен ұнтақты элементті күкірттің тотығу дәрежесі бастапқыда өседі, қанығу аймағына жеткеннен кейін баяулайды. Ал, ток тығыздығын жоғарылатқан сайын тотығу процесінің тотығуының ток бойынша шығымы заңды түрде төмендейді.



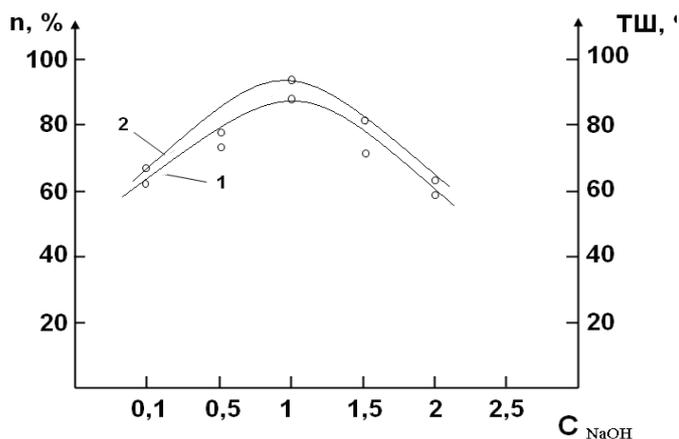
2-сурет – Натрий гидроксиді ерітіндісіндегі ұнтақты күкірттің тотығу дәрежесіне (1) және ток бойынша шығымына (2) ток тығыздығының әсері.

$$l = 5 \text{ см}, C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ Н}, \tau = 1 \text{ сағ}, t = 40^{\circ}\text{C}$$

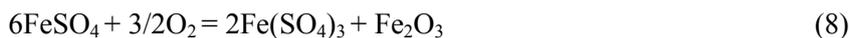
Сондай-ақ, жоғары ток тығыздықтарында оттегінің бөлінуі байқалады. В. С. Багедский, И. В. Ворошилов және т.б. тұжырымдары бойынша электролиттік процестер, стехиометриялық байланысы жоқ, бірақ электрод реакцияларының кинетикалық механизмін өзгертетін жүйе

компоненті қатысында, кем дегенде бір электрохимиялық сатының ауыспалы күйі арқылы іске асырылады. Бұл компонент катализатор-электрод материалы, еріткіш молекулалары немесе электролит иондары болуы мүмкін. Біздің жағдайымызда катализатор қызметін темір иондары атқара алады.

Күкіртті тотықтыру үшін тәжірибелер әртүрлі концентрациялы натрий гидроксиді ерітіндісінде көлемі 100 мл электролизерде жүргізілді. Катод ретінде темір электроды, ал анод ретінде ұнтақтыкүкірт және темір электродтары қолданылды. Натрий гидроксиді ерітіндісінің концентрациясын арттырғанда темір сульфидінің түзілу мүмкіншілігі артады (3-сурет). Одан ары қарай концентрацияны арттырған сайын тотығу дәрежесі бастапқыда бірқалыпты өседі де, 84,5 %-дан кейін тотығу дәрежесі кемиді. Осыған сәйкес ток бойынша шығым да кемиді. Оны төмендегі көрсетілген реакциялар бойынша түсіндіруге болады:



3-сурет – Ұнтақты күкірттің тотығуының ток бойынша шығымна (2) және тотығу дәрежесіне (1) ерітінді концентрациясының әсері.
 $l = 5 \text{ см}, i = 600 \text{ А/м}^2, \tau = 1 \text{ сағ}, t = 40^\circ\text{C}$



Қалдықтарды қайтадан қолдану, қоршаған ортаны қорғауда, бастапқы материалдарды, электрэнергияны үнемдеуде және де көптеген мәселелерді шешуге жол ашады. Кейде ойланбастан көптеген заттар мен материалдарды қалдықтарға жатқызыла береді, шын мәнінде оларды әртүрлі қажеттілікке немесе басқа өндірістерге шикізат ретінде қолдануға болады. Кезінде Д. И. Менделеев «Химияда қалдықтар болмайды, тек қана қолданылмаған шикізат болады», – деп айтқан. Сонымен қатар ол озат технологияның басты мақсаты пайдасыздан пайдалы өнім алуға бағытталған болу қажет деп те ескерткен. Сондықтан, ішінара немесе толығымен қайта өңдеу арқылы қажетке жаратылатын өндіріс пен тұтыну қалдықтарын екінші реттік материалдық ресурстар ретінде қолдануға болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Жданов С.И., Тулебаев А.К., Рустембеков К.Т. и др. Электрохимия серы и ее соединений. – Алматы: Ғылым, 1997. – 160 с.
- [2] Капсаямов Б.А., Конурбаев А.Е., Баешова А.К., Омарова А. Способ получения полисульфидов щелочных металлов // Предварительный патент РК №15849 от 04.08.2003., Бюл. № 6, 15.06.05.
- [3] Баешова А.К., Асабаева З.К., Баешова С.А., Конурбаев А., Журинов М.Ж., Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б. Способ получения полисульфида натрия // Инновационный патент РК № 25317 от 30.03.11, бюл.№ 12, 2011.
- [4] Конурбаев А.Е., Баешова А.К., Асабаева З.К. Электрохимический способ получения полисульфидов щелочных металлов // Инновационный патент РК № 27319 от 04.10.12, бюл. № 9, 2013.

- [5] Омарова А.К., Капсалимов Б. Разработка электрохимических методов переработки серосодержащих отходов // Тезисы докладов Республиканской научно-теорет. конф. молодых ученых и студентов, посвящ. 50-летию Целины. – Астана, 2004. – С. 235.
- [6] Мамырбекова А.К., Баешова С.А., Капсалимов Б. Растворение элементной серы в щелочной среде при поляризации промышленным переменным током // Тр. Междунар. научной конф. «Наука и образование-ведущий фактор стратегии Казахстан-2030». – Вып. 1. – Караганда, 2004. – С. 410.
- [7] Омарова А., Капсалимов Б., Баешова С.А. Электросинтез полисульфидов щелочных металлов из отходов нефтеперерабатывающей промышленности // Тр. Междунар. научной конф. «Наука и образование-ведущий фактор стратегии Казахстан-2030». – Вып. 1. – Караганда, 2004. – С. 429-431.
- [8] Омарова А., Капсалимов Б. Экологические проблемы нефтяной промышленности Тенгизшевроил // Тр. Междунар. конф. «Ауезовские чтения-4» и третьей науч. конф. вузов Южного Казахстана. – Шымкент, 2004. – Т. 7. – С. 65-69.
- [9] Омарова А., Баешова С.А. Электрохимический способ получения сероводорода в водных растворах // Мат-лы междунар. научно-практ. Конф. «Физико-химические процессы в газовых и жидких средах». – Караганда, 2005. – С. 163-168.
- [10] Баешов А. Электрохимия в комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан // Мат-лы докладов XVI Российской конф. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, 2013. – С. 25-28.
- [11] Конурбаев А.Е., Минтаева Г.А., Баешова А.К. Электросинтез полисульфида натрия с использованием сера-графитовых композиционных электродов // Мат-лы междунар. научно-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: теория и практика». – Караганда, 2013. – С. 261-262.
- [12] Баешова А.К. Создание научных основ технологии переработки серы с получением флотореагента – моносульфида натрия / Мат-лы междунар. научно-практ. конф. «Нефтепереработка - 2013». – Уфа, 2013. – С. 208-210.
- [13] Баешов А., Конурбаев А.Б. Электрохимическая технология получения сульфидов натрия из серы // Нефть и газ. – 2014. – № 5 (83). – С. 59-66.
- [14] Баешов А., Асабаева З., Иванов Н.С., Баешова С. Катодное восстановление полисульфид-ионов // Известия НАН РК. – 2011. – № 5. – С. 26-30.
- [15] Омарова А.К., Баешова С.А. Анодное и катодное растворение элементной серы в водных растворах // Мат-лы междунар. научно-практ. конф., посвящ. 80-летию Е. Букетова «Академик Е. Букетов – ученый педагог, мыслитель». – Караганда, 2005. – Т. III. – С. 57-62.
- [16] Мамырбекова А.К., Баешова С.А. Электрохимическое поведение элементной серы в водных растворах при поляризации переменным током // Мат-лы междунар. научно-практ. конф., посвящ. 80-летию Е. Букетова «Академик Е. Букетов – ученый педагог, мыслитель». – Караганда, 2005. – Т. III. – С. 926-933.
- [17] Омарова А.К., Баешова С.А. Электрохимическое растворение сера-электрода при анодной поляризации в кислых растворах // Мат-лы Междунар. научно-практ. конф. «Научное наследие Е. Букетова». – Петропавловск, 2005. – Т. 1. – С. 21-24.
- [18] Сафин Р.Р., Исмагилов Ф. Р., Алиев Р.С., Плечев А.В., Вольцов А.А., Кабиров Р.М. Утилизация сероводорода в нефтегазовой промышленности // Экология и промышленность России. – 2000. – № 3. – С. 37-40.
- [19] Эльтерман В.М. Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. – М.: Химия, 1985. – 160 с.
- [20] Исмагилов Ф. Р., Гафиатуллин Р. Р., Исмагилова З. Ф., Алеев Р. С., Сафин Р.Р., Гайдукевич В. В. Очистка сероводородсодержащих газов формальдегидом // Наука и технология углеводородов. – 2002. – № 1. – С. 54-56.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A., Zhdanov S.I., Tulebayeva A.K., Rustembekov K.T. and other. Electrochemistry of sulfur and its compounds. *Almaty: Gylym*, **1997**, 160 p. (in Russ.)
- [2] Bayeshov A., Kapsalyamov B.A., Konurbayev A.E., Bayeshova A., Omarova A. The method for producing polysulfides of alkali metals. *The provisional patent RK №15849*, Bull. № 6, **15.06.05**. (in Russ.)
- [3] Bayeshov A., Bayeshova A.K., Asabayeva Z.K., Bayeshova A.S., Konurbayev A., Zhurinov M.Zh., Beysembetov I.K., Kenzhaliyev B. The method for producing sodium polysulfide. *Innovation patent of RK № 25317*, Bull. № 12, **2011**. (in Russ.)
- [4] Bayeshov A., Konurbaev A.E., Bayeshova A.K., Asabaeva Z.K. An electrochemical method for producing polysulfides of alkali metals. *Innovation patent of RK № 27319*, Bull. № 9, **2013**. (in Russ.)
- [5] Bayeshov A., Omarova A.K., Kapsalyamov B. Abstracts of the Republican scientific-theoretical conference of young scientists and students dedicated to the 50th anniversary of the virgin lands, *Astana*, **2004**, 235. (in Russ.)
- [6] Bayeshov A., Mamyrbekova A.K., Bayeshova S.A., Kapsalyamov B. Proceedings of the International scientific conference named after Science and Education, a leading factor of strategy Kazakhstan-2030, I, 1, *Karaganda*, **2004**, 410. (in Russ.)
- [7] Bayeshov A., Omarova A., Kapsalyamov B., Bayeshova S.A. Proceedings of the International scientific conference named after Science and Education, a leading factor of strategy Kazakhstan-2030, I.1, *Karaganda*, **2004**, 429-431. (in Russ.)
- [8] Bayeshov A., Omarova A., Kapsalyamov B. Proceedings of the International conference "Auezov readings-4" and the third scientific conference of universities in South Kazakhstan, *Shymkent*, **2004**, 7, 65-69. (in Russ.)
- [9] Bayeshov A., Omarova A., Bayeshova S.A. Proceedings of the international scientific-practical conference "Physical and chemical processes in gaseous and liquid media, *Karaganda*, **2005**, 163-168. (in Russ.)
- [10] Bayeshov A. Proceedings of the XVI Russian Conference Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes. *Ekaterinburg*, **2013**, P. 25-28. (in Russ.)
- [11] Bayeshov A., Konurbayev A.E., Mintayeva G.A., Bayeshova A.K. Proceedings of the international scientific-practical conference named after Problems and prospects of development of the mining industry: Theory and Practice, *Karaganda*, **2013**, P. 261-262. (in Russ.)

- [12] Bayeshov A., Bayeshova A.K. International scientific-practical conference named after Oil - 2013, *Ufa*. **2013**, P. 208-210. (in Russ.)
- [13] Bayeshov A., Konurbayev A.E. *Oil and gas*, № 5 (83), **2014**, 59-66. (in Russ.)
- [14] Bayeshov A., Asabayeva A., Ivanov N.S., Bayeshova S. *Proceedings of National Academy of Sciences of RK*, **2011**, 5, 26-30. (in Russ.)
- [15] Bayeshov A., Omarova A.K., Bayeshova S.A. Proceedings of the international scientific-practical conference dedicated to 80 anniversary of Buketov Academician E. bouquets - scientist educator, thinker. *Karaganda*, **2005**, III, 57-62. (in Russ.)
- [16] Bayeshov A., Mamyrbekova A.K., Bayeshova S.A. Proceedings of the international scientific-practical conference dedicated to 80 anniversary of Buketov Academician E. bouquets - scientist educator, thinker. *Karaganda*, **2005**, III, 926-933. (in Russ.)
- [17] Bayeshov A., Omarova A.K., Bayeshova S.A. International scientific-practical conference "Scientific Heritage Buketov, *Petropavlovsk*, **2005**, 1, 21-24. (in Russ.)
- [18] Safin R.R., Ismagilov F.R., Aliev R.S., Plechev A.V., Voltsov A.A., Kabirov R.M. Utilization of hydrogen sulfide in the oil and gas industry, *Ecology and Industry of Russia*, **2000**, 3, 37-40. (in Russ.)
- [19] Elterman V.M. The Guard of the air ambience on chemical and petrochemical enterprise. M.: Himiya, **1985**, 160 (in Russ.)
- [20] Ismagilov F.R., Gafiatullin R.R., Ismagilova Z.F., Alyeev R.S., Safin R.R., Gaidukevich V.V. *Science and technology of hydrocarbons*, **2002**, 1, 54-56 (in Russ.)

ВЛИЯНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ И ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

М. О. Алтынбекова¹, А. Б. Башов²,
С. А. Джумадуллаева¹, Б. С. Абжалов¹, У. А. Абдувалиева²

¹АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. И. Сокольского», Алматы, Казахстан,

²Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан

Ключевые слова: нефть, сероводород, сера, технология, сульфид, сульфат, обезвреживание.

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований по обезвреживанию и переработке сероводорода и элементарной серы и последующего получения полезных соединений серы. Исследовано влияние плотности анодного тока на степень окисления серы и выход по току ее окисления. Установлено, что максимальные значения степени окисления и выхода по току порошковой серы в растворе гидроксида натрия наблюдаются при плотности тока 600 А/м². В качестве катода использовался железный электрод, в качестве анода – порошковая сера и железный электрод. При исследовании влияния концентрации гидроксида натрия на процесс образования сульфида железа, показано, что максимальная степень окисления (84,5 %) наблюдается при 1 М концентрации щелочи. Изучено влияние твердо-жидкой (Т:Ж) водной суспензии на степень абсорбции сероводорода. Показано, что при соотношениях Т:Ж 1:10 и 1:1 степень абсорбции увеличивается с 43,6 до 56,81 % и с 50,72 до 68,72, соответственно. Таким образом, посредством полной или частичной переработки отходов промышленности рождается возможность использования их в качестве вторичных материальных ресурсов.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 17 – 26

MASS SPECTRUMS AND FEATURES OF FRAGMENTATION OF SOME 2-REPLACED THIOFENS

S. Zh. Zhumagaliev, A. T. Saginayev, A. I. Abilkhairov, T. P. Serikov

Atyrau Institute of oil and gas of MES of Republic of Kazakhstan, Atyrau

Keywords: thiophene, mass-spectrum, molecular ion, electron, ionization, elimination, carbocation, fragmentation.

Abstract. We studied the mass spectra of some 2-substituted thiophenes with various substituents:



R (I-XIX), where R is the I: -CH₂OH; II: -Cl; III: -CH₂C≡N; IV: -C(O)NH₂; V: -C(O)OH; VI: -NH-C(O)

CH₃; VII: -C(O)NH-NH₂; VIII: -CH₂C(O)OH; IX: -C(O)OCH₃; X: -CH=CH-C(O)OH; XI: -CH₂C(O)OCH₃; XII: -C(NH₂)C(O)OH; XIII: -CH=N-NH-C(O)NH₂; XIV: -CH₂C(O)OC₂H₅; XV: -CH₂C(O)OCH(CH₃)₂; XVI: -CH=N-NH-C(S)NH₂; XVII: -CH₂C(O)OC₄H₇; XVIII: -CH₂C(O)OC₄H₉; XIX: -CH₂-NH-C(O)(CH₂)₂C(O)OH.

The peculiarities of the fragmentation of the molecular ion (MI), depending on the nature of the substituent. The basic characteristic directions of the decay MI studied 2-substituted thiophene (I-XIX). Based on the analysis of mass spectra of nineteen 2-substituted thiophenes it was possible to derive a number of rules of thumb that allow to correlate the structure of the compound to its fragmentation. Sulfonium intensity peak (*m/z* of 97), the maximum in the case where the thiophene ring is linked to an ester or acidic moiety by a methylene substituent (VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII). Maximum peak oxonium ion with *m/z* 111 in the mass spectra (IV, V, VII, IX) is due to rupture of β-connection when at thiophene ring substituent is bonded through a carbon atom. In thiophene peaks (*m/z* of 85) are observed in the case where there are atoms of hydrogen β- and γ-positions of substituents with respect to sulfur in thiophene (I, 81%; XII, 42%; XIX 21%); this peak is completely absent in the other 2-substituted thiophene (II-XI, XIII-XVIII). Ion (with *m/z* 85) is relatively stable (proton embedded) thiophene cation ([C₄H₄SH]⁺), which is involved in the formation of the double migration of hydrogen substituents. In cases where when the 2-substituted thiophene substituents are electron-acceptor (-Cl, COOH, C=O) in the mass spectra of ion are significant peaks thiophene (cm/z 83) (II, IV, V, VII, IX). Finally, the fact that the mass spectra contained a thiophene ion peak of *m/z* 45, indicates that at least one of the atoms C2 and C5 thiophene is bound to a hydrogen atom.

УДК 543.51:547.73

МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ТИОФЕНОВ

С. Ж. Жумагалиев, А. Т. Сагинаев, А. И. Абилхайров, Т. П. Сериков

Атырауский институт нефти и газа, МОН РК, Атырау, Казахстан

Ключевые слова: тиофен, масс-спектр, ион, электрон, ионизация, элиминирование, карбкатион, фрагментация.

Аннотация. Изучены масс-спектры некоторых 2-замещенных тиофенов с различными заместителями:



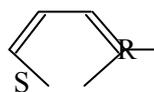
R (I-XIX), где R I: -CH₂OH; II: -Cl; III: -CH₂C≡N; IV: -C(O)NH₂; V: -C(O)OH; VI: -NH-C(O)CH₃;

VII: -C(O)NH-NH₂; VIII: -CH₂C(O)OH; IX: -C(O)OCH₃; X: -CH=CH-C(O)OH; XI: -CH₂C(O)OCH₃; XII: -C(NH₂)C(O)OH; XIII: -CH=N-NH-C(O)NH₂; XIV: -CH₂C(O)OC₂H₅; XV: -CH₂C(O)OCH(CH₃)₂; XVI: -CH=N-NH-C(S)NH₂; XVII: -CH₂C(O)OC₄H₇; XVIII: -CH₂C(O)OC₄H₉; XIX: -CH₂-NH-C(O)(CH₂)₂C(O)OH.

Выявлены особенности фрагментации молекулярных ионов (МИ) в зависимости от природы заместителя. Установлены основные характеристические направления реакции распада МИ изученных 2-замещенных тиофенов (I-XIX). На основании анализа масс-спектров девятнадцати 2-замещенных тиофенов оказалось возможным вывести ряд эмпирических правил, позволяющих провести корреляцию структуры соединения с его фрагментацией. Интенсивность сульфониевого пика с m/z 97 максимальная, в том случае, когда с тиофеновым кольцом связаны эфирные или кислотные части заместителя через метилен (VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII). Максимальный пик оксониевого иона с m/z 111 в масс-спектрах (IV, V, VII, IX) обусловлен разрывом β -связи, когда с тиофеновым кольцом связаны заместитель через карбонил. Интенсивные пики ионов с m/z 85 наблюдаются в том случае, когда имеются атомы водорода при β - и γ положениях в заместителях по отношению серы тиофенила (I, 81%; XII, 42%; XIX 21%); этот пик совсем отсутствует в остальных 2-замещенных тиофенах (II-XI, XIII-XVIII). Ион с m/z 85 является относительно устойчивым протонизированным катионом тиофена ($[C_4H_4SH]^+$), в образовании которого задействована двойная миграция водорода заместителя. В тех случаях когда у 2-замещенных тиофенов заместителями являются электроноакцепторами ($-Cl$, $-COOH$, $C=O$) в масс-спектрах имеются значительные пики ионов тиофенила с m/z 83 (II, IV, V, VII, IX). Наконец, тот факт, что в масс-спектрах содержится пик тиоформильного иона с m/z 45, говорит о том, что по крайней мере один из атомов C2 и C5 тиофенила связан с атомом водорода.

Тиофен и его некоторые алкильные гомологи в значительных количествах содержатся в некоторых сортах нефти. Он является одним из самых устойчивых органических соединений ароматического характера и относится к реакционноспособным соединениям (легко сульфуруется, нитруется и галогенируется, вступает в реакции Фриделя-Крафтса). Интерес к тиофену и его производным, обусловлен не только их реакционной способностью, но и тем, что они обладают биологической активностью [1-18].

В настоящей работе рассмотрены 19 масс-спектров некоторых 2-замещенных тиофенов (I-XIX), с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) от природы заместителей в положении 2.

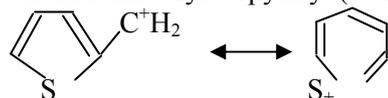


I-XIX

где RI: $-CH_2OH$; II: $-Cl$; III: $-CH_2C\equiv N$; IV: $-C(O)NH_2$; V: $-C(O)OH$; VI: $-NH-C(O)CH_3$; VII: $-C(O)NH-NH_2$; VIII: $-CH_2C(O)OH$; IX: $-C(O)OCH_3$; X: $-CH=CH-C(O)OH$; XI: $-CH_2C(O)OCH_3$; XII: $-C(NH_2)C(O)OH$; XIII: $-CH=N-NH-C(O)NH_2$; XIV: $-CH_2C(O)OC_2H_5$; XV: $-CH_2C(O)OCH(CH_3)_2$; XVI: $-CH=N-NH-C(S)NH_2$; XVII: $-CH_2C(O)OC_4H_7$; XVIII: $-CH_2C(O)OC_4H_9$; XIX: $-CH_2-NH-C(O)(CH_2)_2C(O)OH$.

Масс-спектры всех исследуемых соединений (I-XIX) приведены в таблице 1. Стабильность МИ ($W_{МИ}$) к электронной ионизации (ЭИ) и характеристических фрагментных ионов рассмотренных тиофенов (I-XIX) даны в табл. 2. Пики МИ в масс-спектрах самые интенсивные – I, II и X и интенсивные – III-IX, XI, XIII-XIX за исключением 2-(карбоксил- α -аминометиленил)тиофена (XII), где интенсивность пика МИ всего 1% (таблица 1). Их стабильность ($W_{МИ}$) к ЭИ колеблется в пределах $41,9 \pm 0,4\%$ (таблица 2).

Фрагментации изученных 2-замещенных тиофенов (I-XIX) присуще много общих направлений, однако имеются и существенные отличия зависящие от природы и длины заместителя (R). Так, у тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII), где заместители (R) связаны с тиофеновым ядром через метиленовую группу ($-CH_2-$), наиболее интенсивным в масс-спектрах являются пики ионов



(m/z 97, Φ_1, Φ_2, Φ_3 ; таблица 2; схема 1), образование их

происходит из-за разрыва по «бензильному» типу [19].

В отличие от вышеперечисленных тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII) при реакции распада МИ тиофенов (IV, V, VII, IX), где R связано с тиофеновым ядром через $-C(O)-$ происходит образование наиболее интенсивного иона (Φ_1 , m/z 111, таблица 2, схема 2)

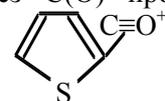


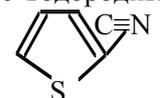
Таблица 1 – Масс-спектры 2-замещенных тиофена (I-XIX)

№	Название	Масс-спектры*: M^+ , m/z ($J_{\text{отн.В}}$ %)
I	2-(гидроксиэтиленил)-тиофен	M^{++} 114(100), 113(41), 97(65), 85(81), 81(24), 69(7), 58(9), 57(7), 53(15), 45(42), 39(19).
II	2-хлортиофен	M^{++} 120(37), 118(100), 92(4), 83(53), 79(8), 75(4), 73(10), 58(14), 57(11), 45(27), 39(23).
III	2-(цианометиленил)-тиофен	M^{++} 123(90), 122(100), 97(28), 96(13), 95(9), 70(8), 69(9), 58(6), 57(7), 45(15), 39(6).
IV	2-(аминометиленил)-тиофен	M^{++} 127(75), 111(100), 83(13), 82(8), 81(7), 58(13), 57(18), 45(19), 44(18), 39(60), 38(10).
V	2-(карбоксил)тиофен	M^{++} 128(86), 111(100), 83(10), 82(3), 69(2), 58(6), 57(9), 50(5), 45(15), 39(39), 38(6).
VI	2-ацетамидотиофен	M^{++} 141(36), 99(100), 72(18), 71(6), 58(2), 54(11), 45(8), 43(32), 39(3), 28(3), 15(2).
VII	2-(гидразидкарбонил)-тиофен	M^{++} 142(20), 127(2), 111(100), 83(12), 82(3), 69(2), 58(2), 57(5), 45(4), 39(17), 31(4).
VIII	2-(карбоксилметиленил)тиофен	M^{++} 142(40), 124(1), 111(1), 97(100), 82(1), 69(4), 58(3), 53(12), 45(20), 39(6), 27(3).
IX	2-метилтиофеноат	M^{++} 142(38), 124(1), 111(100), 97(2), 83(10), 69(1), 58(2), 57(5), 45(4), 39(25), 15(3).
X	2-(карбоксилэтиленил)-тиофен	M^{++} 154(100), 137(49), 121(54), 112(15), 109(48), 108(19), 97(19), 69(19), 65(42), 45(25), 39(30).
XI	2-(метилэтанотил)-тиофен	M^{++} 156(13), 97(100), 69(10), 57(7), 53(13), 51(9), 45(20), 39(12), 38(4), 31(4), 29(11).
XII	2-(карбоксил-2-амино-метиленил)тиофен	M^{++} 157(1), 112(100), 111(6), 110(9), 97(4), 85(42), 69(2), 58(3), 45(12), 39(6), 18(10).
XIII	2-(аминокарбонил-гидразонил)тиофен	M^{++} 169(28), 126(33), 125(54), 109(100), 99(29), 97(34), 70(28), 60(20), 45(44), 44(66), 39(36).
XIV	2-(этилэтанотил)-тиофен	M^{++} 170(11), 155(2), 97(100), 69(7), 57(5), 53(12), 45(21), 42(5), 39(10), 29(20), 27(15).
XV	2-(изопропилэтанотил)-тиофен	M^{++} 184(11), 141(1), 97(100), 69(5), 58(4), 53(8), 45(16), 43(44), 41(10), 39(10), 27(9).
XVI	2-(аминокарботионил-гидразонил)тиофен	M^{++} 185(9), 168(3), 125(5), 96(7), 95(6), 69(8), 60(100), 59(23), 57(9), 45(17), 43(24).
XVII	2-(циклобутилэтанотил-ил)тиофен	M^{++} 196(31), 142(3), 124(3), 99(19), 97(100), 79(3), 71(3), 55(13), 53(2), 45(4), 39(2).
XVIII	2-(бутилэтанотил)-тиофен	M^{++} 198(10), 142(5), 97(100), 69(5), 57(22), 53(11), 45(16), 41(21), 39(14), 29(22), 27(13).
XIX	2-(5-карбоксилэтилен-ил-4-оксо-2-аминомет-иленил)тиофен	M^{++} 213(44), 195(14), 167(27), 166(46), 112(100), 97(63), 85(21), 73(10), 55(20), 53(15), 45(49).

*В масс-спектрах даны МИ (M^{++}) и 10 интенсивных пиков характеристических ионов (m/z ($J_{\text{отн.В}}$ %)).

Основные процессы фрагментации тиофенов (VI, X, XII схема 3) обусловлены образованием наиболее интенсивных ионов Φ_1 (VI, $[M-C(O)CH_2]^+$, m/z 99), Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 (X, $[M-OH]^+$, m/z 137, Φ_1 ; $[M-SH]^+$, m/z 121, Φ_2 ; $[M-COOH]^+$, m/z 109, Φ_3) и Φ_1 (XII, $[M-COOH]^+$, m/z 112, Φ_1).

Своеобразно протекает фрагментация под действием ЭИ тиофенов (XIII, XVI, XIX). Их основные реакции распада связаны с расщеплением амидной связи и протекают с водородными миграциями. В случае XIII самый интенсивный пик в масс-спектре отвечает иону



(Φ_3 , m/z 109, таблица 2, схема 3). Замена кислорода (XII) на серу резко меняет картину масс-спектра тиофена (XVI, таблица 1, 2, схема 4). Самый интенсивный пик соответствует иону $H_2N^+=C=S$ m/z 60. В масс-спектре тиофена (XIX) наблюдается несколько интенсивных пиков, из-за наличия заместителя ($-CH_2NHC(O)CH_2CH_2COOH$).

Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ ($W_{\text{МИ}}$) и характеристических фрагментных ионов ($\Phi_1 - \Phi_7$) от полного ионного тока 2-замещенных тиофенов (I-XIX)

№	$W_{\text{МИ}}$	m/z (J в %)						
		Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
I	21,8	113(7,8)	97(12,5)	85(15,6)	45(8,5)	39(3,8)	–	–
II	41,9	83(15,5)	58(4,1)	57(3,0)	45(7,7)	39(6,8)	–	–
III	25,7	122(24,1)	97(6,8)	96(15,0)	45(3,6)	39(1,4)	–	–
IV	22,0	111(26,5)	83(3,5)	58(3,25)	57(4,75)	45(5,0)	44(4,75)	39(16)
V	30,6	111(32,1)	83(3,0)	57(3,0)	45(4,8)	39(12,4)	–	–
VI	16,0	99(41,6)	72(7,5)	54(4,3)	45(3,1)	43(12,9)	–	–
VII	11,2	111(51,7)	83(5,8)	57(2,4)	45(1,95)	39(8,8)	–	–
VIII	20,8	97(47,1)	–	–	45(9,3)	39(2,6)	–	–
IX	19,1	111(47,1)	83(4,8)	57(2,2)	45(2,2)	39(11,5)	–	–
X	19,0	137(8,1)	121(8,9)	109(7,9)	65(6,8)	45(4,0)	39(5,0)	–
XI	5,1	97(38,5)	–	–	45(7,6)	39(4,4)	–	–
XII	0,4	112(44,2)	85(18,8)	58(1,25)	45(5,4)	39(2,5)	18(4,2)	–
XIII	3,7	126(3,9)	125(6,5)	109(12,2)	97(4,1)	45(5,8)	44(8,2)	39(4,2)
XIV	4,1	97(39,3)	–	–	45(8,1)	39(3,7)	–	–
XV	4,2	97(40,8)	43(18,1)	–	45(6,5)	39(3,8)	–	–
XVI	2,8	125(1,6)	60(33,1)	59(7,5)	45(5,3)	43(8,1)	39(2,2)	–
XVII	17,6	142(1,4)	124(1,4)	97(50,5)	45(1,9)	39(0,9)	55(6,6)	–
XVIII	3,8	142(1,1)	97(37,2)	57(8,0)	45(5,6)	41(7,3)	39(4,9)	–
XIX	8,8	195(1,8)	167(4,6)	166(8,1)	112(17,5)	97(10,9)	85(3,6)	45(8,6)

2-(Гидроксиметиленил)тиофен (I). Введение $-\text{CH}_2\text{OH}$ группы в качестве заместителя в тиофеновое ядро существенно меняет характер фрагментации. Как и следовало ожидать, основным распадом МИ в данном случае является потеря OH группы, благодаря β -разрыву по «бензильному» типу [19], что приводит к появлению в масс-спектре (I) интенсивного пика иона Φ_2 (таблица 2, схема 1) с m/z 97. Второй по интенсивности пик иона Φ_3 с m/z 85 обусловлен устойчивым протонированным катионом тиофена Φ_3 , образование которого должно включать двойной переход водорода к заряженному фрагменту. Следует отметить, что по аналогии с 2-(цианометиленил)тиофеном (III), в масс-спектре (I) содержится интенсивный пик иона Φ_1 (m/z 113) обусловленный β -разрывом и последующим отрывом H.

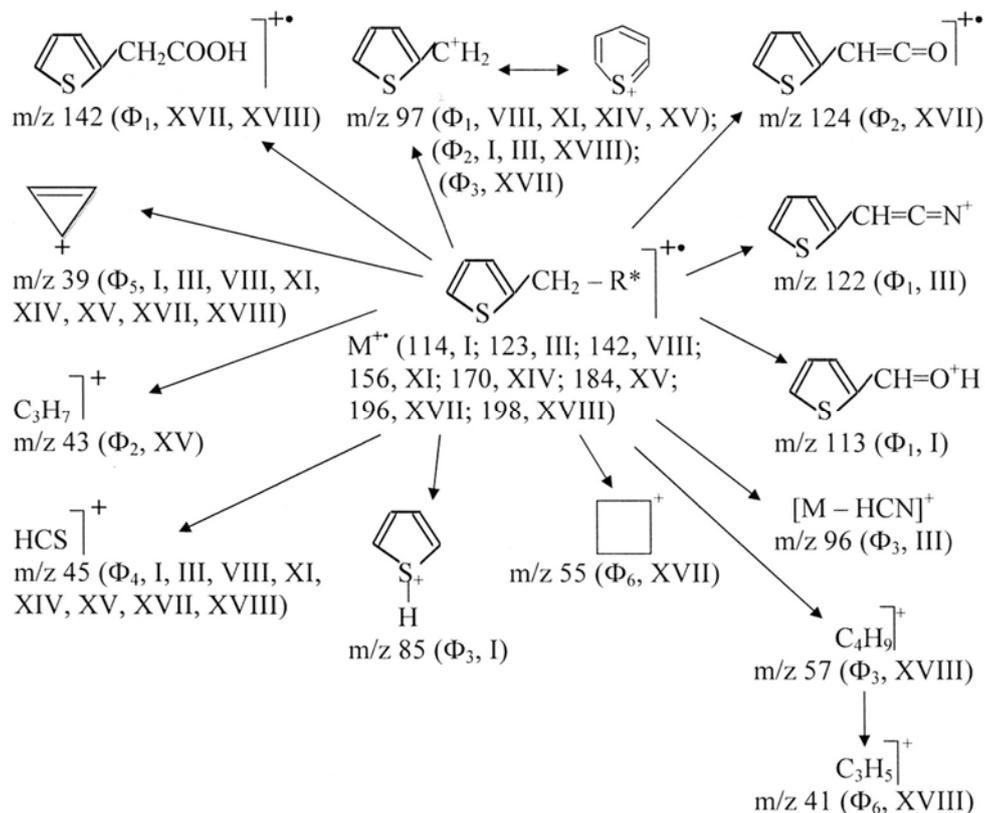
Самый максимальный пик в масс-спектре (I) отвечает МИ (M^+114) по аналогии тиофену [20].

2-Хлортиофен (II). Введение атома хлора (Cl) в качестве заместителя в тиофеновое ядро в положение 2 не оказывает сильного влияния на характер фрагментации. В масс-спектре самый большой пик принадлежит МИ (M^+118) подобно тиофену. Следующий по интенсивности пик иона Φ_1 (m/z 83, таблицы 1, 2; схема 2) обусловлен энергетически выгодным процессом элиминирования атома хлора. Далее масс-спектр похож на масс-спектр тиофена.

2-(Цианометиленил)тиофен (III). Присутствие электроноакцепторного заместителя $\text{N}\equiv\text{C}-$, обладающего отрицательными электронными эффектами (-I, -M) приводит к делокализации электронов в сопряженной системе – энергетически выгодному процессу, поэтому такая система обладает меньшим запасом энергии, т.е. она более устойчива. Следовательно, в масс-спектре 2-(цианометиленил)тиофен (III) пик МИ второй по интенсивности.

Самый максимальный пик наблюдается при отрыве атома H из метилениловой группы заместителя с образованием иона Φ_1 (m/z 122, таблица 2; схема 1) сопряженными системами. Следует отметить, что присутствие $-\text{C}\equiv\text{N}$ группы подавляет образование катиона тиопирилия (Φ_2 , m/z 97). В результате выброса HCN из МИ в масс-спектре наблюдается интенсивный пик иона Φ_3 с m/z 96 (таблица 2; схема 1).

Схема 1 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII)



*Примечание – где R: I, –ОН; III, –C≡N; VIII, –COOH; XI, –COOCH₃; XIV, –COOC₂H₅; XVII, –COOC₄H₇; XVIII, –COOC₄H₉.

2-(аминокарбонил)тиофен (IV). Главная реакция распада МИ обусловлена образованием тиофеноильного иона Φ_1 (m/z 111, таблица 1, 2; схема 2), который далее теряет молекулу CO с образованием иона тиофенила Φ_2 (m/z 83).

2-(Карбоксил)тиофен (V). По аналогии с 2-(аминокарбонил)тиофеном (IV) в масс-спектре содержится интенсивный пик МИ и самый максимальный пик тиофеноильного иона Φ_1 (m/z 111) обусловленный отщеплением –ОН группы. В результате последующей потери CO, аналогично описанному для других производных тиофена, образуется ион тиофенила Φ_2 (m/z 83) и фрагментные ионы с m/z : 58, 57, 45, 39 (схема 2).

2-Ацетамидотиофен (VI). Из МИ 2-ацетамидотиофена (VI) под ЭИ происходит последовательное элиминирование $CH_2=CO$ группы с образованием аминотиофена Φ_1 (m/z 99, таблица 2; схема 3) пик которого самый максимальный, а затем молекулы цианистого водорода с образованием иона Φ_2 (m/z 72; схема 3). Разрыв связи между амино- и карбонильной группы приводит к образованию иона Φ_5 ($H_3C-C\equiv O^+$, m/z 43; схема 3).

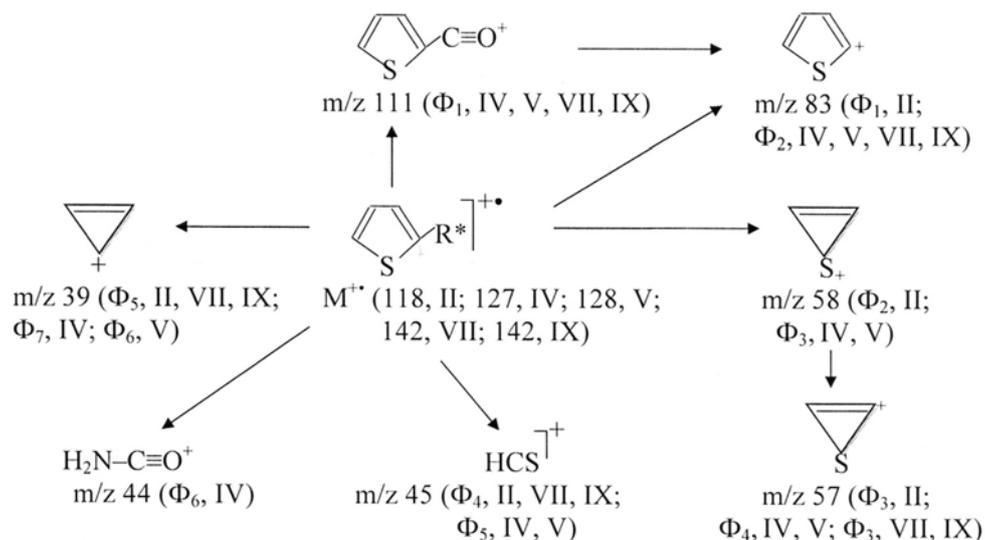
2-(Гидразидкарбонил)тиофен (VII). Характер реакции распада МИ (VII) аналогичен распадам МИ (IV и V; схема 2).

2-(Карбоксилметиленил)тиофен (VIII). Реакции распада МИ (VIII) характеризуется легким расщеплением заместителя по «бензильному» типу, при этом отрывается карбоксильная группа с



2-Метилтиофеноат (IX). Характер реакции распада МИ (IX) аналогичен фрагментациям тиофенов (IV, V и VII; схема 2).

Схема 2 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (II, IV, V, VII, IX)



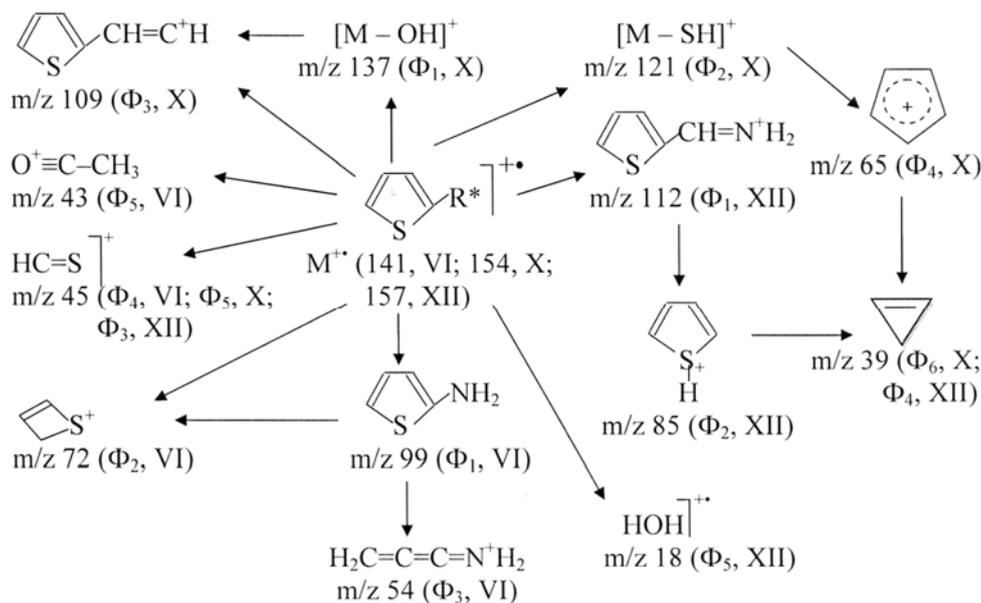
*Примечание – где R: II, –Cl; IV, –C(O)NH₂; V, –COOH; VII, –C(O)NHNH₂; IX, –COOCH₃.

2-(Карбоксилэтенил)тиофен (X). Реакция распада МИ (X) происходит по ряду направлений: отрыв –OH группы, выброс –SH группы, а также элиминирование –COOH группы. В результате вышеназванных процессов при фрагментации X в масс-спектре появляются интенсивные пики ионов Ф₁ (m/z 137), Ф₂ (m/z 121) и Ф₃ (m/z 109) (схема 3).

2-(Метилэтанотирил)тиофен (XI). Основное направление реакции распада тиофена (XI) связано β-разрывом (по отношению S), что приводит к образованию стабильного иона Ф₁ (m/z 97), пик которого самый максимальный в масс-спектре аналогично тиофенам (VIII, XIV, XV, XVII, XVIII) за счет разрыва связи –C–C(O) по «бензильному» типу.

2-(Карбоксил-2-аминометиленил)тиофен (XII). Тиофен (XII) ведет себя под действием ЭИ подобно производным тиофена (VIII, XI). Ему свойствен прежде всего разрыв по «бензильному»

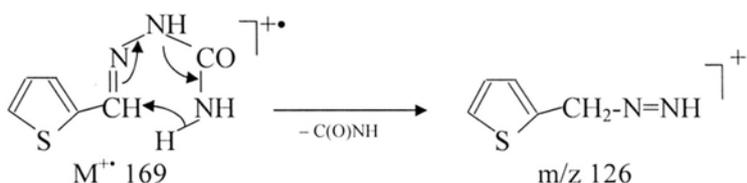
Схема 3 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (VI, X, XII)



*Примечание – где R: VI, –NH-C(O)CH₃; X, –CH=CH-COOH; XII, –C(NH₂)COOH.

типу. В результате «бензильного» разрыва из МИ элиминируется $-\text{COOH}$ с образованием иона Φ_1 , пик которого максимальный в масс-спектре с m/z 112 (таблицы 1, 2; схема 3). Наряду с ионом Φ_1 наблюдается пик второго по интенсивности протонированного иона тиофена Φ_2 (m/z 85), благодаря α -разрыву (по отношению S) с миграцией к S и 1C тиофенового ядра 2H-атомов и выбросом HCN (схема 3).

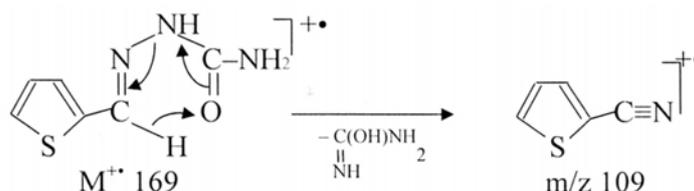
2-(Аминокарбонилгидразонил)тиофен (XIII). Начальная реакция распада производного тиофена (XIII) обусловлена перегруппировкой Мак-Лафферти с образованием иона Φ_1 (m/z 126, схема 4).



Второе направление фрагментации связано разрывом связи $-\text{HN}-\text{C}(\text{O})-$ группы $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ с образованием иона Φ_2 (m/z 125).

Доминирующее направление фрагментации обусловлено разрывом связи $=\text{N}-\text{NH}-$ с образованием иона Φ_3 (m/z 109) пик которого в масс-спектре (XIII) самый максимальный (таблицы 1, 2; схема 4).

Следует отметить, что образование иона Φ_3 (m/z 109) происходит за счет еще одной перегруппировки Мак-Лафферти по схеме:



2-(Этилэтанواتил)тиофен (XIV). Самый интенсивный пик фрагмента Φ_1 с m/z 97 в масс-спектре (XIV) возникает при элиминировании сложноэфирной части ($-\text{COOC}_2\text{H}_5$) из МИ по «бензильному» типу (схема 1). Аналогичный процесс наблюдался при фрагментации производных тиофенов (VIII, XI, XV, XVII, XVIII).

2-(Изопропилэтанواتил)тиофен (XV). Характер реакции распада производного тиофена (XV) аналогичен фрагментации 2-(этилэтанواتил)тиофена (XIV) в начальных этапах распада МИ под ЭИ. По аналогии с VIII, XI, XIV в масс-спектре XV содержится самый интенсивный пик иона Φ_1 (m/z 97), обусловленный «бензильным» разрывом. Следующий по интенсивности пик иона Φ_2 с m/z 43 связан с карбкатионом $\text{HC}^+(\text{CH}_3)_2$.

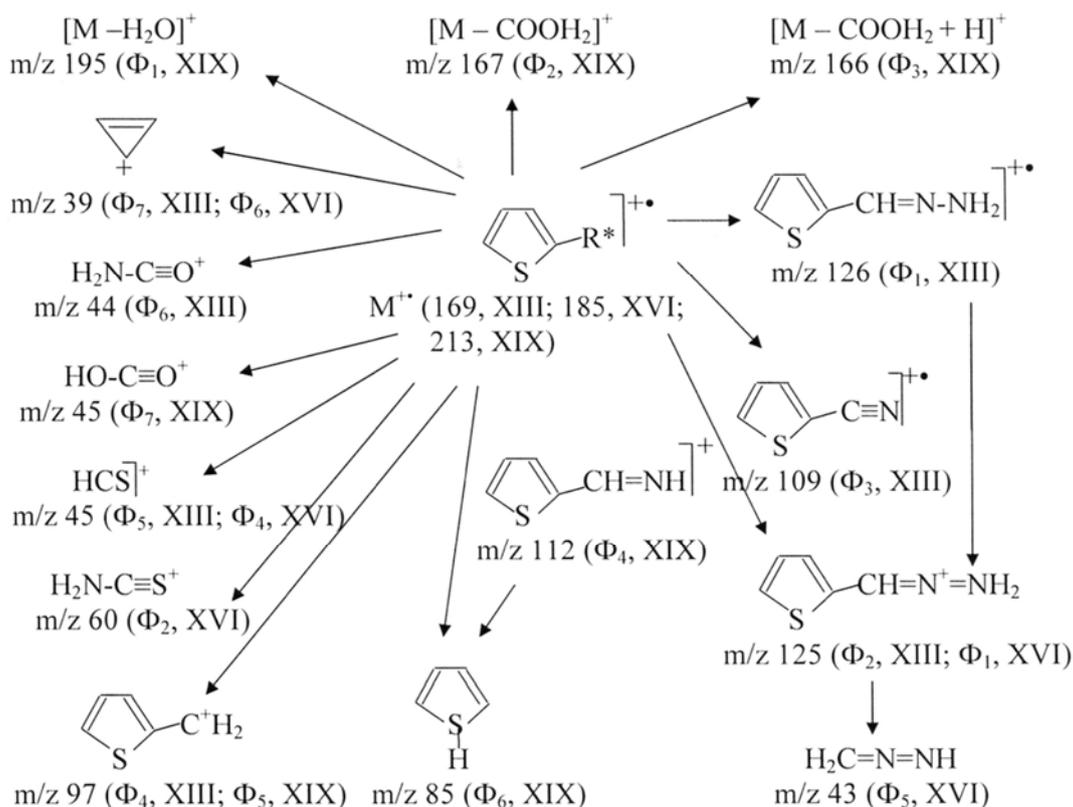
2-(Аминокарботионилгидразонил)тиофен (XVI). При замене кислорода 2-(аминокарботионилгидразонил)тиофена (XIII) на серу картина масс-спектра резко меняется. В противоположность тиофену (XIII) его тиоаналог (XVI) не содержит в масс-спектре максимальный пик иона Φ_3 (m/z 109, XIII), а пик иона Φ_2 (m/z 125, XIII) незначительный (Φ_1 , m/z 125, XVI). Самый интенсивный пик отвечает иону Φ_2 ($\text{H}_2\text{N}^+=\text{C}=\text{S}$, схема 4).

2-(Циклобутилэтанواتил)тиофен (XVII). Фрагментация МИ тиофена (XVII) характеризуется выбросом сложно-эфирной частицы ($-\text{COOC}_4\text{H}_7$) и образованием карбкатиона 2-метиленилтиофена (Φ_1 , m/z 97) аналогично тиофенам (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII).

Кроме того, в масс-спектре присутствует пик заметной интенсивности иона циклобутила Φ_2 с m/z 55 (схема 1).

2-(Бутилэтанواتил)тиофен (XVIII). Производный тиофена (XVIII) ведет себя под ЭИ аналогично тиофенам (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVII) и распадается по той же схеме, с образованием наиболее интенсивного иона Φ_1 (m/z 97). В масс-спектре присутствуют пики ионов для алифатических алканов Φ_3 ($[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, m/z 57), Φ_5 ($[\text{C}_3\text{H}_5]^+$, m/z 41), $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (m/z 29) и $[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ (m/z 27).

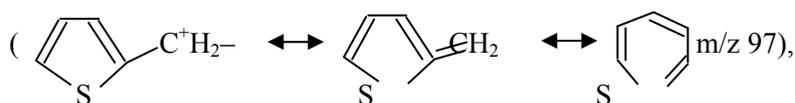
Схема 4 – Фрагментация некоторых 2-замещенных тиофенов (XIII, XVI, XIX)



*Примечание – где R: XIII, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$; XVI, $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$; XIX, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$.

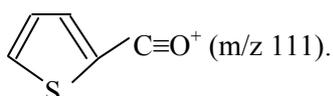
2-(5-Карбоксилэтиленил-4-оксо-2-аминометиленил)тиофен (XIX). Несмотря на длинный и сложный состав заместителя МИ в масс-спектре имеет значительную интенсивность (таблицы 1, 2). В высокомолекулярной области масс-спектра присутствуют интенсивные пики ионов Φ_1 (m/z 196), Φ_2 (m/z 167), Φ_3 (m/z 166), связанные с отщеплением H_2O , HCOOH и $\text{HCOOH}+\text{H}$ соответственно (таблица 2, схема 4).

Таким образом, на основании анализа масс-спектров 19 производных 2-замещенных тиофена (I-XIX) был предложен механизм образования фрагментных ионов. Выявлены особенности фрагментации молекулярных ионов от природы заместителей. Для многих изученных производных 2-замещенных тиофенов определены главные общие направление реакции распада МИ. Например, для тиофенов (I, III, VIII, XI, XIV, XV, XVIII) характерно образование ионов-сульфония, содержащих полностью сопряженную систему двойных связей



затем приводящие к расширению цикла с образованием катиона тиопирилия.

Для тиофенов (IV, V, VII, IX) образование оксониевых ионов (тиофеноиловых)



Полученные результаты показывают, что даже небольшие изменения в составе заместителя являются причиной сложных процессов реакции распада МИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Misharina T.A., Vitt S.V., Golovhya R.V., Belikov V.M. The use of chemical modification for combined chromatographic-mass-spectrometric identification of isomeric thiophene and furan substances // *Zn. Anal. Khim.*, 61(10), 1986, p. 1876-1881.
- [2] Misharina T.A., Golovhya R.V., Strashnenko E.S., Medvedeva I.B. Sorption-structural mass-spectrometric characteristics of volatile components of model systems and flavor compounds with meat odor // *Zn. Anal. Khim.*, 49(7), 1994, p. 722-728.
- [3] Elmore J.S., Mottram D.S., Hierro E. Two-fibre solidphase microextraction combined with gas chromatography – mass-spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork // *J. Chromatography*, A. 205, 2000, p. 233-240.
- [4] Ames J.M., Guy R.C.E., Kipping G.J. Effect of pH and temperature on the formation of volatile compounds in cysteine /reducing sugar/ starch mixtures during extrusion cooking // *J. Agri-Food Chem.*, 49, 2001, p. 1885-1894.
- [5] Elmore J.S., Campo M.M., Enser M., Mottram D.S. Effect of lipid composition on meat-like model systems containing cysteine, ribose and polyunsaturated fatty acids. *J. Agri. Food Chem.*, 50., 2002, p. 1126-1132.
- [6] Miller K.E., Bruno I.J. Isothermal Kovats retention indices of sulfur compounds on a poly (5% diphenyl – 95%dimethylsiloxane) stationary phase // *J. Chromatography*, A. 1007, 2003, p. 117-125.
- [7] Hofmann T., Schiberle P. *J. Agri-Food Chem.*, 43, 1995, p. 2187-2194.
- [8] Battery R.G., Stern D. T., Ling L.C. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 3, 791-795 (in Eng.)
- [9] Yu T.H., Wu C.V., Ho C.T. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 4, 1005-1009 (in Eng.)
- [10] Egolf L.M., Jurs P.S. *J. Anal. Chem.* 1993, 65, 3119-3126 (in Eng.)
- [11] Nedjma M., Vaujean A. *J. Chromatography*. 1995, A,704, 495-502 (in Eng.)
- [12] Acree T., Arn H. *Cornell University Flavornet*. 1997. (in Eng.)
- [13] Kim J.S. *PhD Thesis. Technischen Universitat Berlin*, 2001. (in Eng.)
- [14] Parker J.K., Hassell G.M.E., Mottram D.S., Guy R.C.E. *J. Agri-Food Chem.*, 2000, 48, 3497-3506. (in Eng.)
- [15] Agr X.X., Tesaric K., Janak J. *J. Chromatography*. 1973, 95, 207-215. (in Eng.)
- [16] Ryba M. *J. Chromatography*. 1976, 9,3, 207-215. (in Eng.)
- [17] Macku C., Shibamoto T. *J. Agri-Food Chem.*, 1991, 39, 1987-1989. (in Eng.)
- [18] Golovnya R.V., Garbuzov V.G., Aerov A.F. *Izv. Akad.Nauk.SSSR ser.khim.* 1978,11, 2271-2274 (in Eng.)
- [19] Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК/«Наука/интерперидка», 2001, 286 с.
- [20] Mass-spectral Library NIST (2002).

REFERENCES

- [1] Misharina T.A., Vitt S.V., Golovhya R.V., Belikov V.M. *Zn. Anal. Khim.*, 1986, 61(10), 1876-1881. (in Eng.)
- [2] Misharina T.A., Golovhya R.V., Strashnenko E.S., Medvedeva I.B. *Zn. Anal. Khim.*, 1994, 49(7), 722-728. (in Eng.)
- [3] Elmore J.S., Mottram D.S., Hierro E. *J. Chromatography*, 2000, A,205, 233-240. (in Eng.)
- [4] Ames J.M., Guy R.C.E., Kipping G.J. *J. Agricultural and Food Chem.*, 2001, 49, 1885-1894. (in Eng.)
- [5] Elmore J.S., Campo M.M., Enser M., Mottram D.S. *J. Agri. Food Chem.*, 2002, 50, 1126-1132. (in Eng.)
- [6] Miller K.E., Bruno I.J. *J. Chromatography*, 2003, A, 1007, 117-125. (in Eng.)
- [7] Hofmann T., Schiberle P. *J. Agri-Food Chem.*, 1995, 43, 2187-2194. (in Eng.)
- [8] Battery R.G., Stern D. T., Ling L.C. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 3, 791-795. (in Eng.)
- [9] Yu T.H., Wu C.V., Ho C.T. *J. Agri-Food Chem.*, 1994, 42, 4, 1005-1009. (in Eng.)
- [10] Egolf L.M., Jurs P.S. *J. Anal. Chem.* 1993, 65, 3119-3126. (in Eng.)
- [11] Nedjma M., Vaujean A. *J. Chromatography*. 1995, A,704, 495-502. (in Eng.)
- [12] Acree T., Arn H. *Cornell University Flavornet*. 1997. (in Eng.)
- [13] Kim J.S. *PhD Thesis. Technischen Universitat Berlin*, 2001. (in Eng.)
- [14] Parker J.K., Hassell G.M.E., Mottram D.S., Guy R.C.E. *J. Agri-Food Chem.*, 2000, 48, 3497-3506. (in Eng.)
- [15] Agr X.X., Tesaric K., Janak J. *J. Chromatography*. 1973, 95, 207-215. (in Eng.)
- [16] Ryba M. (in Eng.)
- [17] (in Eng.)
- [18] (in Eng.)
- [19] V.G.Zaykyn, A.V.Varlamov, A.I.Mikaya, N.S.Prostakov. Bases of mass spectrometry of organic compounds, M., MAIK Science/Interperiodica, 2001. 286p. (in Russ.)
- [20] Mass-spectral Library NIST (2002). (in Eng.)

КЕЙБІР 2-ОРЫНБАСҚАН ТИОФЕНДЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ ЖӘНЕ ФРАГМЕНТАЦИЯ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

С. Ж. Жұмағалиев, А. Т. Сағынаев, А. И. Әбілхайыров, Т. П. Серіков

ҚР БҒМ, Атырау мұнай және газ институты, Қазақстан

Тірек сөздер: тиофен, масс-спектр, ион, электрон, ионизациялау, элиминирлену, карбкатион, фрагментациялау.

Аннотация. Әртүрлі радикалдары бар кейбір 2-орынбасқан тиофендердің масс-спектрлері зерттелінді:



R(I-XIX), мұндағы R I: $-\text{CH}_2\text{OH}$; II: $-\text{Cl}$; III: $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$; IV: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; V: $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; VI: $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$; VII: $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{NH}_2$; VIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$; IX: $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; X: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XI: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$; XII: $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{O})\text{OH}$; XIII: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$; XIV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; XV: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; XVI: $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$; XVII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_7$; XVIII: $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$; XIX: $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

Молекулалық иондардың (МИ) фрагментацияларының ерекшеліктері орынбасушылардың табиғатына тәуелділігі көрсетілді. Зерттелген 2-орынбасқан тиофендердің (I-XIX) МИ-ның ыдырау реакциясының негізгі сипаттамалық бағыты анықталды. Он екі 2-орын басқан тиофендердің масс-спектрлерін талдау негізінде қосылыс құрылымының оның фрагменттелуі арасындағы корреляцияны жасауға мүмкіндік беретін эмпириялық ережелер қатарын шығаруға мүмкін болды. Тиофенді сақинамен метилен (VIII, XI, XIV, XV, XVII, XVIII) арқылы орынбасардың эфирлі немесе қышқылды бөлшектері байланысқан жағдайда сульфонилі шынды-сызықтың қарқындылығы максималды m/z 97 болды. Масс-спектрлердегі (IV, V, VII, IX) оксонилі ионның максималды шынды-сызығы m/z 111, тиофенді сақинамен орынбасардың байланысуы каронил арқылы болған жағдайда, β -байланысының үзілінуіне қатысты болады. Тиофенил күкіртіне (I, 81%; XII, 42%; XIX 21%) қатысты орынбасарлардағы β - және γ -орын кезінде сутек атомы бар болған жағдайда, m/z 85 иондардың қарқынды шынды-сызықтары байқалады. m/z 85 ионы салыстырмалы түрде тиофеннің тұрақты протондалған ($[\text{C}_4\text{H}_4\text{S H}]^+$) катионы болып табылады, оның түзілуіне орынбасар сутегінің екі мәртелік миграциясы әсер етеді. 2-орынбасқан тиофендердің орынбасарлары ретінде ($-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$) электрон-акцепторлары болған жағдайда, масс-спектрлерде m/z 83 (II, IV, V, VII, IX) тиофенил иондарының біршама шынды-сызықтары болды. Сонымен, масс-спектрлерде m/z 45 тиоформиль иондарының шынды-сызықтарының болуы деректі, демек, тиофенилдің C2 және C5 атомдарының біреуінің сутек атомымен байланысқанын көрсетеді.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 26 – 33

CATALYTIC AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING CATALYSTS IN THE NATURAL GAS CONVERSION

B. Tuktin, L. B. Shapovalova, R. I. Egizbaeva

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

E-mail: ioce.kz@gmail.com

Keywords: natural gas, the catalyst, ruthenium, copper, zinc.

Abstract It was investigated the physico-chemical and catalytic properties of the copper-containing catalysts ($\text{Cu}-\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}-\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}-\text{Ru}-\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) of the interaction of the natural gas and carbon dioxide and its non-oxidative conversion of natural gas. It was established that the most active of these catalysts exhibit during the reaction of carbon dioxide and natural gas. The products of the reaction $\text{CO}_2 + \text{natural gas}$ $\text{Cu}-\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}-\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}-\text{Ru}-\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts found $\text{C}_1 - \text{C}_4+$ - oxygenates.

It was shown that the dispersion, structure and the state of the components of the active centers define activity catalyst systems and a process direction by reacting carbon dioxide and natural gas. It is shown that an increase in dispersion of the surface of the particles is accompanied by a change in the energy state of the active sites of the catalyst and the adsorption capacity with respect of CO_2 and natural gas. High dispersion increases the activity of the catalyst during the reaction of CO_2 with the natural gas and increases the yield of C_{5+} - oxygenate.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова, Р. И. Егизбаева

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

Ключевые слова: природный газ, катализатор, рутений, медь, цинк.

Аннотация. Исследованы каталитические и физико-химические свойства медьсодержащих катализаторов ($\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$) процесса взаимодействия природного газа с диоксидом углерода и его неокислительной конверсии. Установлено, что наибольшую активность эти катализаторы проявляют в процессе взаимодействия диоксида углерода и природного газа. В продуктах реакции CO_2 +ПГ на $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах обнаружены C_1 - C_{4+} -оксигенаты.

Дисперсность, структура и состояние компонентов активных центров каталитической системы оказывают существенное влияние на направление процесса при взаимодействии диоксида углерода и природного газа. Показано, что увеличение дисперсности поверхностных частиц сопровождается изменением энергетического состояния активных центров катализатора и их адсорбционной способности по отношению CO_2 и метану. Высокая дисперсность увеличивает активность катализатора в процессе взаимодействия CO_2 с природным газом и приводит к увеличению выхода C_{5+} -кислородсодержащих соединений.

Природный газ, основным компонентом которого является метан, в настоящее время в основном используется для домашнего и промышленного отопления, а также для выработки электроэнергии. Во многих отношениях, природный газ является идеальным топливом для этих целей из-за своей доступности в большинстве населенных пунктов и тем, что среди углеводородов, он выделяет наибольшее количество тепла при сгорании относительно образующегося CO_2 . Однако его потенциал для производства кислородсодержащих соединений, ароматических углеводородов или жидких углеводородных топлив практически не реализован. Ряд направлений его использования в настоящее время изучается как в области фундаментальной науки, так и инженерной технологии. Они включают в себя: (а) взаимодействие диоксида углерода и метана с образованием кислородсодержащих соединений или монооксида углерода и водорода с последующим синтезом Фишера-Тропша, (б) прямое окисление метана до метанола и формальдегида, (в) окислительное сочетание метана с получением этилена, и (г) прямой конверсии в ароматические и водорода в отсутствие кислорода [1-6].

Известно, что медь- и цинксодержащие катализаторы используют в процессах неокислительной конверсии метана, природного газа в ароматические соединения [7-10]. В данной работе представлены результаты исследования каталитических и физико-химических свойств медьсодержащих катализаторов ($\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$) процессах неокислительной и окислительной конверсии природного газа.

Экспериментальная часть

Катализаторы $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ готовили методом пропитки носителя из водных растворов солей рутения, цинка и меди с последующей обработкой в токе водорода при 773К в течение 3ч.

Исследование процесса взаимодействия природного газа с диоксидом углерода на $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах проводили в установке проточного типа при варьировании температуры реакции ($t_{\text{оп}}$) в интервале 200-600 °С. Соотношение CO_2 : природный газ = 1:1, скорость подачи рабочей смеси = 100-150 ч⁻¹, давление = 0,1 МПа. Процесс неокислительной конверсии природного газа осуществляли в установке проточного типа при варьировании температуры в пределах 600 – 800°С и $P = 0,1$ МПа, скорость подачи рабочей смеси = 100-150ч⁻¹ соотношение природный газ : аргон = 1 : 1.

Состав природного газа: метан - 88,4%, этан - 8,5%, пропан + пропилен - 2,6%, изобутан + бутан – остальное.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка 350-0,5 см, заполненная полисорбом –1 с нанесенным 15% ПЭГ-20 000, и хроматографе «Газохром» (колонки, заполненные молекулярными ситами).

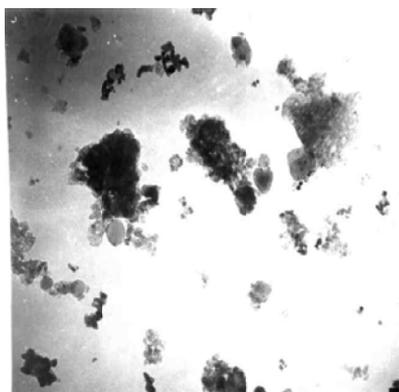
Структура и состояние активных центров би- и триметаллических медьсодержащих катализаторов исследованы с помощью комплекса физико-химических методов: ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и дифракции электронов [11-13].

Результаты и обсуждение

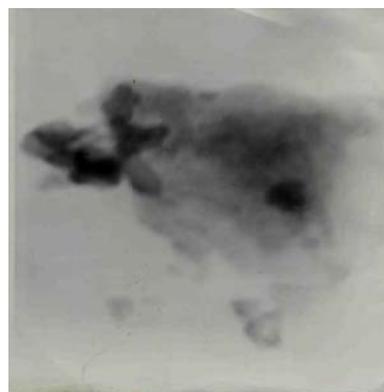
Элементы побочной подгруппы 1-ой группы, к которым относится медь, существенно отличаются по своим свойствам от щелочных металлов и в большой степени напоминают переходные металлы, предшествующие элементам подгруппы меди. Медь с металлами переходного ряда сближают способность проявлять переменную валентность (Cu^{1+} и Cu^{2+}), легкость восстановления, довольно высокая устойчивость кристаллической решетки, склонность к комплексообразованию. Для каталитических свойств меди наиболее характерны окислительно-восстановительные реакции.

Как следует из результатов электронно-микроскопических исследований структура и состояние активных центров $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ - катализаторов существенно отличается.

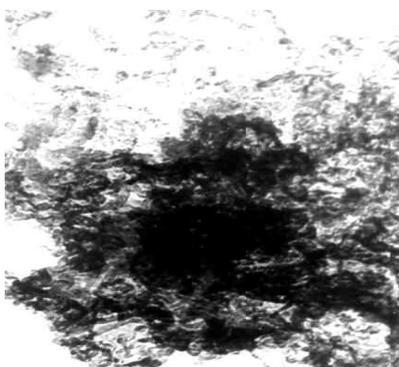
Анализ данных электронно-микроскопических и дифракционных исследований позволил установить, что размер частиц на поверхности $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ биметаллического катализатора колеблется от 4,0 до 8,0 нм (рисунок, а). Рутений находится в основном в виде Ru^0 , а медь – Cu^0 и CuO . Некоторая часть мелкодисперсного рутения объединяется в своеобразные структуры, имеющие вид цепочек. Кроме того, обнаружены тонкие слоистые структуры.



а – $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$



б – $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$



в – $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$



г – $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$

Электронно-микроскопические снимки $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{Cu-Zn / Al}_2\text{O}_3$ (б) и $\text{Cu-Ru-Zn / Al}_2\text{O}_3$ (в, г)- катализаторов. Увеличение 120 000

Их появление связано с образованием кластеров-ассоциатов Ru-Cu, в которых медь, обладающая меньшей поверхностной энергией, сегрегирует на рутении. Подобные кластеры обнаружены на поверхности Cu-Ru /носитель-катализаторов [14-21]. Показано, что частицы в Cu-Ru/Al₂O₃-катализаторе состоят из центрального ядра атомов рутения, на поверхности которых располагается медь.

Полученные результаты хорошо согласуются с проведенными ранее нами исследованиями Cu-Ru/Al₂O₃-катализаторов с помощью метода РФЭС [21]. Согласно данным РФЭ-спектроскопии в невосстановленных исходных образцах Cu-Ru/Al₂O₃ рутений находится в окисленном состоянии. Энергия связи Ru 3p_{3/2}-электронов составляет 464,5 эВ. В РФЭ-спектре Cu 2p_{3/2}-электронов наблюдается широкая полоса при 932,8 и 934,0 эВ, что характерно для Cu¹⁺ и Cu²⁺-состояний металла.

После восстановления водородом при 773К с последующей пассивацией на воздухе химическое состояние катализатора изменяется: энергия связи Ru 3p_{3/2}-электронов снижается от 464,5 до 462,2 эВ (Ru⁰). Энергия связи Cu 2p_{3/2} также смещается в сторону более низких значений (932,2 эВ) вследствие электронного взаимодействия меди с атомами рутения с образованием кластеров-ассоциатов, в которых медь находится в виде Cu¹⁺.

Подобно Cu-Ru /Al₂O₃ структура поверхности Cu-Zn /Al₂O₃ – катализатора достаточно однородна (рисунок, б). Для Cu-Zn /Al₂O₃ характерно преобладание высокодисперсных равномерно распределенных рентгеноаморфных образований с d < 1,0-1,5 нм, не дающих четкой дифракционной картины. Подобные структуры указывают на образование высокодисперсных кластеров-ассоциатов, в состав которых входят металлы-компоненты активной фазы в различном валентном состоянии как восстановленном, так и окисленном. Кроме того обнаружены агрегаты с d ≈ 10,0 нм, состоящие из более высокодисперсных частиц (d < 0,5 нм) одновалентной меди в смеси с ZnO.

Исследования позволили установить, что на поверхности Cu-Ru-Zn /Al₂O₃-катализатора имеется несколько типов структур, существенно отличающихся как по размеру, так и по химическому состоянию компонентов от биметаллических Cu-Ru и Cu-Zn – образцов (рисунок 1 в, г).

Так, на поверхности Cu-Ru-Zn /Al₂O₃ преобладают мелкодисперсные частицы Cu⁰ с D ≈ 3,0 нм (рисунок, в), имеются единичные скопления Cu⁰ с D ≈ 7,0 – 20,0 нм и небольшие (D ≈ 5,0 нм) структуры, образованные CuZn и AlCu₃. Кроме того, обнаружены единичные скопления полупрозрачных и плотных частиц с D ≈ от 20,0- 40,0 до ≥ 100,0 нм, в состав которых входят Ru⁰ и Cu₂O (рисунок, г).

Свойства Cu-Ru/Al₂O₃-катализатора были исследованы нами с применением методов ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах молекулы-зонда оксида углерода, хемосорбированного на Cu-Ru /Al₂O₃, восстановленного при 773К, отмытого от ионов хлора и запассивированного при комнатной температуре, присутствуют полосы поглощения у 1970, 1990, 2070, 2140 см⁻¹, соответствующие мостиковой и линейной структурам CO_{адс}, связанным с M⁰ и Mⁿ⁺-центрами. После повторной обработки катализатора водородом в ячейке при 373К в течение часа полосы CO_{адс} сливаются в широкую полосу с максимумом в области 2000-2200 см⁻¹. При увеличении температуры восстановления эта полоса несколько сужается и максимум смещается до 2040 см⁻¹ (473К) и 2050 см⁻¹ (573-673К). Дальнейшее повышение температуры восстановления катализатора на положение полос поглощения не влияет.

В ИК-спектрах оксида углерода, хемосорбированного на поверхности Cu-Zn /Al₂O₃ имеются п.п. 2160 и 2105 см⁻¹, относящиеся к CO, линейно адсорбированному на Mⁿ⁺-центрах. Наряду с п.п. 2160 и 2105 см⁻¹, проявляется п.п. 2000 см⁻¹, характерная для линейных форм CO_{адс} на M⁰-центрах.

Катализаторы Cu-Ru/Al₂O₃, Cu-Zn/Al₂O₃ и Cu-Ru-Zn/Al₂O₃ были испытаны нами в процессах неокислительной и окислительной конверсии природного газа с целью получения ароматических соединений.

Установлено, что в условиях неокислительной конверсии природного газа (ПГ) катализаторы Cu-Ru/Al₂O₃, Cu-Zn/Al₂O₃ и Cu-Ru-Zn/Al₂O₃ мало активны: в течение 10 часов работы степень конверсии ПГ не превышает 3-5%, образуются следовые количества бензола. Имеет место сильное зауглероживание катализатора.

Иная картина наблюдается в условиях окислительной конверсии. В качестве окислителя был выбран диоксид углерода. Из данных, представленных в таблице 1, видно, что степень превращения диоксида углерода при его взаимодействии с природным газом на Cu-Ru/Al₂O₃ катализаторе при температуре 250°C равна 37,5%. Рост температуры до 450°C приводит к увеличению степени конверсии CO₂ до 48,0%. Дальнейшее повышение температуры сопровождается снижением его конверсии до 39,1% при t = 500°C. Необходимо отметить, в интервале 250- 500°C конверсия природного газа также меняется экстремально: сначала растет от 38,7% при 250°C, достигая максимального значения 41,3% при 350°C. При 500°C конверсия природного газа – 25,1%.

Таблица 1 – Взаимодействие CO₂ + природный газ на Cu-Ru/Al₂O₃–катализаторе

Температура, °C	Конверсия, %		Продукты реакции, %				
	CO ₂	ПГ	Формальдегид	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	ΣC ₄₊ -оксигенаты
250	37,5	38,7	9,0	43,0	сл	11,5	36,5
300	42,0	40,6	10,9	42,6	сл	7,1	39,4
350	44,3	41,3	11,2	39,6	сл	7,0	42,2
400	47,2	33,5	12,1	34,2	сл	6,2	47,5
450	48,0	31,1	13,1	32,1	сл	13,3	41,5
500	39,1	25,1	14,5	30,6	сл	29,6	27,8

При взаимодействии диоксида углерода с природным газом на катализаторе Cu-Ru/Al₂O₃ - образуются формальдегид, метанол, муравьиная кислота и ΣC₄₊ - ΣC₅-оксигенаты (таблица 1).

Выявлена сложная зависимость качественного и количественного состава образующихся соединений от температуры проведения процесса взаимодействия диоксида углерода с природным газом на Cu-Ru /Al₂O₃ катализаторе. При t = 250°C продуктах реакции преобладают метанол (43,0%) и C₄₊ -оксигенаты (34,8%). В катализате также имеются формальдегид (9,0%), муравьиная кислота (11,5%) и C₅₊ -оксигенаты (1,7%).

С ростом температуры интервале 250-500 °C наблюдается снижение выхода метилового спирта до 30,6%. Количество формальдегида в этих условиях монотонно возрастает и при t = 500 °C достигает 14,5%. Концентрация муравьиной кислоты в катализате при варьировании температуры от 250 до 500 °C меняется экстремально: сначала снижается от 11,5 (250 °C) до 6,2% (400 °C), но при 500 °C резко возрастает до 29,6 %. Содержание C₄₊ - оксигенатов в этих условиях меняется антибатно: растет от 36,5 (250 °C) до 47,5 (400°C) %, а при изменении температуры до 500 °C падает до 27,8% (таблица 1).

Следует отметить, что кроме того при взаимодействии диоксида углерода с природным газом на Cu-Ru /Al₂O₃ катализаторе при 250-500 °C образуются следовые количества (≤ 1,0%) уксусноэтилового эфира, углеводородов C₂₊, CO, водорода, воды.

Замена рутения на цинк в составе биметаллического медьсодержащего катализатора приводит к существенным изменениям процесса взаимодействия диоксида углерода с природным газом (таблица 2).

Таблица 2 – Взаимодействие CO₂ +природный газ на Cu-Zn/Al₂O₃ –катализаторе при атмосферном давлении

Температура, °C	Конверсия, %		Продукты реакции, %				
	CO ₂	ПГ	ДМЭ	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	ΣC ₄₊
250	99,0	52,3	5,1	18,2	10,4	6,4	69,8
300	54,6	79,6	4,0	13,6	8,8	4,0	59,4
350	50,1	75,6	4,8	13,5	8,8	2,1	71,9
400	45,5	70,0	4,8	13,1	0,8	2,2	84,5
450	54,5	72,9	сл.	10,1	сл.	сл.	89,9
500	90,0	99,0	сл.	сл.	сл.	сл.	99,8

Степень конверсии CO_2 и ПГ при 250°C на $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ составляет 99,0 и 52,3% соответственно (таблица 2). Для ПГ характерен рост конверсии с повышением температуры процесса. При варьировании температуры в интервале $250-500^\circ\text{C}$ конверсия ПГ меняется от 52,3 до 99,0%. Конверсия диоксида углерода при изменении температуры от 250°C до 400°C снижается от 99,0 до 45,5%, но при дальнейшем росте температуры до 500°C повышается до 90,0%.

В продуктах реакции CO_2 + ПГ на $\text{Cu-Zn /Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе присутствуют ДМЭ, метанол, уксусноэтиловый эфир, метиловый спирт, C_{4+} - и C_{5+} -оксигенаты. Анализ результатов, приведенных в таблице 2, показывает, что максимальное количество ΣC_1 - C_2 – оксигенатов и уксусно-этилового эфира образуется при $250-300^\circ\text{C}$ – 29,7 и 10,4% соответственно. Причем при варьировании температуры от 250 до 400°C их выход уменьшается: до 20,1 и 0,8% соответственно. При 500°C ДМЭ, метанол, уксусноэтиловый эфир и метиловый спирт не обнаружены. В этих условиях содержание ΣC_{4+} и C_{5+} - оксигенатов в катализаторе растет от 69,8 до 81,1% и от следовых количеств до 18,9% соответственно.

При взаимодействии CO_2 и природного газа на триметаллическом $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе в интервале $300-600^\circ\text{C}$ конверсия природного газа изменяется от 58,3 до 15,7%. Конверсия диоксида углерода при растет от 31,2 (300°C) до 44,3% (500°C), понижаясь при 600°C до 35,5% (таблица 3).

Таблица 3 – Взаимодействие CO_2 + природный газ на $\text{Cu- Ru- Zn/Al}_2\text{O}_3$ – катализаторе

Температура, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Продукты реакции, %				
	CO_2	CH_4	ДМЭ	Метанол	Уксусно-этиловый эфир	Муравьиная кислота	ΣC_{4+}
300	31,2	58,3	10,5	36,7	сл	45,9	3,4
350	32,4	41,3	14,1	34,0	сл	45,2	6,4
400	33,5	27,7	18,5	32,5	сл	40,0	9,0
450	35,5	28,1	19,4	32,2	сл	36,4	12,0
500	44,3	24,0	17,9	31,5	сл	34,5	16,1
550	40,9	20,1	16,5	32,3	сл	31,5	19,7
600	35,5	15,7	14,9	27,9	сл	28,0	29,2

В продуктах реакции CO_2 +ПГ на $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе обнаружены ДМЭ, метанол, муравьиная кислота и C_{4+} - оксигенаты. В следовых количествах, как и на $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$, присутствуют уксусноэтиловый эфир, углеводороды C_{2+} , CO , водород и вода (таблица 3). При варьировании температуры от 300 до 600°C содержание метанола и муравьиной кислоты в катализаторе меняется от 36,7 до 27,9% и от 45,9 до 28,0% соответственно, тогда как выход C_{4+} - оксигенатов растёт от 3,4% до 29,2 %.

Выход ДМЭ в этих условиях меняется экстремально: при 300°C равен 10,5%, при переходе к более высоким температурам его выход растёт до 19,4% (450°C), но уменьшается до 14,9% при 600°C (таблица 3).

Наблюдаемые изменения направления реакции связаны с различием дисперсности и структуры активных центров, формирующихся на поверхности Al_2O_3 , используемого в качестве носителя.

Сравнение результатов, полученных при изучении взаимодействия диоксида углерода с природным газом на $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cu-Ru/Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах, показывает, что в равных условиях (например: $T = 450^\circ\text{C}$, CO_2 : метан = 1:1; $V = 100 \text{ ч}^{-1}$; $P = 0,1 \text{ МПа}$) наибольшей активностью обладает биметаллический $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, имеющий наименьший размер частиц активной фазы. Степень конверсии исходных соединений растёт в следующем ряду:

Диоксид углерода

$\text{Cu-Ru-Zn/Al}_2\text{O}_3$ (35,5%) < $\text{Cu -Ru/Al}_2\text{O}_3$ (48,0%) < $\text{Cu-Zn/Al}_2\text{O}_3$ (54,5%)

Природный газ

$\text{Cu-Ru- Zn/Al}_2\text{O}_3$ (28,1%)< $\text{Cu-Ru / Al}_2\text{O}_3$ (31,1%) < $\text{Cu- Zn / Al}_2\text{O}_3$ (72,9%)

Согласно [3], активность катализаторов синтеза метанола связана с состояниями M^0 на поверхности катализатора. На поверхности Cu-Zn/ Al_2O_3 катализатора преобладают рентгено-аморфные структуры, в которых наиболее легко осуществляются окислительно-восстановительные переходы $M^{n+} \rightarrow M^0$ под воздействием компонентов реакционной смеси [11].

Симбатно активности меняется выход C_{4+} -оксигенатов:

Cu- Ru- Zn / Al_2O_3 (12,0%) < Cu -Ru / Al_2O_3 (41,5 %) < Cu-Zn / Al_2O_3 (89,9%)

Количество образующихся метанола и муравьиной кислоты меняется в противоположной последовательности.

Метанол

Cu-Zn/ Al_2O_3 (10,1%) < Cu-Ru / Al_2O_3 (32,1%) \approx Cu-Ru-Zn/ Al_2O_3 (32,2%)

Муравьиная кислота

Cu-Zn/ Al_2O_3 (сл) \ll Cu-Ru/ Al_2O_3 (13,3%) < Cu- Ru- Zn/ Al_2O_3 (36,4%)

Изменение дисперсности сопровождается изменением энергетического состояния активных центров катализатора и их адсорбционной способности по отношению к CO_2 и метану, повышает активность катализатора в процессе взаимодействия CO_2 с природным газом и приводит к увеличению выхода C_{5+} -кислородсодержащих соединений за счет усиления процессов диспропорционирования и вторичных реакций при взаимодействии поверхностно-адсорбированных фрагментов, образующихся при превращении углеводородов природного газа и диоксида углерода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 63. – P. 165–174.
- [2] Skutil J, Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology*. – 2006. – Vol. 87. – P. 511–521.
- [3] Choudhary T.V., Aksoylu E., and Goodman D.W. Nonoxidative Activation of Methane // *Catalysis reviews*. – 2003. – Vol. 45, N 1. – P. 151–203.
- [4] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang Rosynek M.P., Jack H. Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – Vol. 36, N 2. – P. 55–62.
- [5] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // *Catal. Lett.* – 1999. – Vol. 57. – P. 95–102.
- [6] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. Methane conversion into aromatic hydrocarbons over Ag-Mo/ZSM-5 catalysts // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 2011. – Vol. 52, N 3. – P. 427–433.
- [7] Angorro D.D., Amin N.A.S. Methane to liquid fuels over metal loaded HZSM catalyst // *J. Sustainable energy@environment*. – 2011. – N 2. – P. 57–59.
- [8] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites - II. Catalyst characterization by x-ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* – 1998. – Vol. 175. – P. 347–351.
- [9] Pashkov V.V., Chesak S.V., Belyi A.S. Simultaneous transformation of methane and the higher alkanes in conditions of cracking reaction // 3-d Russia-China Seminar on Catalysis. Russia. – Novosibirsk, 2003. – Abstracts part 1. – P. 86–87.
- [10] Восмери́кова Л.Н., Барба́шин Я.Е., Восмери́ков А.В. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 430–435.
- [11] Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Методика и применение. – М.: Наука, 1960. – 290 с.
- [12] Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Влияние состояния центров адсорбции на частоту валентного колебания адсорбированного оксида углерода // *Кинетика и катализ*. – 1980. – Т. 21, № 6. – С. 1523–1529.
- [13]. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Наука СО РАН, 1992. – 253 с.
- [14] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. Application of EXAFS in catalysts. Structure of bimetallic cluster catalysts // *Catal. Rev.* – 1984. – Vol. 26, № 1. – P. 81–140.
- [15] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. Structure of bimetallic cluster. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of Ru-Cu clusters // *J. Chem. Phys.* – 1980. – Vol. 72, N 9. – P. 4832–4844.
- [16] Crisafulli C., Maggiore R., Scire S., Galvagno S., Milone C. Bimetallic Ru-Cu/SiO₂ catalysts: effect of total surface area on the catalytic properties // *J. Mol. Catal.* – 1993. – Vol. 83. – P. 237–250.
- [17] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. Interaction between CO₂ and propylene on Ru-Co/Al₂O₃-catalysts of cluster type // *Pros. 4 Intern. Confer. on CO₂ Utilis.* – Kyoto, Japan, 1997. – P. 0-07.
- [18] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. Interaction between CO₂ and propylene on Ru-Co/Al₂O₃-catalysts of cluster type // *In book: Advances in chemical conversions for mitigating carbon dioxide.* – Elsevier Science B.V., 1998. – P. 171–175.
- [19] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Efremenko I.G., Gabdrakipov A.V. Bimetallic catalysts in reaction of synthesis gas transformation // *Pros. 8 Sympos. Heterogen. Catal.* – Varna, Bulgaria, 1996. – P. 177–182.

[20] Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D. The bimetallic Ru-containing Catalysts of Fischer-Tropsch synthesis // *Petroleum Chemistry*. – 2004. – N 5. – P. 290-299.

[21] Алтынников А.А., Ануфриенко В.Ф., Розовский А.Я., Лин Г.И., Лунина Е.В., Садыков В.А. Обнаружение кластеров ионов меди в оксидных Cu-Zn-Al-катализаторах синтеза метанола по данным ЭПР // *Кинетика и катализ*. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 129-133.

REFERENCES

- [1] Lunsford J. H. *Catalysis Today* **2000**, 63, 165–174 (in Eng).
[2] Skutil J, Taniowski M. *Fuel Processing Technology* **2006**, 87, 511–521 (in Eng).
[3] Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. *Catalysis reviews* . **2003**, 45, 1, 151–203, (in Eng).
[4] Weckhuysen B.V., Dingjun Wang Rosynek M.P., Jack H. Lunsford J.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2, 55-62. (in Eng).
[5] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *Catal. Lett.* **1999**, 57, 95–102. (in Eng).
[6] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. *Reaction kinetics and catalysis letters*. **2011**, 52, 3, 427-433. (in Eng).
[7] Angorro D.D., Amin N.A.S. *J.Sustainable energy@environment*. **2011**, 2, 57-59. (in Eng).
[8] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. *J. Catal.* **1998**, 175, 347–351 (in Eng).
[9] Pashkov V.V., Chesak S.V., Belyi A.S. 3-d Russia-China Seminar on Catalysis. Russia. Novosibirsk. **2003**, Abstracts part 1, 86-87 (in Eng).
[10] Vosmerikova L.N., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. *Neftekhimiya*. **2014**, 54, 6, 430-435. (in Russ).
[11] Lukyanovich V.M. Electron microscopy in the physico-chemical studies. Technique and application. *M.: Nauka*, **1960**, 290 p. (in Russ).
[12] Lokhov U.A., Davydov A.A. *Kinetika i cataliz.* **1980**, 21, 6, 1523-1529. (in Russ).
[13] Paukshtis E.A. Infrared spectroscopy in heterogeneous acid-base catalysis.: *Nauka CO RAN*, **1992**, 253p. (in Russ).
[14] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. *Catal. Rev.* **1984**, 26, 1, 81-140. (in Eng).
[15] Sinfelt J.H., Via G.H., Lytle F.W. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 9, 4832-4844. (in Eng).
[16] Crisafulli C., Maggiore R., Scire S., Galvagno S., Milone C. *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 237-250/ (in Eng).
[17] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. *Pros. 4 Intern. Confer. on CO2 Utilis.* Kyoto, Japan. **1997**, 0-07. (in Eng).
[18] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Shlygina I.A. In book: Advances in chemical conversions for mitigating carbon dioxide. *Elsevier Science B.V.*, **1998**, 171-175. (in Eng).
[19] Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B., Efremenko I.G., Gabdrakipov A.V. *Pros. 8 Sympos. Heterogen. Catal.* Varna, Bulgaria. **1996**, 177-182. (in Eng).
[20] Shapovalova L.B., Zakumbaeva G.D. *Petroleum Chemistry*, **2004**, 5, 290-299. (in Eng).
[21] Altynnikov A.A., Anufrienko V.F., Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Lunina E.V., Sadykov V.A. *Kinetika i cataliz.* **1999**, 40, 1, 129-133. (in Russ).

ТАБИҒИ ГАЗДЫ ӨНДЕУ ПРОЦЕСТЕРІНДЕ МЫС ҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова, Р. И. Егізбаева

Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрхимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: табиғи газ, катализатор, рутений, мыс, мырыш.

Аннотация. Табиғи газдың көмірсутектің екі оксидімен әрекеттесу және оны тотықтырмай конверсиялау процесінде мыс құрамды катализаторлардың (Cu-Ru-/Al₂O₃, Cu-Zn-/Al₂O₃ және Cu-Ru-Zn /Al₂O₃) каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Табиғи газ бен көмірсутектің екі оксидінің өзара әрекеттесу процесінде осы катализаторлар жоғары активтілік көрсететіндігі анықталды. Табиғи газ бен көмірсутектің екі оксидінің өзара әрекеттесу процесінің бағытына каталитикалық жүйенің компоненттердің дисперстілігі, құрылымы және күйі айтарлықтай әсер етеді.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 34 – 39

ISOVALERIC ACID ESTERIFICATION WITH *l*-MENTHOL IN THE MICROWAVE IRRADIATION CONDITIONS

A. Maratkyzy¹, N. O. Appazov², G. Zh. Zhaksylykova¹, G. M. Abyzbekova², Kh. A. Suerbaev¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²The Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Kazakhstan

Keywords: *l*-menthol, esterification, *l*-menthylisovalerate, *p*-toluensulfonic acid, MV- irradiation.

Abstract. Microwave chemistry include chemical transformations with participation solid dielectrics and liquids, connected with using of energy of microwave field. Using of microwave irradiation in chemical synthesis connect with its ability hasten many chemical reactions. Wide possibility of using MW-irradiation in chemistry provoke big interest to investigation and applied using microwave irradiation. In this work the possibility of using of the microwave irradiation for synthesis of *l*-menthylisovalerate (main active ingredient of the drug Validolum) by isovaleric acid esterification with *l*-menthol in the presence of *p*-toluensulfonic acid and conc. sulfuric acid has been showed. Optimal conditions of the process – power of MV-irradiation 900 Wt, duration 15 minute, mole ratio initial reagents and catalyst [isovaleric acid]:[*l*-menthol]:[catalyst] = 1:1,1:1,5·10⁻²-2,63·10⁻². Under the found optimal parameters of isovaleric acid esterification with *l*-menthol in the presence of Bronsted acids (*p*-toluensulfonic acid, conc. sulfuric acid) in MV-irradiation conditions yields of the target product (*l*-menthylisovalerate) reach 55,0 and 51,8% respectively.

УДК 547.326:542.913

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ *l*-МЕНТОЛОМ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

A. Мараткызы¹, Н. О. Аппазов², Г. Ж. Жаксылыкова¹, Г. М. Абызбекова², Х. А. Суербаев¹

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

²Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

Ключевые слова: *l*-ментол, этерификация, *l*-ментилизовалерат, *p*-толуолсульфокислота, МВ-излучение.

Аннотация. Микроволновая химия включает химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового поля (сверхвысокочастотного поля). Применение микроволнового облучения (МВ-излучения) в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-излучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия. В работе показана возможность применения микроволнового излучения для синтеза *l*-ментилизовалерата (главный действующий компонент лекарственного средства «Валидол») реакцией этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом в присутствии в качестве катализатора *p*-толуолсульфокислота (ПТСК) и конц. серной кислоты. Определены оптимальные параметры проведения процесса: мощность МВ-излучения 900 Вт, продолжительность 15 мин, мольное соотношение исходных реагентов и катализатора [изовалериановая кислота]:[*l*-ментол]:[катализатор] = 1:1,1:1,5·10⁻²-2,63·10⁻². При найденных оптимальных условиях проведения реакции этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом в условиях микроволнового облучения в присутствии *p*-толуолсульфокислота и конц. серной кислоты выходы целевого продукта (*l*-ментилизовалерат) достигают 55,0 и 51,8%, соответственно. Строение полученного продукта (*l*-ментилизовалерат) доказано данными ИК- и ЯМР¹H спектроскопии.

Введение. Микроволновая химия возникла на стыке физики и химии сравнительно недавно [1]. Она включает химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового поля (сверхвысокочастотного поля). Применение микроволнового облучения (МВ-излучения) в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. При воздействии на образец МВ-излучения нагревание обусловлено взаимодействием МВ-излучения, во многих случаях обладающего достаточно хорошей проникающей способностью, с молекулами (ионами) по всему объему облучаемого материала [1-9]. В результате нагревание происходит сразу по всему объему облучаемого образца. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-излучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия.

В настоящей работе исследована возможность применения МВ-излучения для синтеза *l*-ментилвалерата реакцией этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом. *l*-Ментилловый эфир изовалериановой кислоты является основным действующим компонентом широкоупотребляемого лекарственного средства «Валидол» [10-12]. Валидол относится к числу старейших в мире официально запатентованных лекарственных средств. Впервые он был произведен и запатентован в Германии в 1897 году и представлял с собой 25-30% раствора ментола в ментилловом эфире изовалериановой кислоты. Исторически сложилось так, что впервые в мире крупнотоннажное производство субстанции валидола было разработано и налажено в бывшем Советском Союзе на химико-фармацевтическом заводе им. М. В. Ломоносова (ныне ОАО «Фармак») в г. Киеве в 1937 г.

Существующее промышленное производство валидола основано на синтезе ментилвалерата реакцией этерификации изовалериановой кислоты ментолом в присутствии конц. серной кислоты в качестве катализатора [13]. Разработан новый эффективный способ получения *l*-ментилвалерата реакцией карбонилирования изобутилена монооксидом углерода и *l*-ментолом в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ [14-18].

Экспериментальная часть

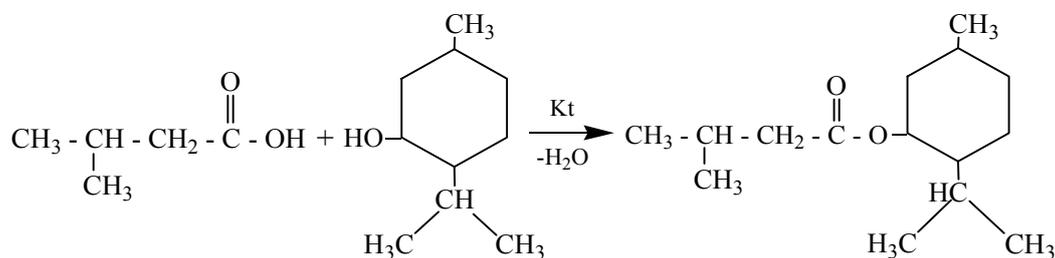
Использовали изовалериановую кислоту, *p*-толуолсульфокислоту фирмы SIGMA-ALDRICH и реактивные *l*-ментол и конц. серную кислоту без специальной очистки. Опыты проводили без применения растворителей на бытовой СВЧ-печи фирмы SAMSUNG (модель MC32F604TCT, частота 2,45 ГГц).

l-Ментилвалерат. В стеклянную емкость помещают изовалериановую кислоту, *l*-ментол и *p*-толуолсульфокислоту (ПТСК) в молярном соотношении 1:1,1:1,5·10⁻². Реакционную смесь облучают сверхвысокочастотным облучением (частота 2,45 ГГц) мощностью 900 Вт в течение 15 мин. Выход продукта определяют хроматографированием на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C (США). Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890A с масс-селективным детектором 5975C фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 300⁰С, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало 40⁰С (1 мин), подъем температуры 5⁰С в минуту, конец 250⁰С, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 44 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-FFAP, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – нитротерфталевая кислота, модифицированная полиэтиленгликолем. Время удержания *l*-ментилвалерата составляет 20,41 мин. Выход *l*-ментилвалерата при данных условиях составляет 55,0%.

Результаты и их обсуждение

Известно, что МВ-излучение может быть успешно применено для синтеза сложных эфиров реакцией этерификации соответствующих карбоновых кислот с соответствующими спиртами [1-4, 19, 20]. Показано, что наиболее оптимальными условиями синтеза циклогексизовалерата реакцией этерификации изовалериановой кислоты циклогексанолом в присутствии ПТСК в условиях микроволнового облучения являются молярное соотношение реагентов [изовалериановая кислота]:[циклогексанол] = 1:1, мощность МВ-излучения 560 Вт, продолжительность 3 мин,

соотношение катализатора (ПТСК) от общей массы реагирующих веществ 1%; при этих оптимальных условиях проведения реакций выход целевого продукта (циклогексизовалерат) составляет 57,3% [19].



Kt = ПТСК, конц. H₂SO₄

Нами показана возможность использования МВ-облучения для синтеза *l*-ментилизовалерата реакцией этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом в присутствии в качестве катализатора ПТСК и конц. H₂SO₄. На рисунках 1–4 приведены результаты опытов по нахождению оптимальных условий проведения реакции этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом в присутствии ПТСК в условиях микроволнового облучения.

Наиболее оптимальной мощностью МВ-излучения является 900 Вт, т.е. максимальное значение мощности использованного нами СВЧ-печи (рисунок 1). При мощности 100 Вт выход продукта составляет 0,3%. При дальнейшем повышении мощности с 180 Вт до 900 Вт выход продукта резко повышается с 0,7 до 33,6%.

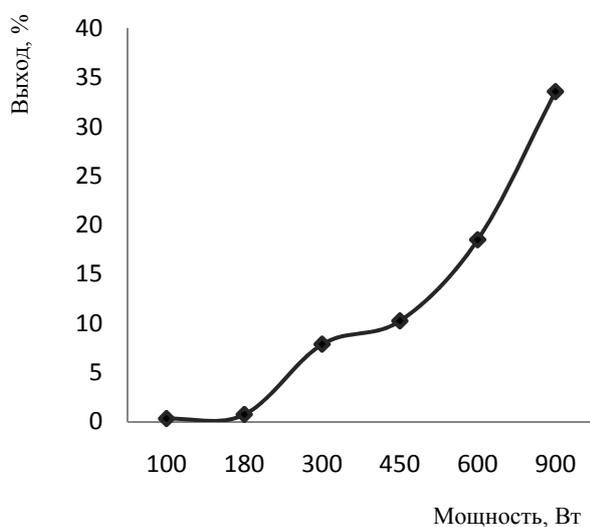


Рисунок 1 – Влияние мощности МВ-излучения на выход целевого продукта ([изовалериановая кислота]:[*l*-ментол]:[ПТСК] = 1:1:1,5·10⁻²; τ = 12 мин)

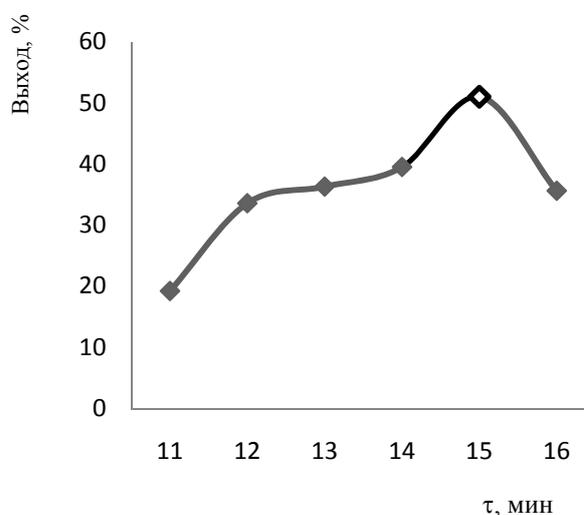


Рисунок 2 – Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта ([изовалериановая кислота] : [*l*-ментол]:[ПТСК] = 1:1:1,5·10⁻²; мощность МВ-излучения = 900 Вт)

Дальнейшие опыты проводились при мощности 900 Вт (максимальном значении мощности использованного нами СВЧ-печи). Оптимальной продолжительностью протекания реакции является 15 мин (рисунок 2). Как видно из рисунков 3 и 4 оптимальным значением мольного соотношения исходных реагентов и катализатора является [изовалериановая кислота]:[*l*-ментол]:[ПТСК] = 1:1,1:1,5·10⁻².

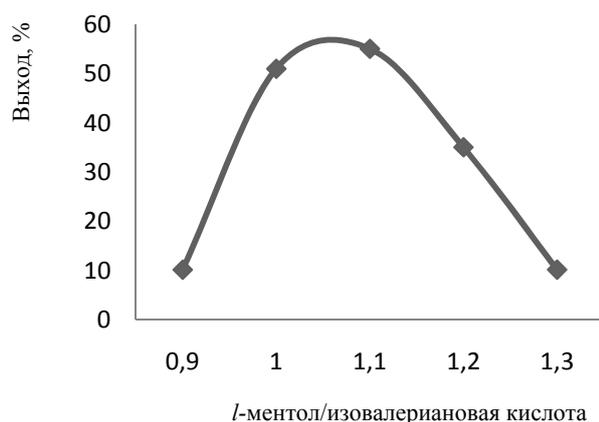


Рисунок 3 – Влияние мольного соотношения исходных реагентов (мощность МВ-излучения = 900 Вт, $\tau = 15$ мин; [ПТСК]/[изовалериановая кислота] = 0,015) на выход целевого продукта)

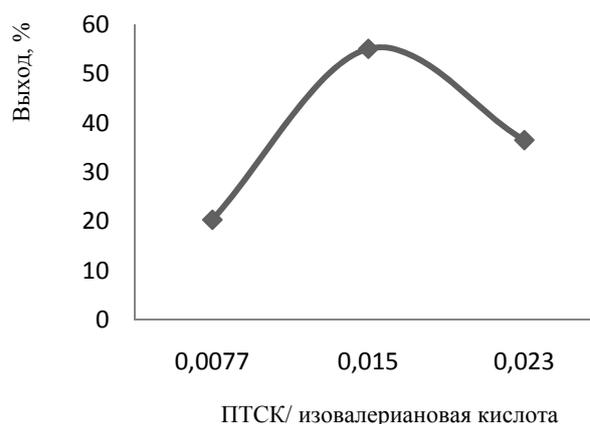


Рисунок 4 – Влияние мольного соотношения изовалериановой кислоты к катализатору на выход целевого продукта ($\tau = 15$ мин, мощность МВ-излучения = 900 Вт, [l-ментол]:[изовалериановая кислота] = 1:1,1)

В таблице приведены результаты исследований по нахождению оптимальных параметров проведения реакции этерификации изовалериановой кислоты l-ментолом в присутствии конц. H_2SO_4 в условиях МВ-облучения. Наиболее оптимальной мощностью МВ-излучения также является 900 Вт (максимальное значение мощности использованной нами СВЧ-печи) (таблица 1, опыты № 1-6). Оптимальной продолжительностью процесса является 15 мин (таблица 1, опыты № 6-8). Оптимальным мольным соотношением исходных реагентов и катализатора [изовалериановая кислота]:[l-ментол]:[серная кислота] является 1:1,1:2,63·10⁻² (таблица 1, опыты № 6, 9-14).

Этерификация изовалериановой кислоты l-ментолом в присутствии конц. серной кислоты в условиях микроволнового облучения

№ п/п	Соотношение реагентов и катализатора			Условия проведения реакции		Выход, % (масс)
	Изовалериановая кислота	l-Ментол	Конц. H_2SO_4	Мощность, Вт	Время, мин	
1	1	1	2,63·10 ⁻²	100	15	1,1
2	1	1	2,63·10 ⁻²	180	15	3,3
3	1	1	2,63·10 ⁻²	300	15	27,72
4	1	1	2,63·10 ⁻²	450	15	28,35
5	1	1	2,63·10 ⁻²	600	15	33,73
6	1	1	2,63·10 ⁻²	900	15	50,33
7	1	1	2,63·10 ⁻²	900	14	44,81
8	1	1	2,63·10 ⁻²	900	16	31,40
9	1	0,9	2,63·10 ⁻²	900	15	46,32
10	1	1,1	2,63·10 ⁻²	900	15	51,8
11	1	1,2	2,63·10 ⁻²	900	15	47,91
12	1	1,3	2,63·10 ⁻²	900	15	47,65
13	1	1,1	2,53·10 ⁻²	900	15	20,62
14	1	1,1	2,73·10 ⁻²	900	15	48,22

Строение полученного продукта (*l*-ментилизовалерат) доказано данными ИК- и ЯМР¹H спектроскопии. В ИК-спектре имеются сильная полоса поглощения при 1731 см⁻¹ (C=O сложноэфирной группы), полоса поглощения при 1050–1300 см⁻¹ («эфирные полосы») и при 2870–3543 см⁻¹ (CH-, CH₂- и CH₃- группы). Данные ЯМР¹H-спектра продукты полностью соответствует литературным данным для *l*-ментилизовалерата [6].

Заключение. Показана возможность применения микроволнового облучения для синтеза *l*-ментилизовалерата реакцией этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и конц. серной кислоты. Определены оптимальные условия проведения процесса в присутствии ПТСК: мощность МВ-излучения 900 Вт, продолжительность 15 мин. мольное соотношение исходных реагентов и катализатора [изовалериановая кислота]:[*l*-ментол]:[ПТСК] = 1:1,1:1,5·10⁻² и в присутствии конц. серной кислоты: мощность МВ-излучения 900 Вт, продолжительность 15 мин, мольное соотношение исходных реагентов и катализатора [изовалериановая кислота]:[*l*-ментол]:[конц. H₂SO₄] = 1:1,1:2,63·10⁻². При найденных оптимальных условиях проведения реакции этерификации изовалериановой кислоты *l*-ментолом в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и конц. серной кислоты в условиях микроволнового облучения выходы целового продукта (*l*-ментилизовалерат) достигают 55,0 и 51,8 %, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – № 4(1). – P. 645-661.
- [2] Nuchter M., Ondruschka D., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P. 128-141.
- [3] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis // Journal of microwave power & electromagnetic energy. – 2007. – Vol. 41, N 1. – P. 41-1-45 – 41-1-66.
- [4] Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. – 2002. – № 4(1). – P. 645-661.
- [5] Nuchter M., Orduschka D., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P. 128-141.
- [6] Архангельский Ю. С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. – Саратов: Саратов. гос. ун-т, 1983. – 140 с.
- [7] Бердоносков С. С., Бердоноскова Д.Г., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
- [8] Хрусталева Д.П. Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения: Дис. ... д.х.н. – Караганда, 2010. – 299 с.
- [9] Бердоносков С.С. Микроволновая химия // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Vol. 41, N 1. – P. 41-1-45-41-1-66.
- [10] Валидол. Государственная фармакопея СССР. – 10-у изд. – М.: Медицина, 1976. – С. 732-733.
- [11] Машковский М. Д. Лекарственные средства – Т. 1. – 10-е изд. – М.: Медицина, 1987. – С. 349-350.
- [12] Валидол. – ВФС 42. 1883-89.
- [13] Яскина Д.С., Трубников В.И., Хейфиц Л. А. Исследование состава валидола, полученного из различных вида сырья // Хим. фарм. ж. – 1974. – №4. – С. 51-54.
- [14] Патент Республики Казахстан № 273. Способ получения ментилового эфира изовалериановой кислоты / Суербаев Х.А., Эльман А.Р., Цуканов И.А., Жубанов К.А., Сливинский Е.В., Локтев С.М. // Бюлл. нац. патентного ведомства РК. – 1993. – № 3. – С. 73.
- [15] Патент Российской Федерации № 2036897. Способ получения ментилового эфира изовалериановой кислоты / Суербаев Х.А., Эльман А.Р., Цуканов И.А., Жубанов К.А., Сливинский Е.В., Локтев С.М. // Бюлл. изобретения. – 1995. – № 16. – С. 135.
- [16] Патент Республики Казахстан №757. Способ получения ментилового эфира изовалериановой кислоты / Х.А.Суербаев, И.А.Цуканов, К.А.Жубанов // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. – 1996. – №2. – С. 128.
- [17] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Жаксылыкова Г.Ж. Гидроментоксикарбонилирование изобутилена в присутствии каталитических систем на основе комплекса Pd(PPh₃)₄ // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 6. – С. 454-458.
- [18] Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж. Гидроментоксикарбонилирование изобутилена моноксидом углерода и *l*-ментолом. Лекарственное средство валидол // Хим. технология. – 2012. – № 5. – С. 297-300.
- [19] Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Синтез циклогексилового эфира изовалериановой кислоты в условиях сверхвысокочастотного облучения // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 1(45). – С. 150-155.
- [20] Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И. Синтез этилацетата в условиях сверхвысокочастотного облучения // Известия НАН РК. Серия хим. – 2014. – № 2 (404). – С. 57-62.

REFERENCES

- [1] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. *Tetrahedron*. **2001**, 4, 645-661. (in Eng.).
- [2] Nuchter M., Ondruschka D., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.* **2004**, 6, 128-141. (in Eng.).
- [3] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. *Journal of microwave power & electromagnetic energy*. **2007**, 41, 1, 45, 66 (in Eng.).
- [4] Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. *Archives of Applied Science Research*. **2002**, 4(1), 645-661. (in Eng.).
- [5] Nuchter M., Ordruchka B., Bonrath W., Gum A. *Green Chem.* **2004**, 6, 128-141. (in German.).
- [6] Arhangelskiy Yu. S., Devyatkin I.I. *Sverhvyisokochastotnyie nagrevatelnyie ustanovki dlya intensivifikatsii tehnologicheskikh protsessov*. Saratov: Saratov. Gos. Un-t, **1983**, 140 p. (in Russ.).
- [7] Berdonosov S. S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I. V. *Chem. tehnology*. **2000**, 3, 2–8. (in Russ.).
- [8] Khrustalev D.P. *Dissertation d.ch.s.* **2010**, 299 p. (in Russ.).
- [9] Berdonosov S.S. *Soros educational journal*. **2001**.41.1.41-1-45-41-1-66. (in Russ.).
- [10] Validol. M.: *Medisina*. 1976. 732-733. (in Russ.).
- [11] Mashkovsky M.D. *Lekarstvennie sredstva – T. 1. -10-e izd. – M.: Medisina*, 1987. C. 349-350. (in Russ.).
- [12] Validol. *VFS* 42. 1883-89.
- [13] Yaskina D.C., Trubnikov V.I., Heifis L.A. *Chem. farm. jour.* **1974**, 4,51-54.
- [14] Patent Respubliki Kazakhstan №273.
- [15] Patent Rossiskoi Federasy № 2036897.
- [16] Patent Respubliki Kazakhstan №757.
- [17] Kh.A. Suerbaev, E.G. Chepaikin, G.Zh. Zhaksylykova. *Petroleum Chemistry*. **2012**, 52, 6., 454-458. (in Russ.).
- [18] Kh.A. Suerbaev, K.M. Shalmagambetov, G.Zh. Zhaksylykova. *Chem. technology*. **2012**, 5, 297-300. (in Russ.).
- [19] N.O. Appazov, N.I. Akilbekov. *Chem. Journal of Kazakhstan*. **2014**, 1, 150-155. (in Russ.).
- [20] N.O. Appazov, N.I. Akilbekov. *Izvestya NAN RK. Chemical series*. **2014**, 2, 57-62. (in Russ.).

**ИЗОВАЛЕРИАН ҚЫШҚЫЛЫН *l*-МЕНТОЛМЕН МИКРОТОЛҚЫНДЫ
СӘУЛЕЛЕНУ ЖАҒДАЙЫНДА ЭТЕРИФИКАЦИЯЛАУ**

А. Маратқызы¹, Н. О. Аппазов², Г. Ж. Жақсылықова¹, Г. М. Абызбекова², Х. А. Сүйербаев¹

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

²Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда, Қазақстан

Тірек сөздер: *l*-ментол, этерификация, *l*-ментилизовалерат, *p*-толуолсульфоқышқылы, МТ-сәулелену.

Аннотация. Микротолқынды химия – микротолқынды өрістің энергиясын қолданумен сипатталатын қатты диэлектриктердің және сұйықтардың қатысуымен жүретін химиялық айналымдардан тұрады. Химиялық синтезде микротолқынды саулеленуді қолдану, оның химиялық реакцияларды он және жүз есе жылдамдатуымен, сонымен қатар сұйық және қатты үлгілерді тез әрі көлемді ысыту қасиетімен байланысты. МТ-сәулеленуді химия саласында қолдану үлкен мүмкіншіліктерге жол ашады және МТ-сәулелену эффектілерін қолдануды терең зерттеуге қызығушылық тудырады. *l*-Ментилизовалератты («Валидол» дәрілік затының негізгі әсер етуші компоненті) изовалериан қышқылының *l*-ментолмен катализатор ретінде алынған *p*-толуолсульфоқышқылының немесе конц. күкірт қышқылының қатысында синтездеу үшін микротолқынды сәулеленуді қолдануға болатындығы көрсетілген. Үрдісті жүргізудің оптималды жағдайлары анықталынды: МТ-сәулелену қуаты 900 Вт, реакцияның жүру ұзақтығы 15 мин, бастапқы реагенттер мен катализатордың мольдік қатынасы: [изовалериан қышқылы]:[*l*-ментол]:[катализатор] = 1:1,1:1,5·10⁻²-2,63·10⁻². Анықталған оптималды жағдайда Бренстед қышқылдарының (*p*-толуолсульфоқышқылы, конц. H₂SO₄) қатысында изовалериан қышқылын *l*-ментолмен микротолқынды сәулелену жағдайында этерификациялау реакциясын жүргізгенде мақсатты өнімнің (*l*-ментилизовалерат) шығымдары сәйкесінше 55,0 және 51,8 % болатындығы анықталған.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 40 – 44

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MAGNESIUM DIBORIDE IN HIGH TEMPERATURE CENTRIFUGE

S. Tolendiuly*¹, A. N. Baideldinova², R. G. Abdulkarimova², G. I. Ksandopulo²,
K. S. Martirosyan³, S. M. Fomenko², A. M. Akimkhan¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,

³University of Texas at Brownsville, 78520, Brownsville, the USA.

E-mail: *¹sanat_tolendiuly@mail.ru

Key words: synthesis, superconductor, centrifuge, combustion, pressure.

Abstract. Wide opportunities SHS and its well-known advantages open all new perspectives and new synthesis of materials with unique properties. In 2001, Japanese scientists have discovered superconductivity in magnesium diboride. High interest in magnesium diboride superconductors is due to their potential for using in cry electronic devices at liquid hydrogen. In this paper we are investigated the possibility of obtaining of composite materials based on magnesium diboride by SHS with the centrifugal acceleration in the high centrifuge. The results of the synthesis of magnesium diboride samples by SHS from powders of magnesium and boron in the high centrifuge are presented. The raw materials for the synthesis of magnesium diboride were amorphous boron B94 mark A (20 mm) and magnesium powder mark MTF-1 (250mkm). The speed of rotation in the centrifuge samples ranged from 2000 to 2500 rpm. For ignition of the system and initiating synthesis are used a mixture of metallic aluminum, copper oxide and alumina as ballast. In a result of investigations were selecting optimal conditions for the synthesis of magnesium diboride. The composition the initial mixture and the mode of SHS in the high centrifuge were determined. Established that the rate of rotation of the initiator and composition affect the synthesis mixture of magnesium diboride. X-ray diffraction analysis of the synthesized MgB₂ tablets were showed that magnesium diboride had contained till 69.2% in the final product and the main impurity phase was MgO. In addition, there were traces of inclusion MgB₄, SiO₂ and CuMg₂. Based on these results, we can conclude that SHS of magnesium diboride is possible in a high temperature centrifuge under the influence of centrifugal forces. Therefore, further investigation of the conditions of synthesis of magnesium diboride (influence of centrifugal acceleration, pressing pressure of the initial samples, solid phase method of initiating combustion) on increasing the yield of the final product is very promising.

УДК 541.128.127

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДА МАГНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЦЕНТРИФУГЕ

С. Төлөндіұлы*¹, А.Н. Байдельдинова², Р.Г. Абдулкаримова², Г.И. Ксандопуло²,
К.С. Мартиросян³, С.М. Фоменко², А.М. Акимхан¹

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

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,

³Университет Техас в Браунсвилле, 78520, Браунсвилль, США

Ключевые слова: синтез, горение, центрифуга, давление, сверхпроводник.

Аннотация. Широкие возможности СВС и его известные преимущества открывают все новые и новые перспективы синтеза материалов с уникальными свойствами. В 2001 году японскими учеными было открыто сверхпроводимость диборида магния. Высокий интерес к сверхпроводнику на основе диборида магния обус-

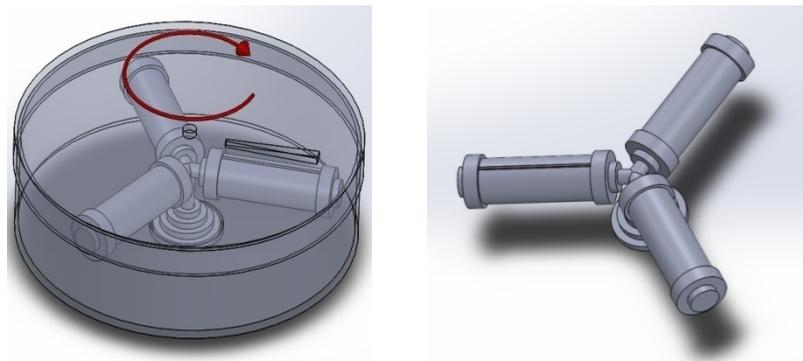
ловлен их практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода. В данной работе исследована возможность получения композиционных материалов на основе диборида магния методом СВС при воздействии центробежного ускорения в высокотемпературной центрифуге. Представлены результаты синтеза образцов диборида магния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков магния и бора в высокотемпературной центрифуге. Сырьем для синтеза диборида магния служили порошок аморфного бора В94 марки А (20 мкм) и порошок магния марки МПФ-1 (250 мкм). Скорость вращения образцов в центрифуге варьировалась от 2000 до 2500 оборотов в минуту. Для воспламенения данной системы и прохождения синтеза использовалась иницирующая смесь из металлического алюминия, оксида меди, а также оксид алюминия в качестве балласта. В результате исследований подобраны оптимальные условия синтеза диборида магния. Определен состав исходной смеси и режим проведения СВС в высокотемпературной центрифуге. Установлено, что скорость вращения и состав иницирующей смеси влияют на синтез диборида магния. Рентгенофазовый анализ синтезированных таблеток MgB_2 показал, что диборид магния в конечном продукте содержится в пределах 69,2%, и основной примесной фазой является MgO . Кроме того, наблюдаются следы включения MgB_4 , SiO_2 и $CuMg_2$. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что СВС диборида магния возможен в высокотемпературной центрифуге в условиях воздействия центробежных сил. В связи с этим дальнейшие исследования условий проведения синтеза диборида магния (влияния центробежных ускорений, давления прессования исходных образцов, способа иницирования твердофазного горения) на увеличение выхода конечного продукта является весьма перспективным.

Открытие в 2001 г. японскими учеными [1-10] сверхпроводимости диборида магния MgB_2 произошло спустя полвека после того, как само соединение было синтезировано. Интерес к сверхпроводящим [11-17] массивным материалам на основе MgB_2 обусловлен их высоким практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п. На сегодняшний день существует очень много способов синтеза данного материала, таких как взрывной синтез, синтез под давлением, СВД и т.д. И одним из перспективных способов синтеза диборида магния является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в той или иной модификации. Например, в научной работе [18] был продемонстрирован способ получения объемных образцов диборида магния в среде аргона методом СВС. СВС - это разновидность горения, происходящего путем перемещения волны экзотермической химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. В практическом отношении СВС, открытый в 1969 г. А. Г. Мержановым с сотрудниками [19], используется в настоящее время как метод получения различных веществ и материалов.

Методика проведения СВС заключается в приготовлении исходной смеси порошковых реагентов, формировании компактной прессовки или размещении сыпучего материала в огнеупорном реакторе с последующим поджигом - иницированием волны горения путем подачи теплового импульса. Воздействие центробежного ускорения, оказывает влияние на скорость перемещения расплава, температуру процесса и вязкость жидкой фазы, его величина наиболее сильно сказывается на формировании промежуточных и конечных продуктов синтеза, так как оно обеспечивает высокую степень вынужденной конверсии, рост температуры и скорости фронта волны горения [20]. Высокая скорость нарастания температуры в волне горения ведет к формированию неравновесной метастабильной структуры, изменению растворимости примесей и, вследствие действия этих факторов, к искажению кристаллической решетки. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового $K\alpha$ -излучения в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$. Электронно-микроскопический анализ проводили на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100CX; U-100kv.

На сегодняшний день в лаборатории проблем горения ИПГ активно проводятся эксперименты по синтезу новых материалов в режиме СВС в высокотемпературной центрифуге. С помощью данной установки можно создать следующие условия: высокую температуру реакций СВС (до 3000 К), высокую скорость вращения (до 15 тыс.об/мин). Высокотемпературная центрифуга (рисунок 1) состоит из трех основных частей: двигатель, вал с закрепленными на нем тремя реакторами, система иницирования горения в ходе вращения. В качестве реакторов используются кварцевые трубки диаметром 35 мм и длиной 130 мм, размещенные в металлических гильзах,

Рисунок 1 –
Принципиальная схема
высокотемпературной
центрифуги



закрытых с обеих сторон крышками. Для выхода газов, образующихся в процесс горения, и для поджига иницирующего состава в крышках имеются отверстия.

В настоящей работе представлены результаты синтеза образцов диборида магния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков магния и бора в высокотемпературной центрифуге. Для того чтоб, синтез проходил в данной системе использовалась иницирующая смесь из металлического алюминия, оксида меди, а также оксид алюминия в качестве балласта.

Сырьем для синтеза диборида магния служили порошок аморфного бора В94 марки А (20 мкм) и порошок магния марки МПФ-1 (250 мкм). Нестехиометрическую смесь (Mg 55.3%, В 44,7%) из исходных порошков магния и аморфного бора перемешанная на воздухе загружали и прессовали с усилием 30 т в стальной цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 30 мм, и длиной полости 150 мм. Нестехиометрическую смесь (избыток магния) готовили с целью восполнения возможных потерь магния при синтезе вследствие его высокой летучести. Атакующую смесь подобрана в следующей пропорции: (82%CuO + 18%Al) + 50% Al₂O₃.

В таблице представлены оптимально подобранные входные данные по приготовлению исходной смеси для проведения СВС в центрифуге.

Входные данные приготовленной смеси для проведения СВС

Реактор	Масса таблетки, г	Масса кварцевой трубки, г	Схема слоя	Масса слоя, г	Высота слоя, см
АВ7930-В	14	58,3	(CuO + Al) + 50% Al ₂ O ₃	10	~4,5
			Mg + В (d = 3 см)	14,7	1
			Mg + В (d = 3 см)	14,8	1
			Зерна кварцита	10	3

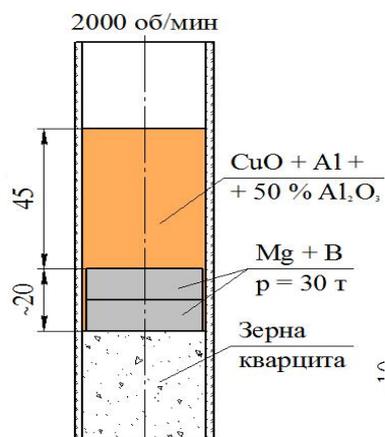


Рисунок 2 – Схема загрузки исходной смеси
в реактор высокотемпературной центрифуги



Рисунок 3 – Полученный образец после СВС
в высокотемпературной центрифуге

Полнота реакции определялась по фазовому составу продуктов синтеза. Рентгенофазовый анализ синтезированных таблеток MgB_2 показал, что диборид магния в конечном продукте содержится в пределах 69,2%, и основной примесной фазой является MgO . Кроме того, наблюдаются следы включения MgB_4 , SiO_2 и $CuMg_2$.

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что СВ - синтез диборида магния возможен в высокотемпературной центрифуге в условиях воздействия центробежных сил. В связи с этим дальнейшие исследования условий проведения синтеза диборида магния (влияния центробежных ускорений, давления прессования исходных образцов, способа иницирования твердофазного горения) на увеличение выхода конечного продукта является весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. *Nature* 410, 63 (2001).
- [2] Bastow T.J., *Solid State Commun.* Vol. 124. P. 269 (2002).
- [3] Tsuda S., Yokoya T., Kiss T. et al., *Physica C*, Vol. 312. P. 150 (2002).
- [4] Islam A.K., Islam F.N., Kabir S., *J. Phys.: Cond. Matter*, Vol. 13. P. 641 (2001).
- [5] Самсонов В.Г., Перминов В.П. Магниты. – Киев: Наукова думка, 1971. – 344 с.
- [6] Перминов В.П., Неронов В.А. Магнийтермическое внепечное получение бора из борного ангидрида // Порошковая металлургия. – 1969. – № 1. – С. 1–5.
- [7] Ивановский А.Л. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура // Успехи химии. – 2001. – 70 (9). – С. 812–829.
- [8] Мали В.И., Неронов В.А., Перминов В.П., Корчагин М.А., Тесленко Т.С. Взрывной синтез диборида магния // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 451–453.
- [9] Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. – М.: Наука, 1977. – 384 с.
- [10] Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S. et al. // *Nature*. – Vol. 352. – P. 222 (1991).
- [11] Bednorz G., Müller A., *Z. Phys.B Cond.mat.* Vol. 64. P. 189 (1986).
- [12] Putilin S. N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M., *Nature*, Vol. 362. P. 226 (1993).
- [13] Dai P., Chakoumakos B.C., Sun G.F., Wong K.W., Xin Y., and Lu D.F., *Physica C*, Vol. 243. P. 201 (1995).
- [14] Muller K.H., Narozhnyi V.N., *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 64. P. 943 (2001).
- [15] Brandt N.B., Chudinov S.M., Ponomarev Ya.G. *Modern Problems in Condensed Matter Physics*, North-Holland: Netherlands (1988).
- [16] Belash I.T., Bronnikov A.D., Zharikov O.V., Pal'nichenko A.P., *Synth. Metals*, Vol. 36, P. 283 (1990).
- [17] Luders K., *Mater. Sei. Forum*, Vol. 191, P. 119 (1995).
- [18] Przybylski K., et al., Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method, *Physica C*, 387 (2003) 148–152.
- [19] Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов / Мержанов А.Г., ИСМАН. – Черноголовка, 1999. – 512 с.
- [20] Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Omarova K.I., Ainabayev A.M. Initiating Potential of Centrifugally Accelerated Metal Particles in the Inorganic Synthesis Reactions // *Eurasian Chemical-Technological Journal*. – 2014. – № 1 (16). – P. 49-53.

REFERENCES

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. *Nature*. **2001**, 410, 63. (in Eng.)
- [2] Bastow T.J., *Solid State Commun.*, **2002**, 124, 269. (in Eng.)
- [3] Tsuda S., Yokoya T., Kiss T. et al., *Physica C*, **2002**, 312, 150. (in Eng.)
- [4] Islam A.K., Islam F.N., Kabir S., *J. Phys.: Cond. Matter*, **2001**, 13, 641. (in Eng.)
- [5] Samsonov V.G., Magnidy, *Naukova Dumka*, **1971**, 344 p. (in Russ.)
- [6] Perminov V.P. Magnesium-furnace production of boron from boric anhydride, *Powder metallurgy*, **1969**, 1, 1-5. (in Russ.)
- [7] Ivanovsky A.L., Superconducting MgB_2 and related compounds: synthesis, properties, electronic structure, *Uspehi himii*, **2001**, 70 (9), 812-829. (in Russ.)
- [8] Mali V.I. Explosive synthesis of magnesium diboride, *Chemistry for sustainable development*, **2005**, 13, 451-453. (in Russ.)
- [9] Vonsovskii S.V. Izumov I.U.A., Kurmaev E.Z. Superconductivity of transition metals and their alloys and compounds. M.: Nauka, **1977**, 384p (in Russ.)
- [10] Tanigaki K., Ebbesen T.W., Saito S. et al. *Nature*. **1991**, 352, 222. (in Eng.)
- [11] Bednorz G., Müller A., *Z. Phys.B Cond.mat.*, **1986**, 64, 189. (in Eng.)
- [12] Putilin S. N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M., *Nature*, **1993**, 362, 226. (in Eng.)
- [13] Dai P., Chakoumakos B.C., Sun G.F., Wong K.W., Xin Y., and Lu D.F., *Physica C*. **1995**, 243, 201 (in Eng.)
- [14] Muller K.H., Narozhnyi V.N., *Rep. Prog. Phys.*, **2001**, 64, 943 (in Eng.)
- [15] Brandt N.B., Chudinov S.M., Ponomarev Ya.G. *Modern Problems in Condensed Matter Physics*, North-Holland: Netherlands. **1988**. (in Eng.)
- [16] Belash I.T., Bronnikov A.D., Zharikov O.V., Pal'nichenko A.P., *Synth. Metals*. (**1990**), 36, 283. (in Eng.)
- [17] Luders K., *Mater. Sei. Forum*. (**1995**), 191, 119 (in Eng.)
- [18] Przybylski K., et al., Synthesis and properties of MgB_2 obtained by SHS method, *Physica C*, **2003**, 387, 148–152. (in Eng.)

[19] Merzhanov A.G. Combustion and synthesis of materials, *ISMAN*, Chernogolovka, 1999, 512. (in Russ.)

[20] Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Omarova K.I., Ainabayev A.M. Initiating Potential of Centrifugally Accelerated Metal Particles in the Inorganic Synthesis Reactions. *Eurasian Chemical-Technological Journal*, 2014, 1(16), 49-53. (in Eng.)

ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ЦЕНТРИФУГАДА ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРҒЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗ АРҚЫЛЫ МАГНИЙ ДИБОРИДІН АЛУ

С. Төлендіұлы*¹, А. Н. Байдельдинова², Р. Г. Абдулкаримова²,
Г. И. Ксандопуло², К. С. Мартирисян³, С. М. Фоменко², А. М. Акимхан¹

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

²Жану мәселелер институты, Алматы, Қазақстан,

³Браунсвилльдегі Техас Университеті, 78520, Браунсвилль, АҚШ

Тірек сөздер: синтез, жану, центрифуга, қысым, аса өткізгіш.

Аннотация. ӨЖС-ң қолдану мүмкіндіктері және оның белгілі артықшылықтары жаңа перспективалы бірегей қасиеттері бар материалдарды синтездеуге жол ашады. 2001 жылы жапон ғалымдары диборид магния материалында аса өткізгіштік қасиеті бар екендігін ашты. Қазіргі таңда аса өткізгіш диборид магния негізінде криоэлектронды қондырғыларды жасау және қолдану аясы жоғары қызығушылыққа ие. Берілген жұмыста ӨЖС әдісі арқылы композициондық диборид магнияны алудың. Тепкіш үдету әсері барысында ӨЖС арқылы магний диборида негізінде композициялық материалдар өндіру мүмкіндігі зерттелді. Берілген жұмыста бор және магния ұнтағын пайдалана отырып, ӨЖС арқылы диборид магния үлгілерін алудың нәтижесі көрсетілген. Диборид магния алу үшін аморфты бор В94 (20 мкм) және магний МПФ-1 (250 мкм) ұнтағы қолданылды. Центрифугада үлгілердің айналу жылдамдығы минутына 2000 және 2500 болды. Берілген жүйені тұтандыру үшін және синтез жүру үшін келесідей тұтандырғыш қоспа қолданылды: алюминий, мыс оксиді және алюминий оксиді. Зерттеу нәтижесінде, бастапқы қоспасының оңтайлы құрамы тандалды. Эксперимент жүргізу нәтижесінде жоғары центрифугада ӨЖС-ң оңтайлы режимі анықталды. Тұтандырғыш қоспаның құрамы мен центрифуганың айналу жылдамдығы магний диборидің синтезіне әсері бар екендігі табылды. Алынған диборида магнияның рентгенофазалық талдау нәтижесі келесідей болды: диборид магния 69,2 %, қалғаны MgO. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, мынадай қорытындыға келуге болады: центрге тепкіш күш жағдайында ӨЖС арқылы центрифугада диборид магния үлгілерін алуға болатындығы. Осыған орай, диборида магния материалын алу және пайдалану болашақта зор мүмкіндікке ие.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 44 – 49

COMPOSITES BASED ON TITANIUM NITRIDE PREPARED BY SHS IN CONDITION OF HIGH PRESSURE NITROGEN

A. N. Alipbaev, R. G. Abdulkarimova, Zh. Kerkembay,
S. M. Fomenko, V. E. Zarko, Z. A. Mansurov

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: amanbol-87@mail.ru

Keywords: nitrides, combustion, pressure, thermocouple, composites.

Abstract. The article was investigated the recovery processes aluminothermic solid combustion mode under a nitrogen atmosphere in the setup of high pressure to obtain nitride composites. The properties of the synthesis products were obtained at various nitrogen pressures. Nowadays titanium nitride and its composite materials are

widely used. But there are some ways to obtain these materials (burning titanium samples in special reactors in a nitrogen atmosphere at a pressure of 100 atm.). Nitrides can synthesis under conditions of high pressure nitrogen. The samples were performed on cylindrical samples with a diameter of 2 cm and a height of 4 cm, manufactured by compression of powder mixtures with the addition of silica sol. Experiments were conducted on a high-pressure setup and in order to control measuring temperature data SH-synthesis processes were used computer setting temperatures's desk. The raw material powders were thoroughly mixed in air. Then the samples were loaded into a cylindrical mold, and was prepared by pressing. Experiments were carried out in a high pressure reactor, where samples were heat up to a temperature of 950 - 1000 ° C by the autoignition. The obtained results were shown that the SHS process in multicomponent systems in nitrogen atmosphere under a high pressure let you receive nitride composite materials have not only high fire resistance, but also high strength characteristics.

УДК 666.76.666.9.043.2

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

А. Н. Алимбаев, Р. Г. Абдулкаримова, Ж. Көркембай,
С. М. Фоменко, В. Е. Зарко, З. А. Мансуров

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

Ключевые слова: нитриды, горение, давление, термопара, композиты.

Аннотация. В работе исследованы процессы алюмотермического восстановления в режиме твердофазного горения в среде азота в установке высокого давления с целью получения нитридсодержащих композитов. Определены свойства продуктов синтеза, полученных при различных давлениях азота. Нитрид титана и композиционные материалы на его основе широко используется в современной промышленности. Но существующие способы его получения (сжигание титановых образцов в специальных реакторах в среде азота при избыточном давлении до 100 атм.) не могут удовлетворять всем запросам современной техники. СВ-синтез в условиях высокого давления азота проводился на цилиндрических образцах диаметром 2 см и высотой 4 см, изготовленных прессованием порошковых смесей с добавлением золя кремнезема. Эксперименты проводились на исследовательской установке высокого давления. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Исходный порошок тщательно перемешивали на воздухе. Затем загружали в цилиндрическую пресс-форму и методом прессования приготавливали образцы. Эксперименты проводились в реакторе высокого давления, где в процессе нагрева до температуры 950–1000°C происходило самовоспламенение образцов. Полученные результаты показывают, что процессы СВС в многокомпонентных системах в азотной среде под высоким давлением позволяют получать нитридсодержащие композиционные материалы, обладающими не только высокой огнеупорностью, но и высокими прочностными характеристиками.

Введение. Композиционные материалы, на основе тугоплавких соединений – это материалы в которых весьма заинтересовано современное материаловедение, благодаря таким свойствам, как высокая вязкость разрушения, повышенная термостойкость и высокая износостойкость. Кроме того, большое количество научных исследований в последнее время посвящено нанокристаллическим тугоплавким материалам, в связи с так называемым размерным эффектом, который позволяет повышать технологические свойства в несколько раз [1-5]. Поэтому особое внимание уделяется именно наноразмерным композиционным материалам, на основе тугоплавких соединений. Методом, который позволяет получать композиции на основе нитридов, карбидов и карбонитридов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием неорганических азидов (СВС-Аз) и галоидных солей. Перспективы его использования обусловлены простотой технологического оборудования, небольшой продолжительностью, экономичностью процесса и высокой степенью чистоты целевых продуктов, что главным образом сказывается на физико-химических и механических свойствах конечного изделия [6-10].

Нитрид титана и композиционные материалы на его основе широко используется в современной промышленности. Но существующие способы его получения (сжигание титановых

образцов в специальных реакторах в среде азота при избыточном давлении до 100 атм.) не могут удовлетворять всем запросам современной техники. [11-13]. Нитриды и лигатуры на их основе нашли применение как источники азота при выплавке перспективных высокоазотистых сталей [14-16]. Наиболее высокопроизводительным и экономичным способом получения нитридов переходных металлов IV-VI групп является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [17, 18], в основе которого лежит экзотермическая реакция горения металлических порошков в атмосфере азота. В последние годы возник интерес к проблеме влияния наноструктурированности исходных реагентов, достигаемой с помощью механоактивации (МА) в высокоэнергетических активаторах, на параметры СВС и структурно-фазовое состояние продуктов [19]. Актуальной задачей получения высокотемпературной нитридной керамики при высоких давлениях реагирующего азота входит не только синтез соединений, но также и формирование структуры материала, его геометрической формы [20]. В работе приведены результаты исследований некоторых особенностей образования нитрид титана композитов в прессованных образцах в системе Al – TiO₂ – C при различных давлениях азота.

Экспериментальная часть

СВ-синтез в условиях высокого давления азота проводился на цилиндрических образцах диаметром 2 см и высотой 4 см, изготовленных прессованием порошковых смесей с добавлением золя кремнезема. Эксперименты проводились на исследовательской установке высокого давления. Основным элементом служит корпус реактора, выполненный из толстостенной стали емкостью 45 литров, снабженный верхней и нижней крышкой. Для термопарных выводов и подачи электроэнергии в нижней крышке установлены токоподводные штуцеры. Подача и выпуск газа осуществляется через гибкие шланги высокого давления, снабженные быстроразъемными соединениями, установленными на верхней крышке. Для увеличения концентрационных пределов проведения СВ-синтеза внутри реактора размещена трубчатая нагревательная печь, позволяющая предварительно нагреть исследуемый образец до 1000 °С. Для контроля измерения температурных данных процессов СВ-синтеза использовалась компьютерная установка регистрации температур. Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный и количественный анализ состава в точечных областях осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA «JEOL».

Результаты и обсуждение

Тщательно перемешиваем на воздухе исходной порошок. Загружали цилиндрическую прессформу и методом прессования приготавливали образцы. Эксперименты проводились в реакторе высокого давления, где в процессе нагрева до температуры 950–1000 °С происходило самовоспламенение образцов.

Давление азота изменялось от 0 до 20 атмосфер. Составы экспериментальных образцов приведены в таблице.

Составы исходных экспериментальных образцов

Компонент	Содержание, % масс.			
	20	25	30	35
Al	20	25	30	35
TiO ₂	65	60	55	50
C	10	10	10	10
Si	5	5	5	5

Важнейшим параметром, влияющим на формирование структуры композита и его физических свойств, является температура горения (рисунок 1). С увеличением давления азота температура горения монотонно убывает. Это обусловлено тем, что тепловыделение экзотермических составов происходит за счет алюмотермического восстановления оксида металла. А с увеличения давления азота теплоотдача образцов увеличивается, что приводит к увеличению теплотерь и снижению температуры горения в системе.

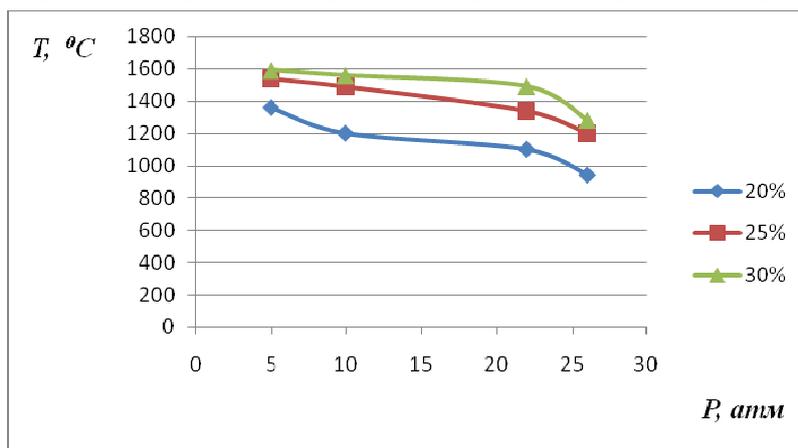


Рисунок 1 – Зависимости температуры горения от давления азота в системе Al – TiO₂ – C – N₂

Определены основные физико-механические характеристики синтезированных нитридсодержащих композитов. На синтезированных образцах (рисунок 2) определялись пределы прочности на сжатие. Увеличение давления азота и содержания алюминия для всех образцов приводит к возрастанию прочности во всем интервале изменения давления азота

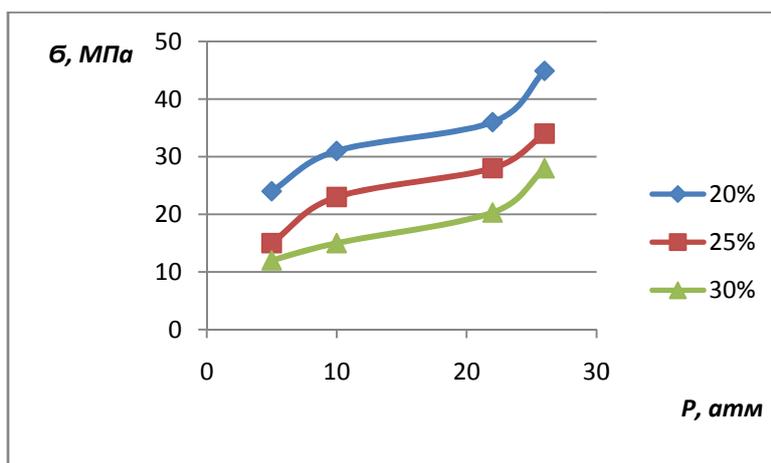


Рисунок 2 – Зависимости прочности образцов от давления азота

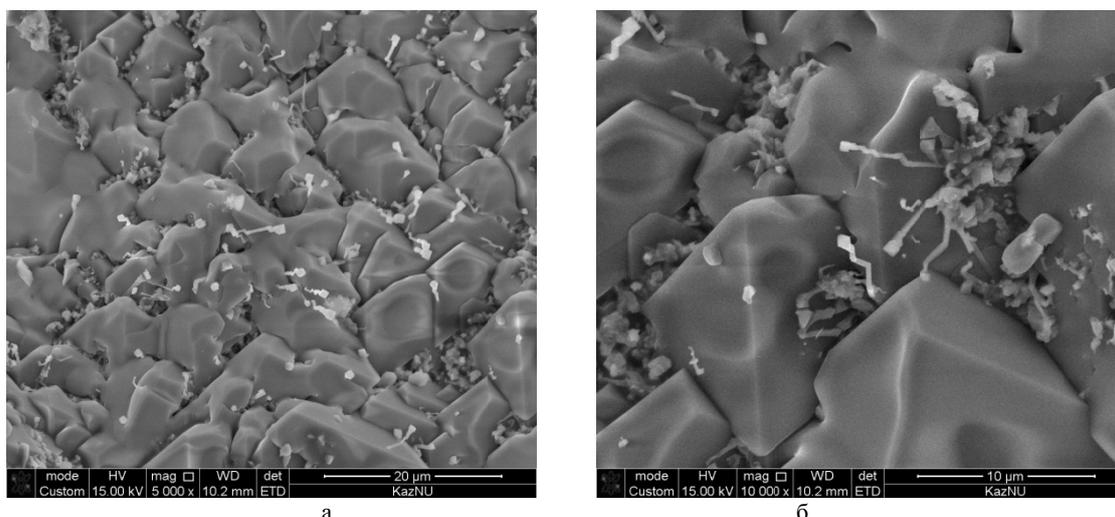


Рисунок 3 – Микроструктура участка поверхностного слоя при различном увеличении:
а – увеличение в 5000 раз; б – увеличение в 10000 раз

Изучение микроструктур на сколах исследуемых образцов показало не только морфологическое отличие структуры композита от поверхности к центру, но и различие в фазовом и химическом составе продуктов синтеза. Микроструктура поверхностного слоя (рисунок 3) представлена в виде угловатых и объемных кристаллов серого цвета предположительно сложных нитридов, размером 5–10 мкм между которыми расположены наноразмерные продолговатые кристаллы ломаной формы силицида титана.

Полученные результаты показывают, что процессы СВС в многокомпонентных системах в азотной среде под высоким давлением позволяют получать нитридосодержащие композиционные материалы, обладающими не только высокой огнеупорностью, но и высокими прочностными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. – М.: Машиностроение, 2007. – 1. – 526 с.
- [2] Хусайнова Т.Н., Титова Ю.В. Получение композиции нитридов титана и алюминия методом СВС-Аз из системы «Ti-xAl-Na₃NH₄F» // "Фундаментальные проблемы создания новых материалов и технологий" сб. тезисов. – 2014. – 232 с.
- [3] Королев Д.В., Суворов А.К., Суворов К.А., Панов И.А. Механизм синтеза нитрида титана из гидрида методом СВС // Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический журнал. – 2013. – С. 181-182.
- [4] Рашев Ц. Высокоазотистые стали. – София: Изд-во болгарской АН, 1995. – 286 с.
- [5] Merzhanov A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 14. – P. 1779-1786.
- [6] Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – № 72. – С. 157-171.
- [7] Фоменко С.М., Дильмухамбетов Е.Е., Мансуров З.А., Көркембай Ж., Алипбаев А.Н. Получение нитридосодержащих композитов на основе циркона и оксида кремния в установке высокого давления методом СВС // VIII Международной симпозиум "Физика и химия углеродных материалов". – Алматы, 2014. – С. 360-365.
- [8] Фоменко С.М., Мансуров З.А., Көркембай Ж., Алипбаев А.Н., Дильмухамбетов Е.Е. Процессы СВС углеродсодержащей оксидной системе при высоких давлениях азота Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. – 2013. – С. 320-329.
- [9] Береснев В.М., Погребняк А.Д., Соболев О.В., Грудницкий В.В., Турбин П.В., Колесников Д.А., Толмачева Г.Н. Структура и свойство твердых покрытий систем (Ti-Zr-Si)N и (Ti-Hf-Si)N, полученных из потоков металлической плазмы // Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 2. – С. 124-129.
- [10] Чумакова Н.Н., Орданьян С.С., Пантелеев И.Б. Керамические композиционные материалы в системе ZrO₂ – ZrN – Al₂O₃ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 7-8. – С. 7-11 .
- [11] Громов А.А. Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III–IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе: Дис. ... докт. техн. наук: 05.17.11; 02.00.04. – Томск: Томский политехнический университет, 2007. – 365 с.
- [12] Рипан Р., Четяну Н. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1971. – Т. 1, 2. – 342 с.
- [13] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. – М., 1972. – С. 366-369.
- [14] Трусов Д.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов титана и циркония с применением азидов натрия и комбинаций элементного и оксидного сырья: Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.17.– Самара: Самарский государственный университет, 2005. – 174 с.
- [15] Маликова Е.В. Получение керамических материалов методом СВС в системах «Al-O-N», «Ti-O-N», «Zr-O-N»: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2013. – 136 с.
- [16] Орлов Г.И., Виноградов С.В., Миронова Н.В., Чернышев Е.А. // Химическая промышленность. Серия «Элементоорганические соединения и их применение». Обзорная информация. – М., 1989. – 173 с.
- [17] Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
- [18] Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бортницкая Т.С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1985. – 224 с.
- [19] Дитц А.А. Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе: Автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – Томск, 2006. – 167 с.
- [20] Ильин А.П., Толбанова Л.О., Астанкова А.П. Синтез нитридосодержащих керамических материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с порошкообразными веществами: учебное пособие. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2008. – 214 с.

REFERENCES

- [1] Amosov A.P., Bichura G.V. Azide technology SHS micro- and nano nitrides. M.: *Mechanical engineering – 1*. 2007, 526 p. (in Russ.).
- [2] Khusainova T.N., Titov V. *Fundamental Problems of the new materials and technologies. Collection of abstracts*. 2014, 232 p. (in Russ.).

- [3] Korolev D., Suvorov A.K., Suvorov K.A., Panov I.A. *Russia, St. Petersburg State Technological Journal*. **2013**, 181-182. (in Russ.).
- [4] Rashev Ts. High-Carbon Steels. *Sofia: Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences*. **1995**, 286 p. (in Eng.).
- [5] Merzhanov A.G. // *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1779-1786. (in Eng.).
- [6] Sychev A.E., Merzhanov A.G. *Uspehi himii*. **2004**, 72, 157-171. (in Russ.).
- [7] Fomenko S.M., Dilmuhambetov E.E., Mansurov Z.A., Korkembay Zh., Alipbaev A.N. *VIII International Symposium and Physics chemistry of carbon materials in 2014 Almaty*. **2014**, 360-365. (in Russ.).
- [8] Fomenko S.M., Mansurov Z.A., Korkembay J., Alipbaev A.N., Dilmuhambetov E.E. *Advanced technologies, oborudovnenie and analytical systems for materials and nanomaterials*. **2013**, 320-329. (in Russ.).
- [9] Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Grudnitskii V.V., Turbin P.V., Kolesnikov D.A., Tolmachev G.N. *Physical Surface Engineering*. **2010**, 8, 2, 124-129. (in Russ.).
- [10] Chumakov N., Ordanyan S.S., Panteleev I.B. *Refractories and technical ceramics*. **2009**, 7-8, 7-1. (in Russ.).
- [11] Gromov A.A. Laws of processes of nitrides and oxynitrides of elements III-IV groups burning of powders of metals in the air. *dis. ... Doctor. Technical Sciences: 05.17.11; 02.00.04. Tomsk Polytechnic University. Tomsk*, **2007**, 365 p. (in Russ.).
- [12] Ripa R., Chetyanu H. *Inorganic Chemistry. Moscow: Mir*, **1971**, 1,2, 342 p. (in Russ.).
- [13] Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. M.: *Dokl. Akadem. Nauk SSSR*. **1972**, 366-369. (in Russ.).
- [14] Trusov D. Propagating high-temperature synthesis of nitrides of titanium and zirconium with the use of sodium azide and combinations of elemental and oxide materials: *Dis. ... Cand. Technical Sciences: 01.04.17. Samara State University*. **2005**, 174 p. (in Russ.).
- [15] Malikova E. Preparation of ceramic materials by SHS in systems «Al-ON», «Ti-ON», «Zr-ON»: *Dis. ... Candidate of engineering sciences: 05.17.11. Tomsk*, **2013**, 136 p. (in Russ.).
- [16] Orlov G.I., Vinogradov S.V., Mironov N.V., Chernyshev E.A. *Chemical industry. A series of "organometallic compounds and their applications." Overview. Moscow*, **1989**, 173 p. (in Russ.).
- [17] Andrievsky R.A., Spivak I.I. Silicon nitride materials thereof. *M.: Metallurgy*, **1984**, 136 p. (in Russ.).
- [18] Kosolapov Tatyana Andreeva T.V., Bortnitsky T.S. et al. Non-metallic refractory compounds. *M.: Metallurgy*, **1985**. – 22. (in Russ.).
- [19] Dietz A. Oxynitride ceramic materials based on the combustion products of industrial metal powders in the air: *Author. ... Cand. tehn. Sciences: 05.17.11. Tomsk*, **2006**, 167p. (in Russ.).
- [20] Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Astankova A.P. Synthesis of nitride ceramic materials in combustion air mixtures of aluminum nanopowder with powdery substances: a tutorial. *Ed. Tomsk Polytechnic University*. **2008**, 214 p. (in Russ.).

ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА АЗОТ ГАЗЫ ҚАТЫСЫНДА ӨЖС ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ТИТАН НИТРИДІ НЕГІЗДЕГІ КОМПОЗИТТЕР

**А. Н. Әліпбаев, Р. Г. Абдулкаримова, Ж. Көркембай,
С. М. Фоменко, В. Е. Зарко, З. А. Мансұров**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: нитридтер, жану, қысым, терможұп, композиттер.

Аннотация. Жұмыста қатты фазалы жану (ӨЖС) режимінде жоғары қысымдағы азот атмосферасында алюминотермиялық тотықсыздану процесінде нитридті композиттерді зерттеу қарастырылған. Алғынған синтез өнімінің қасиеттерін әртүрлі азот қысымымен анықтау. Титан нитрид және оның негізіндегі композитті материалдар заманауи өндірісте кеңінен қолданылады. Бірақ та, оның алынуының қазіргі әдістері (титанды үлгілердің арнайы реакторларда азот ортасында 100 атм. Қысымда жану) заманауи техниканың талаптарын қанағаттандыра алмайды. ӨЖ - синтез жоғары қысымды жағдайда, диаметр 2 және 4 см цилиндрлі үлгілердің ұнтақты қоспаларға кремнезем қосылуы арқылы пресстеліп жүргізілді. Тәжірибелер жоғары қысымды зерттеу қондырғысында жүргізілді. Берілген ӨЖ - синтез процесінің температурасы компьютерлі қондырғыдағы температура регистрациясы көмегімен өлшенді. Бастапқы ұнтақ ауада мұқият араластырылды. Одан кейін қоспаны цилиндрлі пресс-формаға салып, пресстеу әдісімен үлгілер дайындалды. Тәжірибелер жоғары қысымды реакторда жүргізілді, мұнда 950-1000°C температурада үлгілердің өздігінен тұтануы байқалды. ӨЖС процесі көпкомпонентті жүйелердің жоғары қысымда азот ортасында нитридқұрамды композитті материалдар алуға мүмкіндік береді. Нитридқұрамды композитті материалдар жоғары отқа тұрақтылығымен қатар жоғары беріктілік қасиеттерге де ие.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 50 – 61

SCREENING FOR ORGANIC POLLUTANTS IN SOIL USING HEADSPACE SOLID-PHASE MICROEXTRACTION

S. S. Yegemova, N. V. Bakaikina, K. K. Kalikhanov, M. B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: s.egemova@gmail.com

Keywords: chromatography, mass-spectrometry, pollutants, soil, microextraction.

Abstract. The technique of rapid determination of organic pollutants in soil by solid-phase microextraction combined with gas chromatography with mass spectrometric detection was developed. As a result of studies, it was found that the extraction coating based on Divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane having a pore diameter of 50/30 μm is an efficient and optimal, temperature of 70°C was selected as optimal for solid phase microextraction of organic compounds from dry soil samples, while that for wet soil samples is 50°C, extraction time of 20 minutes and pre-incubation for 10 minutes provides a good signal of analytes. It was found that an increase in the sensitivity analysis for screening by solid-phase microextraction soil needs watering of soil samples, and the soil moisture content should be 20%. It is shown that for the same concentration of organic compounds in soil moisture content from 0 to 20% can result in a 15-fold increase in analyte response. This technique was recommended for express analysis of soil samples for the presence of toxic organic compounds, as it allows the simultaneous determination of wide range of organic pollutants with high accuracy and reliability. Application of the method of solid-phase microextraction for the determination of organic pollutants in soil samples will significantly reduce the time and cost required for the analysis and GC / MS will provide the maximum possible information on toxic chemical compounds present in the sample.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ

С. С. Егемова, Н. В. Бакайкина, К. К. Калиханов, М. Б. Алимжанова

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

Ключевые слова: хроматография, масс-спектрометрия, загрязнители, почва, микроэкстракция.

Аннотация. Разработана новая методика экспрессного определения органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием. В результате проведенных исследований было установлено, что экстракционное покрытие на основе Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксан с диаметром пор 50/30 мкм является эффективным и оптимальным для экстракции органических соединений из сухих почвенных образцов при температуре 70°C и для влажных образцов 50°C, при времени экстракции 20 минут и времени преинкубации 10 минут. Показано что для одной и той же концентрации органических соединений повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению отклика аналитов.

Предлагаемая методика позволяет одновременно определять широкий спектр органических загрязнителей с высокой точностью, чувствительностью и достоверностью. Применение метода твердофазной микроэкстракции для определения органических загрязнителей в почвенных образцах, позволит существенно снизить временные и финансовые затраты на проведение анализа, полностью автоматизировать процесс пробоподготовки и анализа, а метод ГХ/МС позволит обеспечить получение максимально возможной информации о токсичных химических соединениях, присутствующих в образце.

Введение. Почва – важнейший компонент биосферы. Ее роль в жизни общества определяется тем, что почва представляет собой основной источник продовольствия, обеспечивающий 95–97% продовольственных ресурсов для населения планеты. Определение приоритетных загрязнителей почвы является одной из основных задач аналитической химии [1].

Основными органическими загрязнителями почв являются полиароматические углеводороды (ПАУ), пестициды, полихлорбифенилы (ПХБ), диоксины, спирты, фенолы и т.д. Большинство из них токсичны, например пестициды, ПХБ, ПАУ и диоксины – это опасные супертоксиканты, которые внесены в список приоритетных загрязнителей воды, воздуха и почвы в Казахстане, России, США и большинстве стран Европы.

Классические методы пробоподготовки, используемые при анализе почвенных образцов, основаны на продувке и улавливании на сорбент, фильтровании, осаждении, дериватизации, твердофазной экстракции, парофазной экстракции и т.д. Анализ методик определения загрязнителей в объектах окружающей среды показал, что на пробоподготовку приходится от 50 до 90% всех временных и трудовых затрат [2].

Целью данной работы была оптимизация условий пробоподготовки для экспрессного одновременного определения летучих и среднелетучих органических загрязнителей в почве методом ТФМЭ в сочетании с газовым хроматографом с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС).

Метод твердофазной микроэкстракции разработан в начале 1990 годов как новый метод пробоотбора и пробоподготовки. Метод основан на сорбции органических соединений из образца микрополимерным покрытием (волокно ТФМЭ) с последующей десорбцией аналитов в аналитический прибор. Поверхность волокна покрыта слоем адсорбирующей или абсорбирующей фазы (доступны разные типы фаз на основе полиметилдисилоксана, карбовакса, стирол/дивинилбензольного сополимера и т.п.), селективно удерживающей интересующие компоненты анализируемой пробы. Во время экстракции в ТФМЭ аналиты распределяются между полимерной фазой и матрицей образца. Время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия во время экстракции в ТФМЭ, а также условия извлечения зависят от анализируемого вещества и свойств матрицы образца. Метод ТФМЭ обладает большой селективностью по отношению к летучим и полунлетучим органическим соединениям, с которыми ученые связывают наибольшие экологические риски ввиду их высокой мобильности в окружающей среде и токсичности по отношению к живым организмам [3–7].

Применение метода твердофазной микроэкстракции для определения органических загрязнителей в почвенных образцах, позволит существенно снизить временные и финансовые затраты на проведение анализа, полностью автоматизировать процесс пробоподготовки и анализа, а метод ГХ/МС позволит обеспечить получение максимально возможной информации о токсичных химических соединениях, присутствующих в образце.

На сегодняшний день данный метод нашел применение при анализе объектов окружающей среды. Многие декретированные методики ЕРА (США) для воды, воздуха и биосфер уже дополнены разделами пробоподготовки на основе ТФМЭ [8].

Изучив литературные источники (таблица 1) по определению органических загрязнителей в почве методом ТФМЭ, можно сделать следующие выводы:

- целью большинства научных работ является оптимизация условий ТФМЭ;
- предлагаемые методики ТФМЭ разработаны для схожих по природе аналитов, например, фенол и фенольные соединения, группа пестицидов и т.д.;
- лишь несколько работ посвящены одновременному определению органических загрязнителей в почве;
- количественное определение загрязнителей в почвах затруднено влиянием матрицы а также влажности на эффективность ТФМЭ и отклик аналитов.

Обзор и анализ вышеприведенных методик показал, что при разработке одновременного определения органических соединений существуют сложности с экстракцией труднолетучих органических загрязнителей в газовую фазу. Поэтому учеными предлагается сочетание ТФМЭ с различными видами классической экстракции, например, с применением холодного волокна и т.д. Для обеспечения более эффективного перевода аналитов в газовую фазу экстракция проводится перемешиванием на магнитной мешалке при температуре от 25 до 90 °С. Большинство представленных работ посвящены определению хлор- и фосфорорганических пестицидов, так как они являются токсичными и находятся в почве достаточно с высокими концентрациями.

Таблица 1 – Основные работы по одновременному определению органических загрязнителей в различных типах почвы методом ТФМЭ

Ф.И.О. исследователей, страна, год	Наименование органических загрязнителей	Условия пробоподготовки								Метод анализа	Ссылка
		Экстракционное покрытие	Время экстракции, мин	Температура экстракции, °С	Масса образца, г	Добавление воды, мл	Добавление соли	pH	Тип экстракции		
Llompart Maria и др. (Испания, 1999)	орто-, мета-парахлорбензол, 1,2-1,3- и 1,4-хлорбензол	ПДМС 100 мкм	30	25	2	1	0,3	н.и.	Из газовой фазы	ГХ-МС	[9]
Vasocchi Renato и др. (Италия, 2001)	фенол и 3 хлорфенол	ПА 85 мкм	60	25	2	30	н.и.	1	Прямая экстракция	ГХ-ПИД	[10]
Robert S. Dungan и др. (США, 2005)	бензол, толуол, этилбензол и ксилол	КАР-ПДМС 85 мкм	20	25	10	1	н.и.	н.и.	Из газовой фазы	ГХ-МС	[11]
Rusong Zhao и др. (Китай, 2006)	8 хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЭ и т.д.	ПДМС 100 мкм	60	60	0,5	5	н.и.	н.и.	Из газовой фазы	ГХ-ЭЗД	[12]
Maria Fernandez-Alvarez и др. (Испания, 2008)	36 пестицидов: хлор- и фосфор-органические	ПА 85 мкм	30	100	0,5	0,5	0%	н.и.	Из газовой фазы	ГХ-ЭЗД	[13]
Stacy Brow и др. (США, 2008)	34 компонента ракетного топлива: ароматические и алифатические углеводороды и т.д.	ПДМС 100 мкм	20	90	1	н.и.	н.и.	н.и.	н.и.	ГХ-МС	[14]
Youngua Wang. и др. (Китай, 2009)	16 ПАУ: ацетонафталин, антрацен, бензапирен, фенантрен, пирен и т.д.	ПДМС 100 мкм	60	60	2	1	н.и.	н.и.	Прямая экстракция	ГХ-ПИД	[15]
Abdorreza Mohammadi и др. (Иран, 2009)	Триазины: атразин и амергин	ПП-ДС	45	65	1	0,5	н.и.	10	н.и.	Ионная спектроскопия	[16]
Bulat N. Kenesov и др. (Казахстан, 2010)	27 продуктов трансформации НДМГ	КАР-ПДМС 85 мкм	60	40	1	–	–	–	Из газовой фазы	ГХ-МС	[17]
Rada D. Durović и др. (Сербия, 2010)	20 пестицидов: атразин, симазин, хлоридазон, линдан и т.д.	ПДМС 100 мкм	30	25	0,2 мл	–	5%	–	Прямая экстракция	ГХ-МС	[18]
Rada D. Durović и др. (Сербия, 2010)	5 фосфор-органических пестицидов и триазины	ПДМС 100 мкм	30	75	1	1	25%	–	Газовая фаза	ГХ-МС	[19]
Fabio S. Higashikawa и др. (Испания, 2013)	5 летучих органических загрязнителей: бутанол, додекан, этилтолуол, 4-метилпентанон	50/30 мкм ДВБ-КАР-ПДМС	20	25	1г	–	–	–	Газовая фаза	ГХ-ПИД	[20]

Примечание: н.и. – не исследовано; ГХ/МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием; ГХ/ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором; ГХ/ЭЗД – газовая хроматография с электронзахватным детектором; ПП-ДС – полипиррол-додецилсульфат; ПА 85 мкм – полиакрилат 85 мкм; НДМГ – несимметричный диметилгидразин.

Экспериментальная часть

В данной работе при разработке методики скрининга органических загрязнителей была поставлена задача изучить влияние различных органических загрязнителей на одновременную их экстракцию на поверхность сорбционного покрытия и установить оптимальные параметры для исследуемых аналитов. Разработка методики определения органических загрязнителей в образцах почв, включала в себя следующие основные этапы:

- 1) приготовление модельного почвенного образца, загрязненного органическими соединениями;
- 2) выбор оптимального экстракционного покрытия;
- 3) выбор оптимальных условий экстракции (температура и время);
- 4) выбор оптимального времени преинкубации;
- 5) изучение влияния влажности почв на ТФМЭ;
- 6) выбор оптимальной температуры для ТФМЭ органических соединений из влажных почвенных образцов;
- 7) изучение влияния добавки соли на ТФМЭ органических соединений из почвы.

Оборудование. В эксперименте использованы: газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890A, капиллярная колонка DB 5-MS 60мх0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм (Agilent, SantaClara, USA), виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультрачистыми силиконовыми прокладками (CTC Analytics, Швейцария).

Температуру термостата колонки варьировали от 40 до 300°C нагревом со скоростью 10°C/мин. Температура интерфейса МСД составляет 280°C. Режим детектирования проводили в режиме скан при m/z 34-550. Время анализа составляло 61 мин.

Выбор условий масс спектрометрического детектирования. Для управления всей газохроматографической системой, регистрации и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA). Обработка данных включала в себя определение времен удерживания, высот и площадей пиков. Для расшифровки полученных масс-спектров использовали библиотеки Wiley 7th edition и NIST'02 (общее количество спектров в библиотеках – более 550 тыс.).

Приготовление модельных образцов почв. Эксперименты проводили на модельном образце почвы, загрязненной летучими и полулетучими органическими соединениями, представленные в таблице 2.

Для загрязнения почвы предварительно готовили раствор летучих органических соединений в метаноле. Для получения модельного раствора смеси органических соединений необходимые объемы (10 мкл) каждого соединения вносили в колбу вместимостью 50 мл и перемешивали с метанолом и этим раствором загрязняли 100 г почвы. Смесь органических соединений в метаноле с почвой оставили на 2 дня под вытяжкой, для выпаривания метанола. Затем почву в течение 1 месяца периодически встряхивали. В качестве модельного почвенного образца использовали суглинистую почву, привезенную с Центрального Казахстана.

Для проведения исследований в виалы объемом 20 мл вносили по 1,00 г загрязненной органическими соединениями почвы. Приготовленные образцы выдерживали в течение 20 мин и экстрагировали волокном при периодическом перемешивании в агитаторе автосамплера.

Выбор оптимального экстракционного покрытия. Эксперимент проводили на модельных образцах почв, загрязненных органическими соединениями указанных в таблице 1.

В ходе экспериментов были опробованы следующие типы экстракционных покрытий: 100 мкм Полидиметилсилоксан (ПДМС); 50/30 мкм Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксан (КАР/ДВБ/ПДМС); 65 мкм Полидиметилсилоксан/Дивинилбензол (ПДМС/ДВБ); 85 мкм Карбоксен/Полидиметилсилоксан (КАР/ПДМС).

На основании полученных данных были сделаны следующие выводы:

- покрытие 85 мкм КАР/ПДМС обеспечивает наибольшую эффективность экстракции таких соединений, как фенол, пиколин, нитробензол, стирол, бензальдегид и этилбензол из загрязненных почв;

Таблица 2 – Органические соединения, внесенные для модельного загрязненного почвенного образца

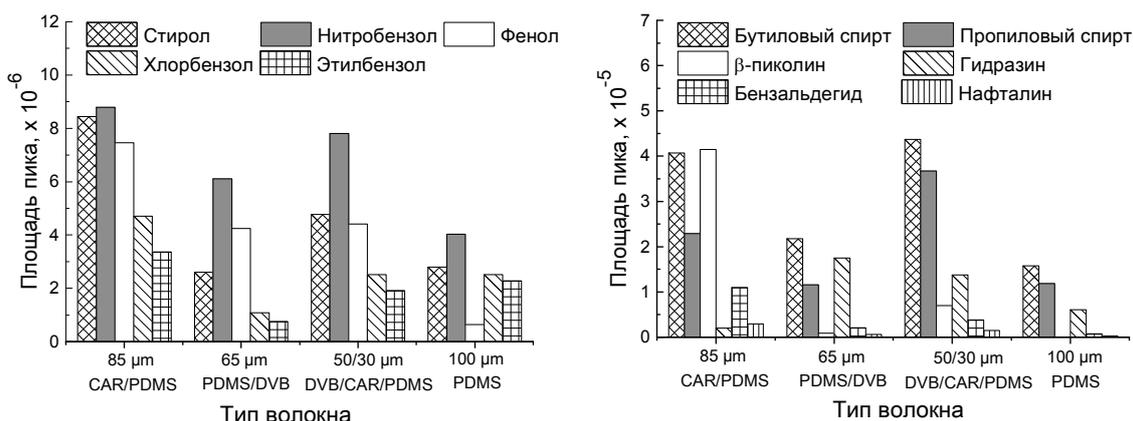
№	Наименование	Температура кипения, °С	ρ (г/см ³)	ПДК в почве (мг/кг)	ЛД ₅₀ , мг/кг	Токсичность, по NFPA 704 (опасность для здоровья людей)
1	Аллиловый спирт	97	0,789	–	1159	1
2	Антрацен	340			1670	2
3	Ацетальдегид	80,6	0,786	10,0	661	3
4	Ацетон	56	0,791	10,0	1159	1
5	Ацетонафталин	82			–	3
6	Ацетонафтен	279			–	2
7	Ацетонитрил	82	0,786		1670	2
8	Бензантрацен	438			–	–
9	Бензол	80,1	0,878	0,3	930	2
10	Бензопирен	495			–	–
11	Бензофлуантрен (к)				–	–
12	Бензофлуорантрен	481			–	–
13	Бутанон	79,6	0,805	–	6,86	1
14	Бутиловый спирт	117	0,928	0,2	2290–4360	–
15	ДДТ	247	0,99	0,1	87	–
16	1,4-Диоксан	101	1,03		5170	–
17	Изоамиловый эфир	20,2	1,405		–	1
18	Изобутиловый спирт	74	0,802	–	2460	1
19	Инденопирен			–	–	–
20	1-Метил-1,2,4-триазол	173	1,465	–	–	–
21	Нафталин	80,6		0,003	2000	2
22	Нитрозобензол	210,9	1,2		–	2
23	о-Ксилол	144	0,88	0,3	–	2
24	Петролейный эфир	78,5		–	–	–
25	Пиколин -3	128,8	0,944	0,1	674	–
26	Пирен	404			–	2
27	Пропанол	82,6	0,819		–	1
28	Стирол	145	0,909	0,1	500–5000	–
29	Фенантрен	340			–	2
30	Фенол	181,7	1,07	–	–	3
31	Флуорантрен	375			–	–
32	Флуорен	295			16000	1
33	Хлорбензол	131	0,11	–	2,9	3
34	Хлористый метилен	39,6	1,33	–	1,25–2	2
35	Хлороформ	61,2	1,48	–	1250	2
36	Хризен	448			–	–
37	Этиленбензол		0,866	0,3	5460	2

- волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС обеспечивает наибольшую эффективность экстракции бутанола, пропанола и гидразина из загрязненных почв;

- экстракционные покрытия 100 мкм ПДМС и 65 мкм ПДМС/ДВБ обеспечивают среднюю степень экстракции по отношению ко всем соединениям.

Высокая эффективность экстракционного покрытия на основе 85 мкм Карбоксена/Полидиметилсилоксана объясняется его мезопористой структурой и большой площадью поверхности. Данное экстракционное покрытие обеспечивает эффективную экстракцию ароматических органических соединений, что так же является важным показателем при скрининге токсичных органических соединений. Кроме того, данное покрытие отличается высокой химической и термической стойкостью в течение длительного времени. На рисунке 1 показаны частичные результаты экспериментов.

Таким образом, в ходе проведения эксперимента было показано, что экстракционное покрытие на основе 85 мкм Карбоксена/Полидиметилсилоксана показывает высокую чувствительность к большинству аналитов. Однако для проведения дальнейших экспериментов было выбрано экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, так как данное волокно является более универсальным и в составе имеет три сорбционных полимера – карбоксен, дивинилбензол и



Условия ТФМЭ для установления оптимального экстракционного покрытия: преинкубация - 20 мин при 40°C; экстракция - 30 мин при 90°C; десорбция - 5 мин при 240°C.

Рисунок 1 – Влияние экстракционного покрытия на эффективность экстракции

полидиметилсилоксан. Также в комплексе данные полимеры являются селективными ко многим анализам, и позволяют сорбироваться большому количеству органических соединений.

Выбор оптимальной температуры экстракции. Для экстракции был отобран сухой образец почвы (массой 1,0 г), загрязненный органическими соединениями. Для выбора оптимальной температуры экстракции были опробованы следующие температуры: 70, 95, 120 и 150°C.

В ходе экспериментов было установлено (рисунок 2), что с увеличением температуры от 70 до 150°C площадь пика 3-пиколлина снижается, и температура 70°C обеспечивает наибольший аналитический сигнал для данного соединения. Для всех остальных соединений в качестве оптимальной температуры экстракции для сухих почвенных образцов была выбрана температура 70°C, так как наблюдается хорошие отклики аналитов.

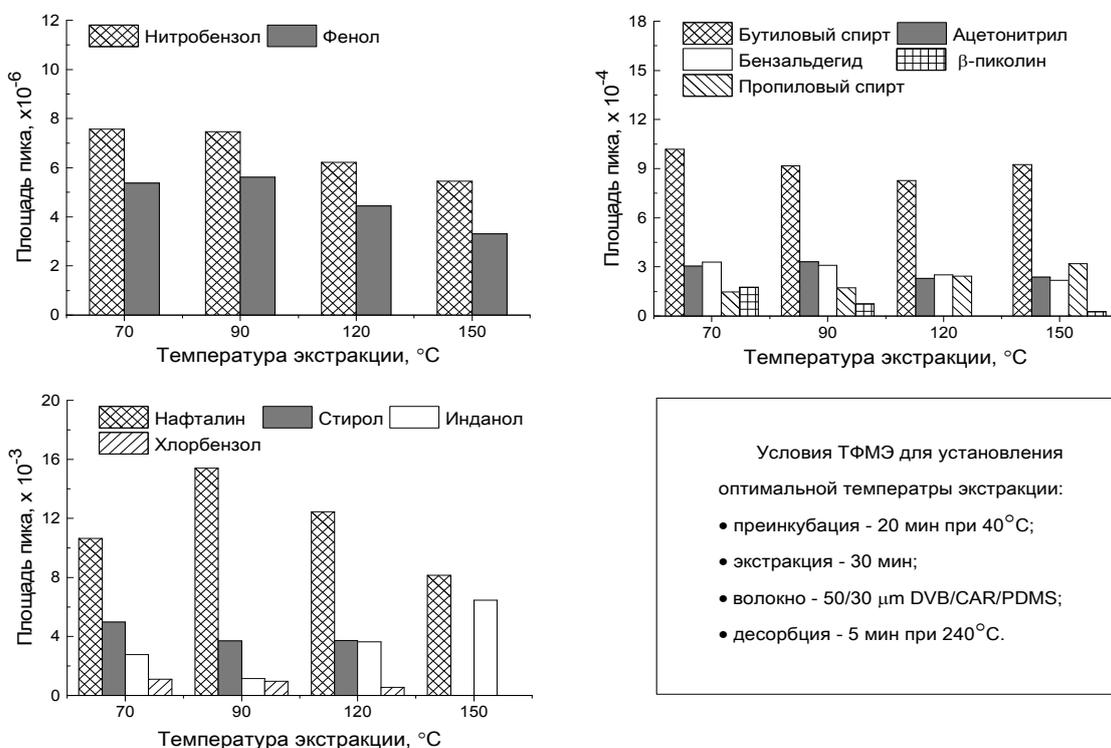


Рисунок 2 – Влияние температуры экстракции на отклики ЛОС

Выбор оптимального времени экстракции. Для установления оптимального времени экстракции органических соединений из почв методом ТФМЭ апробированы следующие времена: 10; 20; 30; 40; и 60 мин.

Полученные зависимости отклика органических соединений от времени экстракции представлены на рисунке 3.

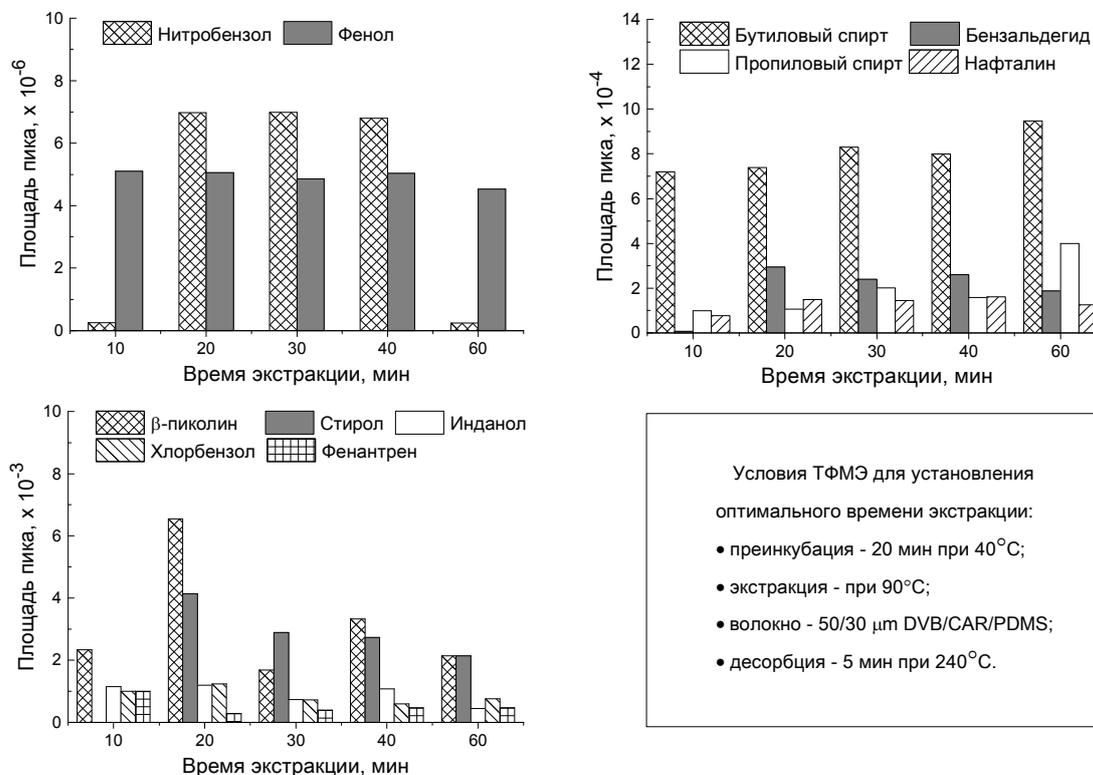


Рисунок 3 – Влияние времени экстракции на площадь пика органических соединений

Как видно из рисунка 3, увеличение времени экстракции от 10 до 20 минут приводит к увеличению отклика органических соединений таких как, нитробензол, бензальдегид и стирол. Однако начиная с 20 минуты, увеличение времени экстракции приводит к уменьшению, либо стабилизации аналитического сигнала большинства органических соединений. На основании полученных данных сделан вывод, что время экстракции 20 минут является оптимальным, так как обеспечивает достаточный сигнал, необходимый для проведения скрининговых исследований приоритетных органических соединений.

Выбор оптимального времени преинкубации. Время преинкубации – время, при котором достигается равновесие между твердой и газовой фазами. Сосуд с образцом находится в агитаторе определенное время, при котором аналиты переходят в газовую фазу, и достигается равновесие.

Для установления оптимального времени преинкубации органических соединений из почв методом ТФМЭ были апробированы следующие времена: 10; 20; 30 и 40 мин.

Отклик органических соединений (рисунок 4) не возрастает с увеличением времени преинкубации и отклик соединений существенно не меняется. На основании полученных данных сделан вывод, что время преинкубации 10 мин является достаточным для установления равновесия и оптимальным, так как обеспечивает хороший сигнал при минимальных временных затратах.

Влияние влажности почвы на ТФМЭ органических соединений. Ранее [21] при разработке методики анализа почв по определению суммарного содержания углеводородов нефти было показано, что влажность оказывают существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над образцом. Было установлено, что определение органических соединений в почве методом ТФМЭ-ГХ-МС без контроля влажности образцов может привести к большим отклонениям результатов и ошибкам.

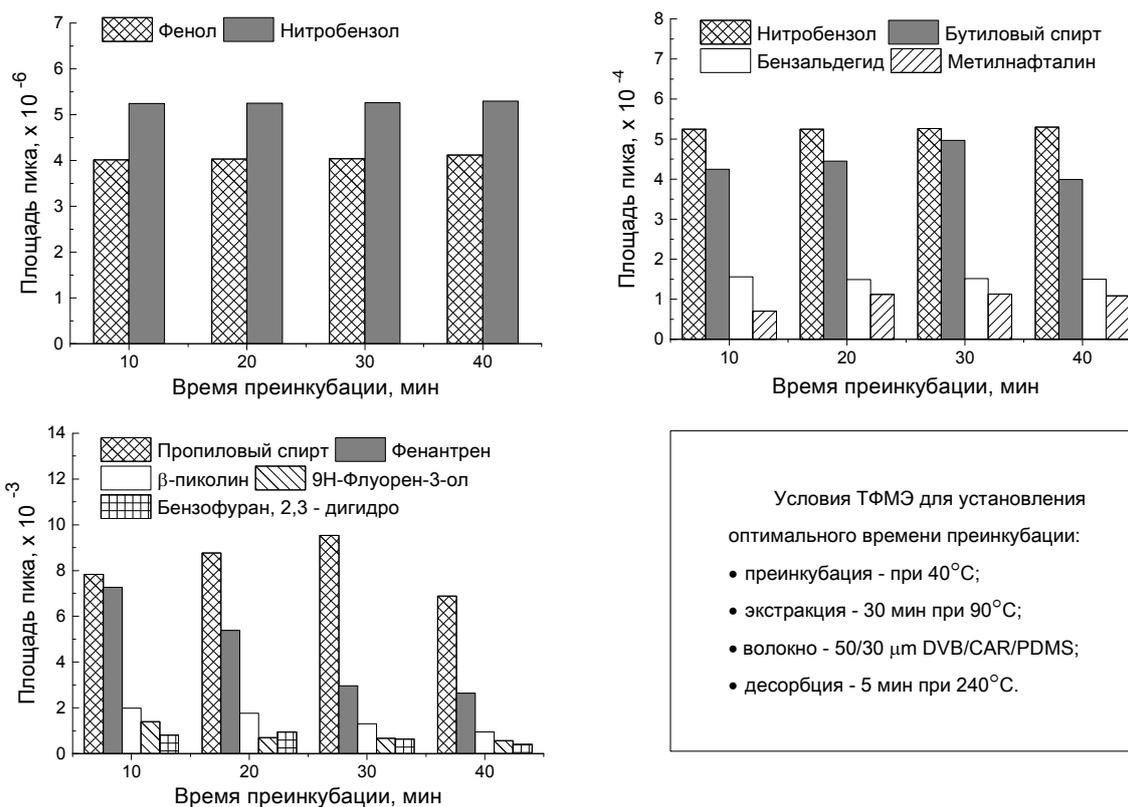


Рисунок 4 – Влияние времени преинкубации на площадь пика органических соединений

В связи с этим была поставлена задача – изучить влияние различной концентрации влажности почв на ТФМЭ органических соединений из почвы.

Для изучения влияния влажности почвы на твердофазную микроэкстракцию органических соединений из почвы были использованы образцы почвы с различной влажностью. Предварительно образец почвы был высушен при температуре 105°C в течение 4 ч и был загрязнен органическими соединениями. Затем в виалы на 20 мл помещали по 1 г каждого образца почвы и увлажняли дистиллированной водой так, чтобы содержание влаги было равным 0; 5; 10; 15; 20 и 25%. Далее образцы анализировали методом ТФМЭ-ГХ-МС. На рисунке 5 представлена хроматограмма образца почвы с 20%-ной влажностью.

Результаты исследования показали, что повышение влаги ведет к повышению отклика всех органических соединений (рисунок 6), что вызвано замещением органических веществ в почве водой, вследствие большего сродства почвы к воде и низкого содержания органического вещества в почве.

При анализе фенола, флуорена и β -пиколина 5% влажность обеспечивает максимальное извлечение данных аналитов из почвы, однако при дальнейшем увеличении влажности наблюдается снижение отклика, что может быть вызвано насыщением почвы водой, что приводит к образованию слоя воды над почвой. Это ведет к понижению площади поверхности взаимодействия образца с газовой фазой, что в свою очередь ведет к низкой испаряемости органических соединений.

Результаты анализа для остальных органических аналитов показали, что для одной и той же концентрации органических соединений повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению их отклика при ТФМЭ. В связи с этим для увеличения чувствительности анализа при проведении скрининга почв методом ТФМЭ необходимо увлажнять образцы почв так, чтобы влажность составляла 10-20%.

Выбор оптимальной температуры из влажных почвенных образцов. Для сухих почвенных образцов было установлено, что температура 70°C является оптимальной. Однако необходимо было провести дополнительные исследования по установлению оптимальной температуры

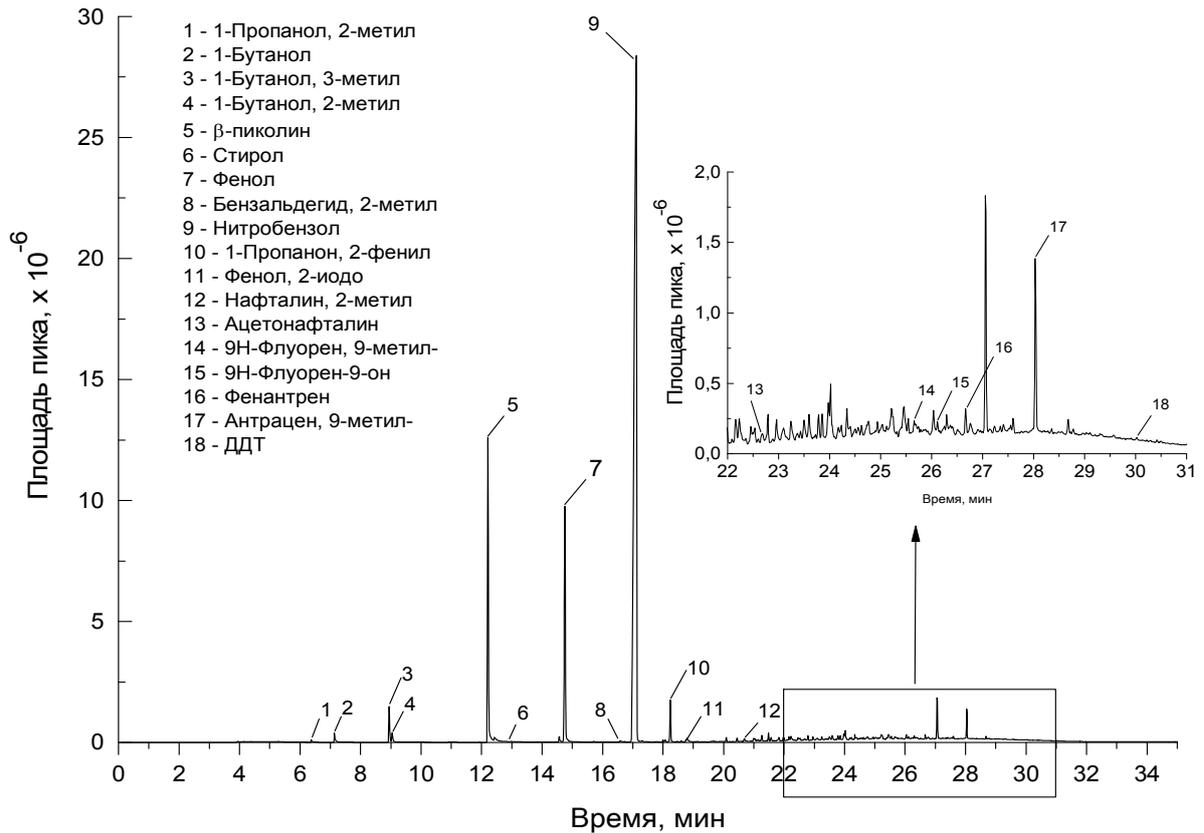


Рисунок 5 – Хроматограмма образца почвы (влажность – 20%)

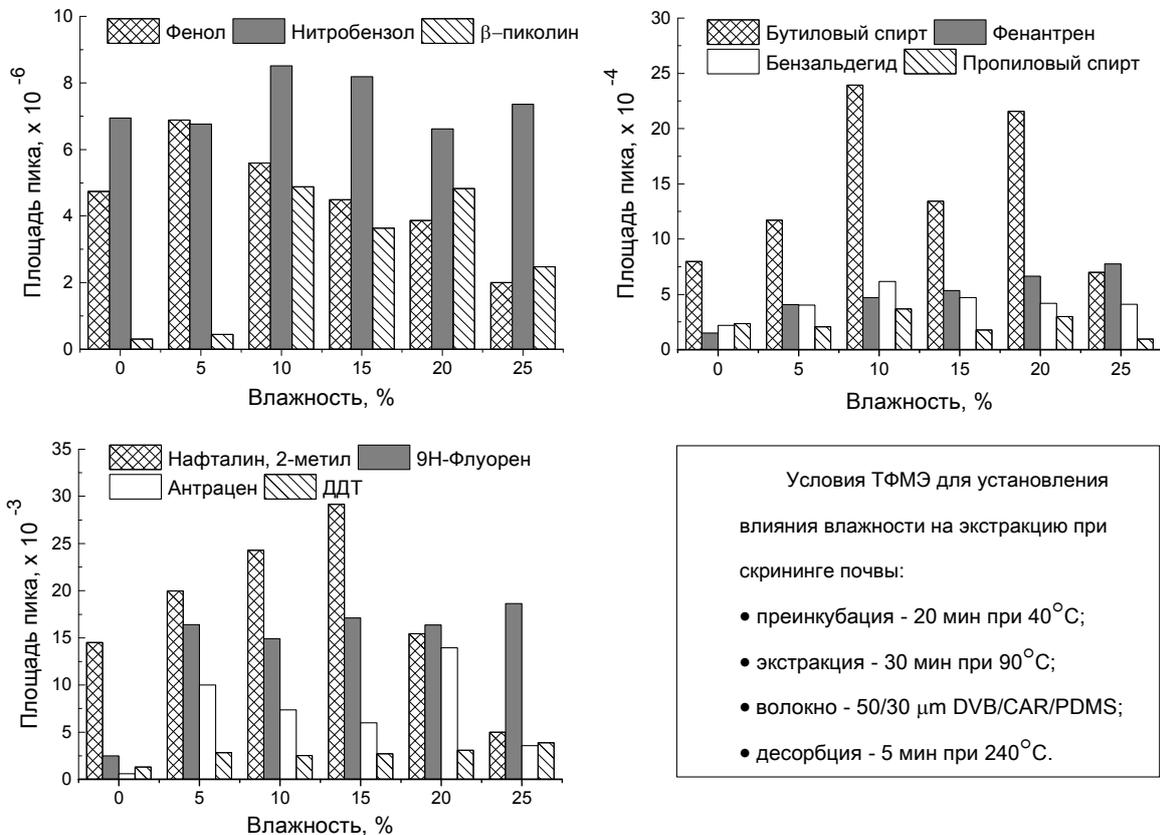


Рисунок 6 – Влияние влажности почвы на экстракцию органических соединений

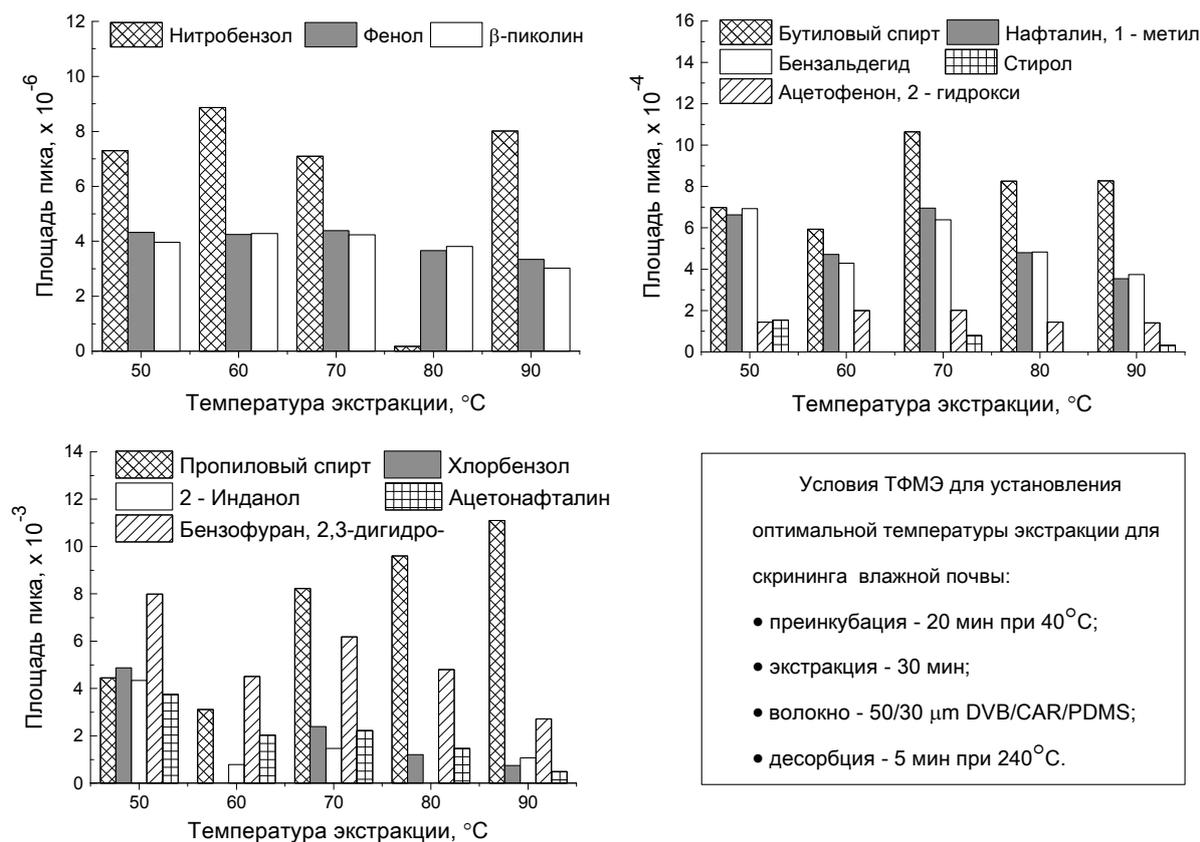


Рисунок 7 – Влияние температуры экстракции органических соединений из влажной почвы методом ТФМЭ

экстракции для влажных почвенных образцов, так как в предыдущем эксперименте было показано, что влажность почвы значительно влияет на ТФМЭ органических соединений. Для проведения исследований был отобран сухой образец почвы (0,5 г), загрязненный органическими соединениями, и увлажнен 500 мкл дистиллированной водой. Для выбора оптимальной температуры экстракции были опробованы следующие температуры: 50, 60, 70, 80 и 90°C (рисунок 7).

В ходе экспериментов установлено, что с увеличением температуры с 50 до 90°C площадь пика пропанола увеличивается, а отклики хлорбензола и инданола уменьшаются, и температура 50°C обеспечивает наибольший аналитический сигнал для данных соединений. Для пропанола температура 80°C обеспечивает максимальное значение отклика. Однако, в качестве оптимальной температуры экстракции для влажных почвенных образцов рекомендуется температура 50°C, так как на отклики остальных органических соединений (β -пиколин, фенол, нитробензол, нафталин и бензальдегид) увеличение температуры экстракции не оказывает существенного влияния.

В результате проведенных исследований было установлено, что экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм Дивинилбензол/Карбоксен/Полидиметилсилоксана было выбрано в качестве эффективного и оптимального, температура 70°C была выбрана в качестве оптимальной для экстракции органических соединений из сухих почвенных образцов и для увлажненных образцов 50°C, время экстракции 20 минут и время преинкубации 10 мин являются оптимальными, так как обеспечивают хороший сигнал аналитов при минимальных временных затратах.

Для увеличения чувствительности анализа при проведении скрининга почв методом ТФМЭ необходимо увлажнять образцы почв, чтобы влажность при этом составляла 20%.

Таким образом, метод ТФМЭ и установленные в данной работе оптимальные параметры рекомендуется для проведения экспрессного скрининга почвенных образцов на наличие токсичных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: Бинокор, 2007. – 414 с.
- [2] Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнителей воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство. – М.: Бинокор, 2005. 743 с.
- [3] Handbook of Solid Phase Microextraction / Edited by J. Pawliszyn. – Canada: University of Waterloo, 2011.
- [4] Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused-silica optical fibers // *Analytical Chemistry*. – 1990. – Vol. 62. – P. 2145–2148.
- [5] Егемова С.С., Кенесов Б.Н., Наурызбаев М.К., Мусина З.М. Определение среднелетучих органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции: обзор // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии*. – 2014. – № 5 (407). – С. 27-33.
- [6] Постановление Правительства Республики Казахстан от 30 декабря 2011 года № 1684 Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к объектам воспитания и образования детей и подростков».
- [7] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction: a solvent free alternative for sample preparation // *Analytical Chemistry*. – 1994. – Vol. 66(17). – P. 844A–853.
- [8] Gyorgy Vasand Karoly Vekey. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis // *Journal of mass spectrometry*. – 2004. – Vol. 39. – P. 233-251.
- [9] Llompart Maria, Ken Li, Merv Fingas. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol. 48. – P. 451–459.
- [10] Renato Baciocchi, Marina Attina, Giusy Lombardi, Maria Rosaria Boni. Fast determination of phenols in contaminated soils // *Journal of Chromatography*. – 2001. – Vol. 81. – P. 135–141.
- [11] Robert S. Dungan. Headspace Solid Phase Microextraction (HS SPME) for the Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX) in Foundry Molding Sand // *Analytical Letters*. – 2013. – Vol. 38. – P. 2393–2405.
- [12] Rusong Zhao, Xia Wang, Shan Fu, Jinpeng Yuan, Ting Jiang and Xiaobai Xu. A novel headspace solid-phase microextraction method for the exact determination of organochlorine pesticides in environmental soil samples // *Anal Bioanal Chem*. – 2006. – Vol. 384. – P. 1584–1589.
- [13] Maria Fernandez-Alvarez, Maria Llompart, J. Pablo Lamas, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares and Rafael Cela, Thierry Dagna. Simultaneous determination of traces of pyrethroids, organochlorines and other main plant protection agents in agricultural soils by headspace solid-phase microextraction–gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1188. – P. 154–163.
- [14] Brown S., Rickrode M., Caldwell T., Determination of JP-8 components in soils using solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – P. 2334–2338.
- [15] Yonghua Wang, Juan Zhang, Youchao Ding, Jia Zhou, Lixiao N, Cheng Sun. Quantitative determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using solid-phase microextraction // *J. Sep. Sci.* – 2009. – Vol. 32. – P. 3951–3957.
- [16] Mohammadi A., Ameli A., Alizadeh N. Headspace solid-phase microextraction using a dodecylsulfate-doped polypyrrole film coupled to ion mobility spectrometry for the simultaneous determination of atrazine and ametryn in soil and water samples // *Talanta*. – 2009. – Vol. 78. – P. 1107–1114.
- [17] Kenessov B.N., Koziel Jacek A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC–MS // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 674. – P. 32–39.
- [18] Rada D., Durovic, Jelena S., Gajić Umiljendić, Svjetlana B. Cupać and Ljubiša M. Ignjatović. Solid phase microextraction as an efficient method for characterization of the interaction of pesticides with different soil types // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 21(6). – P. 985-994.
- [19] Rada D. Đurović, Tijana M. Đorđević, Ljiljana R. Šantrić, Slavica M. Gašić, Ljubiša M. Ignjatović. Headspace solid phase microextraction method for determination of triazine and organophosphorus pesticides in soil // *Journal of Environmental Science and Health. Part B*. – 2010. – Vol. 45. – P. 626-632.
- [20] Fabio S. Higashikawa a,b, Maria Luz Cayuela a, Asuncion Roig a, Carlos A. Silva b, Miguel A. Sanchez-Monedero // Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOCs) in environmental samples. *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 93. – P. 2311–2318.
- [21] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Naurzybayev M.K., Koziel J.A. Effects of moisture content and solvent additive on solid-phase microextraction of total petroleum hydrocarbons from soil // *Eurasian chem-tech. Journal*. – 2012. – Vol. 14, № 4. – P. 169-176.

REFERENCES

- [1] Drugov YU.S., Rodin A.A. Analysis of contaminated soil and hazardous waste. A Practical Guide. *M.: Binokom*, 2007, 414 p. (in Russ.).
- [2] Drugov YU.S., Zenkechich I.G., Rodin A.A. A Practical Guide. - *M.: Binokom*, 2005, 743 p. (in Russ.).
- [3] Handbook of Solid Phase Microextraction. Edited by Pawliszyn J. *University of Waterloo*, Canada, 2011 (in Eng.).
- [4] Arthur C.L., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry*. 1990, 62, 2145–2148 (in Eng.).
- [5] Yegemova S.S., Kenesov B.N., Naurzybayev M.K., Musina Z.M. *Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tekhnologii*, 20145 (407), 27-33 (in Russ.).
- [6] Resolution of the Government of the Republic of Kazakhstan dated December 30, 2011 № 1684 On approval of the Sanitary Rules "Sanitary-epidemiological requirements to the objects of the upbringing and education of children and adolescents" (in Russ.).

- [7] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry*, **1994**, 66(17), 844A–853 (in Eng.).
- [8] Gyorgy Vasand Karoly Vekey. *Journal of mass spectrometry*, **2004**, 39, 233–251 (in Eng.).
- [9] Maria Llompart, Ken Li, Merv Fingas. *Talanta*, **1999**, 48, 451–459 (in Eng.).
- [10] Renato Baciocchi, Marina Attina, Giusy Lombardi, Maria Rosaria Boni. *Journal of Chromatography*, **2001**, 81, 135–141. (in Eng.).
- [11] Robert S. Dungan. *Analytical Letters*, **2013**, 38, 2393–2405 (in Eng.).
- [12] Rusong Zhao, Xia Wang, Shan Fu, Jinpeng Yuan, Ting Jiang and Xiaobai Xu. *Anal Bioanal Chem*, **2006**, 384, 1584–1589 (in Eng.).
- [13] Maria Fernandez-Alvarez, Maria Llompart, J. Pablo Lamas, Marta Lores, Carmen Garcia-Jares and Rafael Cela, Thierry Dagna. *Journal of Chromatography A*, **2008**, 1188, 154–163 (in Eng.).
- [14] Brown S., Rickrode M., Caldwell T., *Fuel*, **2008**, 87, 2334–2338 (in Eng.).
- [15] Yonghua Wang, Juan Zhang, Youchao Ding, Jia Zhou, Lixiao N, Cheng Sun. *J. Sep. Sci.*, **2009**, 32, 3951–3957 (in Eng.).
- [16] Mohammadi A., Ameli A., Alizadeh N. *Talanta*, **2009**, 78, 1107–1114 (in Eng.).
- [17] B.N. Kenessov, Jacek A. Koziel, T. Grotenhuise, L. Carlsen. *Analytica Chimica Acta*, **2010**, 674, 32–39 (in Eng.).
- [18] Rada D., Durovic, Jelena S., Gajić Umiljendić, Svjetlana B. Cupać and Ljubiša M. Ignjatović. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21(6), 985–994 (in Eng.).
- [19] Rada D. Đurović, Tijana M. Đorđević, Ljiljana R. Šantrić, Slavica M. Gašić, Ljubiša M. Ignjatović. *Journal of Environmental Science and Health. Part B.*, **2010**, 45, 626–632 (in Eng.).
- [20] Fabio S. Higashikawa a,b, Maria Luz Cayuela a, Asuncion Roig a, Carlos A. Silva b, Miguel A. Sanchez-Monedero. *Chemosphere*, **2013**, 93, 2311–2318 (in Eng.).
- [21] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Naurzybayev M.K., Koziel J.A. *Eurasian chem-tech. Journal*, **2012**, 14, 169–176 (in Eng.).

ТОПЫРАҚ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДЫ ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН АНЫҚТАУ

С. С. Егемова, Н. В. Бакайкина, К. К. Калиханов, М. Б. Алимжанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: хроматография, масс-спектрометр, ластағыштар, топырақ, микроэкстракция.

Аннотация. Органикалық ластағыштарды топырақта газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен бірлескен қатты фазалы микроэкстракция әдісін қолдану арқылы жедел анықтау әдістемесі шығарылды. Жүргізілген зерттеу жұмыстары нәтижелері бойынша кеуектер диаметрі 85 мкм болатын карбоксен/полиметилсилоксан негізіндегі экстракциялық жабынды эффективті және оңтайлы екендігі, органикалық қосылыстарды құрғақ топырақтан қатты фазалы микроэкстракция әдісімен бөлу үшін 70°C температура оңтайлы екендігі, ал ылғал топырақ үшін 50°C оңтайлы екендігі, сондай-ақ экстракция уақыты 20 минут және преинкубация уақыты 10 минут аналиттердің жақсы сигналы қамтамасыз ететіндігі анықталды. Топырақ скринингін қатты фазалы микроэкстракция әдісімен өткізген кезде талдау сезімталдығын жоғарлату үшін үлгілерді ылғалдандыру қажет және ылғал үлесі 20% болуы керек екендігі анықталды. Топырақ ылғалдылығын 0 ден 20%-ке дейін ұлғайту аналиттердің шығуын 15 есе арттыруға болатыны көрсетілді. Ұсынылып отырған әдістеме топырақ үлгілерінен улы органикалық қосылыстарды жедел анықтау үшін ұсынылған, өйткені ол органикалық ластағыштардың кең шеңберін бір мезгілде жоғары дәлдікпен және сенімділікпен анықтауға мүмкіндік береді. қатты фазалы микроэкстракция әдісі. Ал масс спектрометрмен жабдықталған хроматограф үлгідегі органикалық қосылыстардың ұлылығы жайлы толық мәлімет алуды қамтамасыз етеді.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 62 – 67

**THE STUDY OF THE POSSIBILITY OF THE PROCESSING
TAILINGS ORE SAND OF SATPAEV DEPOSITS
IN THE COMMERCIAL PRODUCT**

**A. A. Muchametzhanova¹, R. A. Shayachmetova², V. A. Kozlov²,
V. I. Kapralova¹, Sh. N. Kubekova¹**

¹Kazakh National Technical University after K. I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan,

²National Center complex processing of mineral raw materials of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vkapralova@mail.ru, kubekova_10@mail.ru

Keywords: ore, waste, enrichment, alum, alumina.

Abstract. In work the structure of the waste of the enrichment of the ilmenite sand of Satpayev's field is studied and it is established that the main productive components are silicon dioxide, oxides of aluminum, iron and potassium. The separated not magnetic part was processed the concentrated sulfuric acid, the sulphatic candle end was leached hot water. The silicic rest was separated a filtration from aluminum sulfate solution. This silicic rest can be used as a precursor in the processes of the obtaining silicaphosphative sorption materials. The filtrate was used as the initial raw materials for the synthesis of the double salt of Aluminum-Potassium sulfate. For synthesis added potassium sulfate to the filtrate in number of 80-120% from the stoichiometry ratio of K:Al = 1:1. It is shown that the heat treatment of the synthesized potassium alum it is possible to receive the aluminum oxide which is raw materials of the aluminum production, and also sulfate of potassium which can be used in agriculture as the fertilizer.

УДК622:622.7.669

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ РУДНЫХ ПЕСКОВ
САТПАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
НА ТОВАРНЫЕ ПРОДУКТЫ**

**А. А. Мухаметжанова¹, Р. А. Шаяхметова², В. А. Козлов²,
В. И. Капралова¹, Ш. Н. Кубекова¹**

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

²Национальный центр комплексной переработки минерального сырья РК, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: руда, отходы, обогащение, квасцы, глинозем.

Аннотация. Изучен состав отходов обогащения ильменитовых песков Сатпаевского месторождения и установлено, что основными продуктивными компонентами являются диоксид кремния, оксиды алюминия, железа и калия. Отделенную немагнитную часть обрабатывали концентрированной серной кислотой, сульфатный огарок выщелачивали горячей водой. Кремнеземистый остаток отделяли фильтрацией от раствора сульфата алюминия. Фильтрат использовали в качестве исходного сырья для синтеза двойной соли сульфата алюминия-калия, который вели путем добавления к фильтрату сульфата калия в количестве 80-120% от стехиометрического соотношения K:Al = 1:1. Показано, что термообработкой синтезированных алюмокалиевых квасцов можно получить оксид алюминия, являющийся сырьем алюминиевого производства, а также сульфат калия, который можно использовать в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Введение. Современные горно-металлургические комплексы Республики Казахстан, как правило, сформировались на базе крупных месторождений, таких как Жезказганское медное, Соколовское и Сарбайское железорудные, полиметаллические месторождения Восточного Казахстана и т.д. Однако запасы этих месторождений, а также подобных месторождений стран СНГ истощаются [1-5]. Учитывая, что действующие горно-металлургические предприятия в большинстве случаев являются градообразующими, с позиций учета социальных проблем, представляется целесообразным максимально продлить срок их службы. Кроме того, строительство новых крупных горно-обогащительных и горно-металлургических комбинатов в неосвоенных районах в современных условиях потребует огромных инвестиций. Поэтому восполнение и расширение сырьевой базы действующих горно-металлургических комбинатов в Казахстане в ближайшем будущем за счет вовлечения в обработку ранее не разрабатываемых средних и малых месторождений является важной актуальной задачей.

Особенностью средних и малых месторождений Казахстана является, помимо небольшого объема запасов, также многокомпонентность и относительно низкое содержание полезных компонентов, что требует разработки новых эффективных технологий переработки руд таких месторождений [6-11].

К подобным малым месторождениям можно отнести Сатпаевское (бывшее Бектемировское) месторождение ильменитовых песков, содержащих небольшие запасы титана.

Экспериментальная часть

Рудные пески Сатпаевского месторождения представлены песчано-глинистыми отложениями с содержанием глинистой составляющей от 13,4% до 81,4%. Основными глинистыми минералами по результатам рентгенофазового анализа (ДРОН-4) являются тонкодисперсный каолинит (40,0%) и кальциево-железистый слюдоподобный монтмориллонит (2,2%). Песковая часть в основном содержит кварц (34,7%) и калиевый полевой шпат (11,3%). Промышленно ценным минералом рудных песков является ильменит (8,9%). Усредненный химический состав рудных песков представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный химический состав ильменитовых песков Сатпаевского месторождения

Содержание компонентов, масс.%										
TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	п.п.п.
4,5	61,5	15,8	8,8	1,1	0,9	1,3	0,7	0,2	0,1	5,1

Из результатов анализа следует, что основными продуктивными компонентами рудных песков являются диоксид кремния, оксиды алюминия и железа, диоксид титана и оксид калия.

В настоящее время рудные пески Сатпаевского месторождения в основном подвергают механическому обогащению с целью выделения ильменитового концентрата. Образующиеся отходы обогащения в виде отвальных шламов, состоящих в основном из соединений алюминия, кремния и калия, не утилизируются, а депонируются на специальных площадках. Так как эти отходы содержат такие ценные компоненты как соединения алюминия и калия, то на наш взгляд актуальной, перспективной задачей является исследование возможности их переработки на такой товарный продукт как алюмокалиевые квасцы, широко используемые в химической, бумажной, кожевенной, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности.

Известно [12-16], что алюмокалиевые квасцы могут быть выделены в процессе охлаждения растворов, полученных, например, при добавлении сульфата калия к концентрированному горячему раствору сульфата алюминия, однако чистые исходные соли являются довольно дорогостоящими, дефицитными продуктами.

Авторами [17] был разработан способ получения алюмокалиевых квасцов из остатков доминиковых образований (черносланцевых свит), обогащенных органическим веществом и содержащих кремний, алюминий, натрий, калий, ванадий и другие металлы. Способ заключается в обработке сырья раствором серной кислоты, отделении жидкой фазы, содержащей алюминий,

калий, натрий и редкие металлы, добавлении в нее солей калия и кристаллизации алюмокалиевых квасцов в процессе охлаждения.

Данный способ был взят нами за основу при переработке отходов обогащения рудных песков Сатпаевского месторождения.

На первой стадии переработки для отделения соединений железа твердые отходы подвергали электромагнитной сепарации. Отделенную немагнитную часть обрабатывали концентрированной серной кислотой при температуре не выше 250°C в течении часа. Далее сульфатный огарок выщелачивали горячей водой при Т:Ж = 1:2 в течение 30 мин при свободной кислотности 180 г/л H₂SO₄. Кремнеземистый остаток отделяли фильтрацией от раствора сульфата алюминия. Полученный фильтрат содержал сульфат алюминия в пересчете на оксид алюминия в количестве 20 гAl₂O₃/л, при остаточном содержании свободной серной кислоты - 150 г/л и рН на уровне 0,2. Данный фильтрат использовали в качестве исходного сырья для синтеза двойной соли сульфата алюминия-калия, который вели путем добавления к фильтрату сульфата калия в количестве 80-120% от стехиометрического соотношения К:Аl = 1:1. Смешение проводили при температуре 70°C в течение 30 минут, затем образовавшуюся пульпу подвергали политермической кристаллизации до температуры 15°C. Выделившийся осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием и определяли содержание алюминия в пересчете на Al₂O₃ в твердой и жидкой фазах. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Степень извлечения сульфата алюминия в алюмокалиевые квасцы в зависимости от расхода сульфата калия. Исходная концентрация сульфата алюминия 20 гAl₂O₃/л

Расход сульфата калия K ₂ SO ₄ , % от стехиометрии	Содержание Al ₂ O ₃ в твердой фазе, %	Степень извлечения сульфата алюминия по маточному раствору, %	Остаточное содержание сульфата алюминия в маточном растворе, гAl ₂ O ₃ /л	рН маточного раствора
80	10,4	66,5	6,7	0,25
100	10,5	81,1	3,8	0,30
120	10,7	91,1	1,8	0,36

Из полученных результатов и исходя из требований межгосударственного стандарта [18] полученный нами продукт по содержанию Al₂O₃ соответствует товарному продукту - квасцам алюмокалиевым, сорт первый. Выделенный кремнеземистый остаток может быть использован в качестве прекурсора при синтезе силикофосфатных сорбционных материалов.

Так как в процессе вышеописанного синтеза алюмокалиевые квасцы кристаллизуются в виде кристаллогидрата, то далее нами была изучена кинетика их обезвоживания для выявления оптимальных параметров процесса дегидратации. Обезвоживание проводили в температурном интервале 300–450°C. Результаты исследований показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Кинетика процесса дегидратации алюмокалиевых квасцов

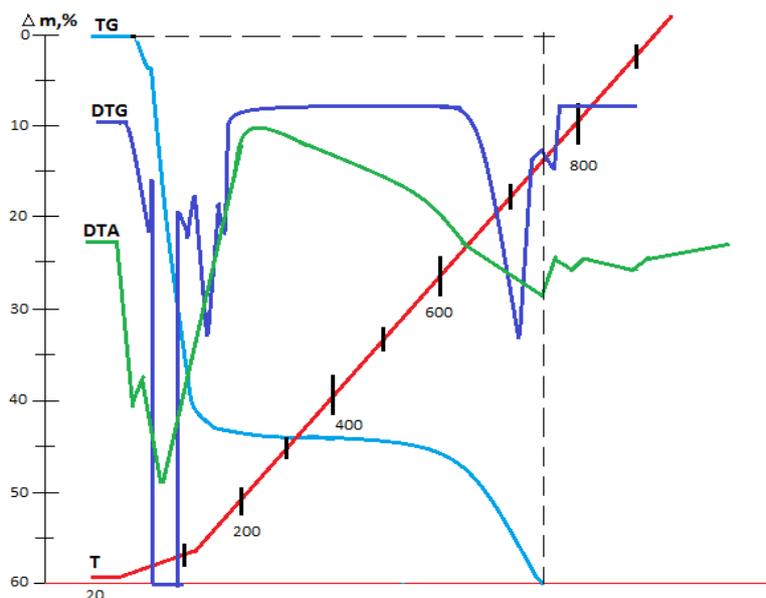
Температура процесса, °С	Масса исходных образцов, г	Изменение массы исследуемых образцов во времени до полного обезвоживания, г			
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
300	100,0	76,3	69,6	61,2	55,8
350	100,0	61,4	54,5	54,3	54,3
400	100,0	54,6	54,6	54,5	54,5
450	100,0	54,4	54,2	54,2	54,2

Из полученных данных следует, что оптимальными параметрами процесса обезвоживания алюмокалиевых квасцов, синтезированных на основе отходов обогащения рудных песков Сатпаевского месторождения, являются температура 400°C и время процесса 30 минут. После такого режима обезвоживания алюмокалиевые квасцы теряют свою способность вновь гидратироваться, что говорит о стабилизации состава обезвоженных образцов.

Также нами были изучены термические превращения синтезированного продукта с ростом температуры до 1000°C. Термический анализ образцов был выполнен на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «МОМ», (Будапешт).

Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C, режим нагрева – динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 , навеска образца – 150 мг. Чувствительность измерительных систем прибора для всех проб устанавливалась одинаковой: TG = 100 мг = 500 μV , DTA = 250 μV , DTG = 500 μV , T = 500 μV .

Идентифицирование минералов исследуемых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний TG-линий. Результаты исследований показаны на рисунке.



Дериватограмма алюмокалиевых квасцов, синтезированных на основе отходов обогащения рудных песков Сатпаевского месторождения

Результаты анализа сравнивались с данными приведенных в атласах термических кривых минералов и горных пород [19-20] и сопоставлялись с описаниями термического поведения мономинеральных проб, изложенных в других справочных источниках и накопленных в банке данных лаборатории НЦ КПМС РК, проводившей эти исследования. Из полученных данных следует, что дегидратация системы протекает в пределах 80-300°C и сопровождается потерей массы пробы $\Delta m[H_2O]=44\%$, что подтверждает достоверность вышепредставленных результатов.

В температурном диапазоне 590–760°C наблюдается интенсивная десульфурзация образца, сопровождаемая потерей массы $\Delta m[SO_n] = 24.75\%$, которая заканчивается плавной остановкой в области 890°C. Полная деструкция квасцов завершается двумя эндотермическими эффектами, природа которых, может быть связана с полиморфными превращениями.

Рентгенофазовый анализ продуктов термообработки алюмокалиевых квасцов при 700°C в течение часа, показал наличие на дифрактограмме интенсивных линий, соответствующих сульфату калия. На дифрактограмме образца, прокаленного при 900°C рефлексы, отвечающие алюмокалиевым квасцам исчезают и появляются линии альфа-оксида алюминия. Исходя из полученных результатов, можно считать, что безводные алюмокалиевые квасцы в окислительной среде разлагаются по следующей схеме:



и содержат сульфат калия и оксид алюминия.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность переработки немагнитной части твердых отходов обогащения ильменитовых песков Сатпаевского месторождения на товарный продукт – квасцы алюмокалиевые, термообработкой которых можно полу-

чить оксид алюминия – глинозем, являющийся сырьем алюминиевого производства, а также сульфат калия, который можно использовать в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Разработанная на основе проведенных исследований технология позволит комплексно перерабатывать рудные пески на целый ряд экономически важных продуктов: ильменитовый концентрат, алюмокалиевые квасцы, глинозем и удобрительные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е., Шрадер Э.А., Данильченко Л.М., Марченкова Т.Г., Саркисова Л.М., Кунилова И.В. Прогрессивные (экологически значимые) технологии переработки медно-цинкового минерального сырья техногенных месторождений: проблемы и решения // Инженерная экология. – 2004. – № 5. – С. 3-11.
- [2] Митрофанов С.И., Барский Л.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. – М.: Недра, 1974. – 277 с.
- [3] Абишев Д.Н., Еремин Ю.П. Обогащение тонковкрапленных руд – приоритетное направление горно-металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. – 2000. – № 2. – С. 96.
- [4] Чантурия В.А. Состояние и перспективы обогащения руд в России // Цветные металлы. – 2002. – № 2. – С. 15.
- [5] Абишев Д.Н., Еремин Ю.П., Петров А.А. Пути развития научных исследований в области обогащения минерального сырья // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 2. – С. 30.
- [6] Вигдергауз В.Е., Данильченко Л.М., Саркисова Л.М. Ресурсная ценность, физико-химические особенности и методы переработки техногенного медьсодержащего сырья // Цветная металлургия. – 1999. – № 1. – С. 25-31.
- [7] Фуки И.В., Бронизкая Е.С., Материкова А.М. Технологические свойства вольфрамоносной коры выветривания месторождения Коктенколь // Исследования по развитию схем и процессов обогащения руд олова, вольфрама и алюминия: Сб. науч. тр. – М., 1978. – С. 47-53.
- [8] Анкинович С.Г., Анкинович Е.А. Условия накопления и формирования рудоносных сланцев нижнего палеозоя в южном Казахстане // Геохимия осадочных пород и руд. – М.: Наука, 1968. – С. 356-375.
- [9] Бейсембаев Б.Б. Физико-химические основы технологий комплексной переработки забалансовых руд цветных и редких металлов. – Алматы, 2000.
- [10] Баранов В.Ф. Обзор мировых достижений в проектах рудоподготовки новейших зарубежных фабрик // Обогащение руд. – 2008. – № 1. – С. 8-12.
- [11] Борисенко Л.Ф., Слотвинский-Сидак Н.П. Минерально-сырьевые ресурсы ванадия и способы получения его соединений. М., 1991. – 63 с.
- [12] Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – С. 655-657.
- [13] Вассерман И.М. Производство минеральных солей. – М.: Химия. 1962. – 438 с.
- [14] Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – М.-Л.: Химия, 1978. – 364 с.
- [15] А. с. СССР № 1677023. Способ получения алюмокалиевых квасцов (Рябуха А.А., Гришаева Л.А., Ткаченко Е.Г.) Оpubл. 15.09.91, бюл. №34.
- [16] Патент РФ №2013373. Способ переработки алунитовой руды на алюмокалиевые квасцы и сульфат алюминия (Насыров Г.Ф., Немец Н.В.) оpubл. 30.05.94, бюл. № 9.
- [17] Патент РК №27377. Способ получения алюмокалиевых квасцов (Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А., Кузнецов А.Ю., Бриджен Николас, Яшин С.А.) Оpubл. 16.09.2013, бюл. №9.
- [18] Межгосударственный стандарт ГОСТ 4329-77. Квасцы алюмокалиевые. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
- [19] Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород. – Л., 1974. – 398 с.
- [20] Фекличев В.Г. Диагностические константы минералов. – М.: Недра, 1989. – 479 с.

REFERENCES

- [1] Chanturiya V.A., Vigdergauz V.E., Shrader E.A., Danilchenko L.M., Marchenkova T.G., Sarkisova L.M., Kunilova I.V. *Inzhenernaya ekologiya*, **2004**, 5, 3-11 (in Rus).
- [2] Mitrofanov S.I., Barcky L.A., Samygin V.D. Research of the minerals on enrichment. *M.: Nedra*, 1974. 277 p.
- [3] Abishev D.N., Eremin U.P. *Promyshlenosty Kazachstana* **2000**, 2,96.
- [4] Chanturiya V.A. *Zivetye metally* **2002**, 2, 15.
- [5] Abishev D.N., Eremin U.P., Petrov A.A. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syriya* **1994**, 2, 30.
- [6] Vigdergauz V.E., Danilchenko L.M., Sarkisova L.M. *Zivetye metallurgiya*, **1999**, 1, 25-31
- [7] Fuki I.V., Bronizkaya E.S., Materikova A.M. Researches on development of schemes and processes of enrichment of ores of tin, tungsten and aluminum: Sb. nauch. tr., *M.*, **1978**, 47-53.
- [8] Ankinovich S.G., Ankinovich E.A. Geochemistry of sedimentary breeds and ores. *M. : Nauka*, **1968**, 356-375.
- [9] Beisembaev B.B. Physical and chemical bases of technologies of complex processing of off-balance ores of non-ferrous and rare metals. *Almaty*, **2000**.
- [10] Baranov V.F. *Obogachenie rud*, **2008**, 1, 8-12.
- [11] Borisenko L.F., Slotvinskyi-Sidak N.P. Mineral raw material resources of vanadium and ways of receiving its connections. *M.*, **1991**, 63 p.
- [12] Pozin M.E. Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). *L.: Chimiya*, **1974**, ch.1, 655-657.

- [13] Vasserman I.M. Production of mineral salts. *M.: Chimiya*, **1962**, 438 p.
 [14] Kashkarov O.D., Sokolov I.D. Technology of potash fertilizers. *M.-L.: Chimiya*, **1978**, 364 p.
 [15] A.s. SSSR № 1677023. Sposob polucheniya alumokaliyevykh kvaszov (Riyabucha A.A., Grishaeva L.A., Tkachenko E.G.) Opubl. **15.09.91**, bull.№34.
 [16] Patent RF №2013373. Sposob pererabotki alunitovoyi rudy na alumokaliyevye kvaszy i sulfat aluminiya (Nasyrov G.F., Nemez N.V.) opubl. **30.05.94**, bull.№9.
 [17] Patent RK №27377. Sposobpolucheniyaalumokaliyevichkvasov (Shkolnik V.S., Garmenov A.A., Kozlov V.A., Kuznetsov A.U., Bridgen Nikolas, Yashin S.A.) Opubl.**16.09.2013**, bul. №9.
 [18] Mezhgosudarstvenniy standart GOST 4329-77. Kvasci alumokaliyevie. M.: IPK Izdatelstvostandartov, **2002**.
 [19] Ivanova.V.P. Thermal analysis of minerals and rocks. *L.*, **1974**, 398 p.
 [20] Feklichev V. G. Diagnostic constants of minerals. *M.: Nedra*, **1989**, 479 p.

СӘТБАЕВ КЕН ОРНЫНЫҢ КЕНДІК ҚҰМДАРЫНЫҢ БАЙЫТУ КЕЗІНДЕГІ ҚАЛДЫҚТАРЫН ТАУАРЛЫ ӨНІМДЕРГЕ ҚАЙТА ӨНДЕУДІ ЗЕРТТЕУ

А. А. Мұхаметжанова¹, Р. Ф. Шаяхметова², В. А. Козлов²,
В. И. Капралова¹, Ш.Н. Кобекова¹

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
²ҚР Минералды шикізатты кешенді қайта өңдеудің Ұлттық орталығы, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: кен, қалдықтар, байыту, ашудастар, глинозем.

Аннотация. Сәтбаев кен орнының ильмениттік құмдарды байыту кезіндегі қалдықтарының құрамы анықталған және негізгі өнімділік құрамдастары – кремний қос тотығы, алюминий, темір және калий тотықтары болып табылатыны дәлелденген. Бөліп алынған магнитсіз бөлігін шоғырлы күкірт қышқылымен өңделіп, сульфаттық тұғылды ыстық сумен шайған. Кремнеземді қалдығын алюминий сульфатының ерітіндісінен сүзу арқылы бөліп алған. Сүзіндіні қос тұзы алюминий-калий сульфатын синтездеу үшін бастапқы шикізат ретінде қолданылған. Ол үшін калий сульфатын сүзіндіге К:АІ = 1:1 стехиометриялық қатынастан 80-120 % артық мөлшерде енгізген. Синтезделген алюмокалий ашудастарды термиялық өңдеумен алюминий өндіріске негізгі шикізат болып келетін – алюминий тотығын, сонымен қатар ауылшаруашылығында тыңайтқыш ретінде пайдаланылатын калий сульфатын алу мүмкіндіктері көрсетілген.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
 SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
 ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 67 – 77

PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS USING CARBONATION RICE HUSKS, POPLAR TREE, SAXAUL, CORNCOB AND APRICOT STONES

A. R. Kerimkulova¹, M. A. Seitzhanova², M. R. Kerimkulova¹,
M. Zh. Mambetova¹, Z. A. Mansurov²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: makpal_90.90@mail.ru, almusha_84@mail.ru

Key words: carbon, carbonization, activation, sorbent, raw materials.

Abstract. In work as object of research is waste of the agricultural industry. For receiving carbon sorbents the vegetable raw materials are cheap renewable raw materials. The rice peel, core of corncobs and apricot stones are

waste of the agricultural industry. Therefore from a rice peel, cores of corncobs and apricot stones by carbonization received absorbent carbon. In advance crushed samples placed in the rotating reactor. In the inert environment at a temperature of 500°C, at nitrogen supply. Time of carbonization made 30-60 min. For improvement of physical and chemical properties of carbon materials thermochemical activation is carried out. Thermochemical activation the carbon materials is carried out with solution of 10%, 20%, 30% of hydroxide of potassium. In all experiments 5 g of carbon samples are used. The surface area of the received samples is investigated by means of a thermal desorption. The surface area is determined by the Sorbtometr-M analyzer. The structure of carbon sorbents is investigated by the JSM-6510 LA device – the scanning electronic microscopy. Sorption capacity of carbon sorbents is determined by method a methylene blue in the analyzer the photocolorimeter KFK 2. Including the full sorption capacity of samples is determined.

ӘОЖ 54.052

КАРБОНИЗАЦИЯЛАУ АРҚЫЛЫ ӨРІК СҮЙЕГІНЕН, КҮРІШ ҚАУЫЗЫНАН, СЕКСЕУІДЕН, ТЕРЕК АҒАШЫНАН ЖӘНЕ ЖҮГЕРІ СОТЫСЫНАН АКТИВТЕЛГЕН КӨМІР АЛУ

А. Р. Керімқұлова¹, М. А. Сейтжанова², М. Р. Керімқұлова¹,
М. Ж. Мәмбетова¹, З. А. Мансұров²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көміртек, карбонизация, активация, сорбент, шикізат.

Аннотация. Ұсынылған мақалада зерттеу объектісі ретінде ауылшаруашылығының қалдықтары қолданылды. Өсімдік шикізаттары көміртектегі сорбенттерді алуда арзан шикізат көзі болып табылады. Өрік сүйегі, күріш қауызы және жүгері сотысы тәрізді өсімдік шикізаттары ауылшаруашылығының қалдығы болып табылады. Сол себепті, сексеуіл, терек ағаштары, өрік сүйегі, күріш қауызы және жүгері сотысы зерттеліп, карбонизациялау арқылы активтелген көмірлер алынған. Карбонизациялау үрдісі изотермиялық жағдайда үлгілерді алдын-ала ұсақталынып алынады. Термоөңдеу реакторында, инертті ортада, 500°C температурада азот жібере отырып, 60 мин бойы жүргізілді. Өсімдік шикізаттарының физико-химиялық қасиеттерінің сапасын арттыру мақсатында термохимиялық активтеу калий гидроксидінің 10 %, 20 %, 30 % ерітінділерімен жүргізілген. Барлық жағдайда 5 г алынған көміртектегі үлгілерге калий гидроксидінің ерітіндісі араластырылған. Алынған үлгілердің меншікті беттік ауданы жылулық десорбция әдісімен зерттелді. Сорбтометр-М анализаторының көмегімен меншікті беттік аудандары анықталынған. Көміртектегі сорбенттердің құрылымдары JSM-6510 LA – сканерлеуші электронды микроскопының көмегімен зерттелінген. Көміртектегі сорбенттердің метилен көгі әдісімен сорбциялық сыйымдылығы – фотоколориметр КФК 2 анализаторында анықталынған. Зерттеудің келесі сатысында үлгілердің адсорбциялық активтілігі зерттелінген. Сондай-ақ, олардың толық ион алмасу сыйымдылықтары да анықталынған.

Кіріспе Қазіргі таңда экологиялық зиянды заттардың жиналуының салдарынан эколого-технологиялық инновацияларды жасау маңызды мәселеге айналып отыр [1]. Соның ішінде активтелген көмір негізіндегі сорбенттерді өңдеу мен өндірісте қолдану оңтайлы нәтижелерге негізделмек. Ауылшаруашылығы мен өнеркәсіп қалдықтырынан жасалынған көміртектегі материалдар – экологиялық таза әрі, экономикалық тиімді бағыт болып табылады [2-4].

Кеуекті көміртектегі материалдарды (сорбенттер) адамзат көптеген жүзжылдықтардан бері қолданып келе жатыр. XVIII ғасырдың кезінде ақ ағаш көмірді әртүрлі сұйықтықтарды тазалау мен кейбір газдарды сорбциялауға қолданған. Қазіргі таңда көміртектегі сорбенттерді қолдану адсорбциялық тазалау, бөлу және газ бен сұйық ортадағы концентрациялау технологияларының үрдістермен байланысты. Мысалы, көміртектегі гемосорбенттерді науқастардың қанын тазартуда. Сондай-ақ, оларды энтеросорбенттерді адам ағзасын зиянды заттар мен микробтардан тазалау мақсатында қолданады [5-10].

Кеуекті көміртектегі материалдарды (КМ) бастапқыда ағашты термиялық жолмен өңдеу арқылы алған, ал қазыр оларды көміртек құрамды шикізаттардың барлық түрінен алады: ағаш пен целлюлоза, таскөмір, шымтезек, синтетикалық полимерлі материалдар және әртүрлі органикалық

қалдықтар. Әлемдік заманауи өнеркәсіптер кеуекті көміртекті материалдарды жылына бір миллион тоннаға дейін шығарады.

Көміртекті сорбенттерді әртүрлі пішіндерде қолданады: 0,8 мм дейін өлшемдегі ұнтақ түрінде, ірі көлемді гранула түрінде, түрлі пішінді блоктар, пленкалар мен талшықтар түрінде. Ұнтақталған шикізаттан алынатын ұнтақ тәрізді сорбенттер кеңінен таралған.

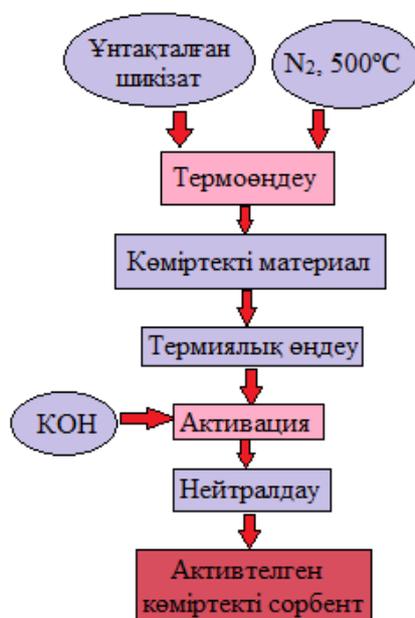
Өсімдік шикізаттары, сексеуіл, терек ағаштары және ауылшаруашылығының қалдығы болып табылатын өрік сүйегі, күріш қауызы, жүгері өздерінің табиғаты бойынша органикалық қосылыстардан, яғни аморфты кремний диоксиді мен целлюлозадан тұрады. Мысалы, күріш қауызы химиялық құрамы бойынша КҚ 35 % көміртегі және 20 % кремний диоксидін құрайды. Сол себепті, өсімдік шикізаттары көміртекті сорбенттерді алуда арзан шикізат көзі болып табылады [10-20].

Осыған байланысты жұмыстың мақсаты, карбонизациялау арқылы өрік сүйегінен, күріш қауызынан, сексеуілден, терек ағашынан және жүгері сотысынан активтелген көмір алу болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

Көміртекті сорбенттерді алуда бес түрлі өсімдік шикізаттары: сексеуіл, терек ағаштары және ауылшаруашылығының қалдығы болып табылатын өрік сүйегі, күріш қауызы, жүгері сотысы қолданылды.

Көміртекті сорбенттерді дайындау бірнеше сатыда жүргізілді, карбонизациялау, термохимиялық активтеу және нейтралдау (1-сурет). Карбонизациялау үрдісі изотермиялық жағдайда алдын ала ұсақталынған үлгілерді термоөңдеу реакторында, инертті ортада, 500°C температурада азот жібере отырып, 60 мин бойы жүргізіледі. Карбонизацияланған көміртекті материалдарды (ККМ) термохимиялық активтеу калий гидроксидінің 10 %, 20 %, 30 % ерітінділерімен жүргізілді. Барлық жағдайда 5 г алынған ККМ-ға калий гидроксидінің әр түрлі ерітінділері араластырылып, бір тәулік бойы бөлме температурасында және 100 °C температурада кептірілді. ККМ нейтралдау HCl 0,1 н ерітіндісінде 10 минут қайнатып, дистилденген сумен рН мәні 6,5-ке келгенге дейін шаю арқылы жүзеге асырылды.



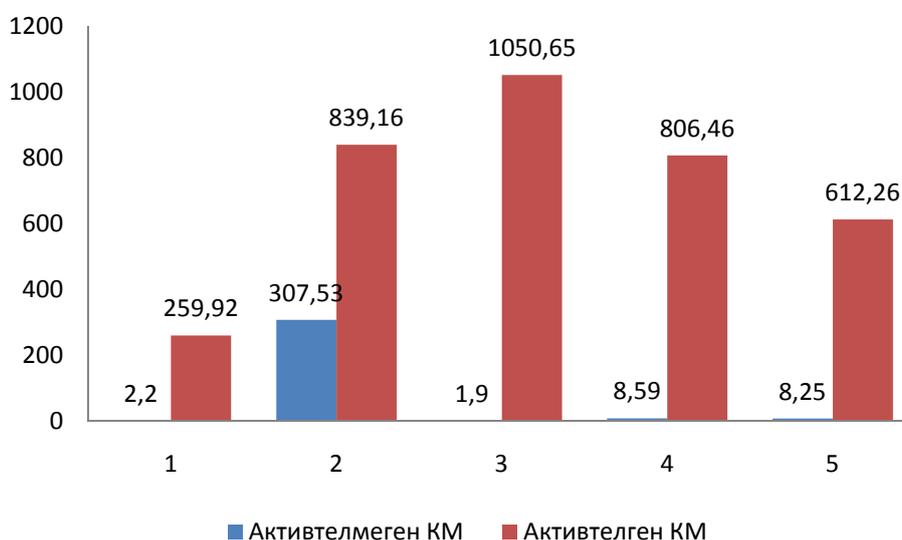
1-сурет – Активтелген көміртекті сорбенттерді алу сызбасы

Көміртекті сорбенттердің метилен көгі әдісімен сорбциялық сыйымдылығы – фотоколориметр КФК 2 және меншікті беттік ауданы – Сорботметр-М анализаторында анықталды, ал құрылымдары JSM-6510 LA – сканерлеуші электронды микроскопының көмегімен зерттелді.

Нәтижелер мен оларды талқылау

Алынған үлгілердің меншікті беттік ауданы жылулық десорбция әдісімен зерттелді. Сорбтометр-М анализаторының көмегімен карбонизацияланған жүгері сотысының (КЖС), карбонизацияланған өрік сүйегінің (КӨС), карбонизацияланған сексеуіл ағашының (КСА), карбонизацияланған күріш қауызының (ККҚ), карбонизацияланған терек ағашының (КТА) меншікті беттік аудандары анықталды.

2-ші суреттегі мәліметтер нәтижесі бойынша карбонизацияланып алынған үлгілердің ең үлкен беттік ауданды – 307,53 м²/г КӨС үлгісі көрсетті. Алайда, нарықтағы ең жақсы адсорбенттердің беттік ауданы – 307,53 м²/г мәнінен әлде қайда жоғары болғандықтан, үлгілердің беттік ауданын жоғарылату мақсатында оларды термохимиялық активтендіру жүзеге асырылды. Көміртекті үлгілерді КОН-нің 5 %, 10 %, 30 %-дық ерітінділерімен өңдеп, 500°С температураға дейін қыздыру арқылы алу нәтижесінде, көміртекті сорбенттердің меншікті беттік аудандары айтарлықтай нәтиже берді. Ең жоғары беттік ауданды 10% КОН ерітіндісімен активтелген КСА үлгісі көрсетті – 1050,65 м²/г (2-сурет).

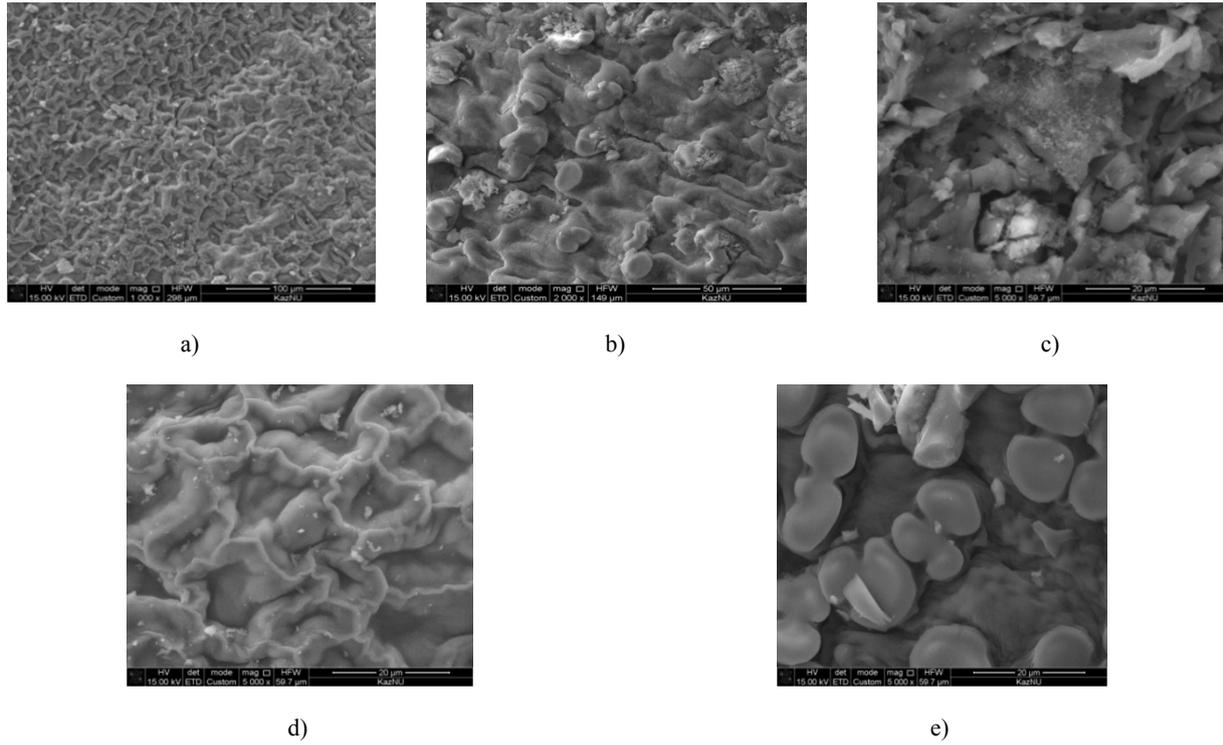


2-сурет – КМ меншікті беттік аудандары:
1 – КЖС, 2 – КӨС, 3 – КСА, 4 – ККҚ, 5 – КТА

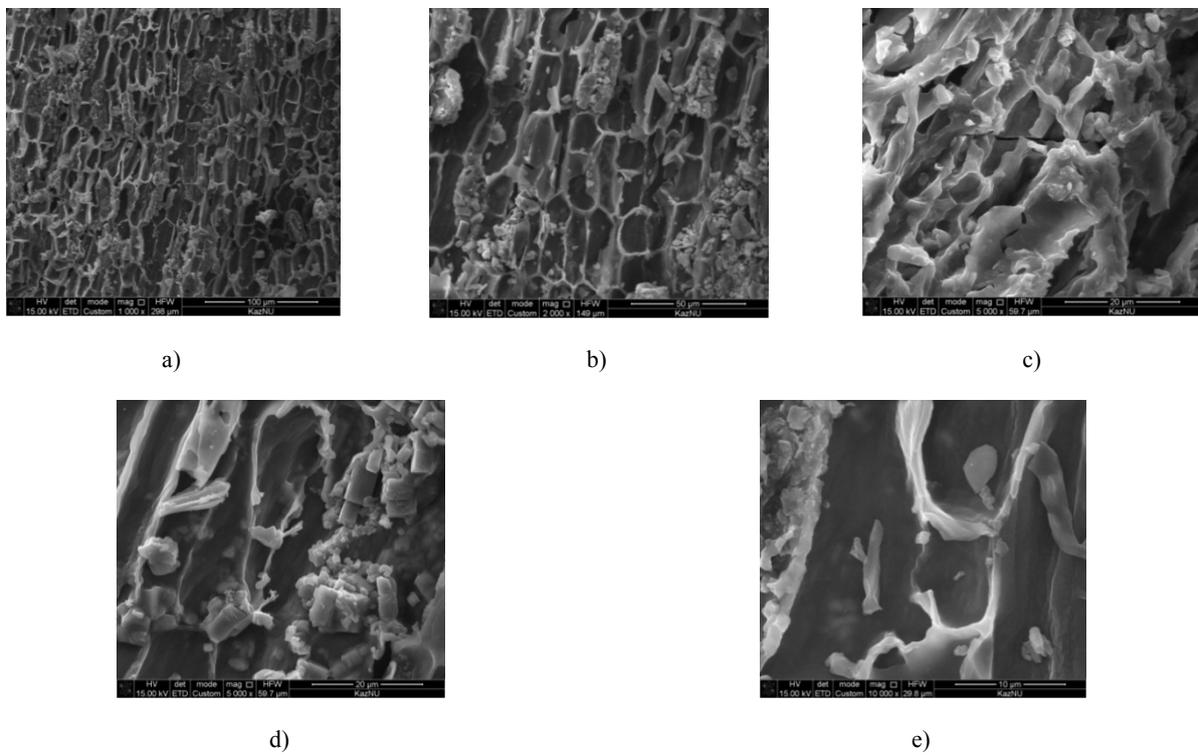
Көміртекті сорбенттердің КЖС, КӨС, КСА, ККҚ, КТА үлгілерінің құрылымдары JSM-6510 LA – сканерлеуші электронды микроскопының көмегімен зерттелді. Зерттеу нәтижелері 3–7-микросуреттерінде келтірілген.

3-7 микросуреттерінен көрініп тұрғандай карбондалып алынған үлгілердің құрылымында аз мөлшерде болса да кеуектердің бар екендігі, алайда КЖС және КТА үлгілерінің беті тығыз және кеуектердің өте аз екендігі байқалды.

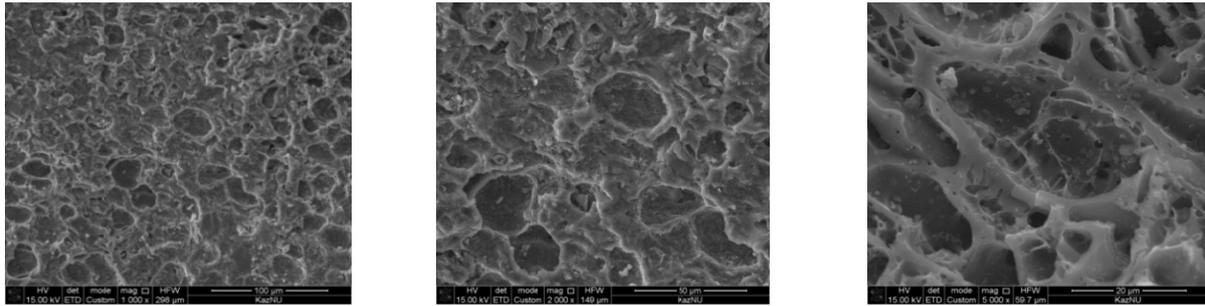
Зерттеудің келесі сатысында үлгілердің адсорбциялық активтілігі зерттелді. Метилен көгі негізіндегі көміртекті материалдардың адсорбциялық активтілігін зерттеу нәтижесінде ең жоғары мәнді КӨС – 340,96 мг/г, КСА – 339,149 мг/г көрсетті. Сондай ақ, үлгілердің озонолиз үрдісінен кейінгі метилен көгі бойынша сорбциялық сыйымдылығы КӨС – 344,58 мг/г, КСА – 348,149 мг/г-ға тең болды (1-кесте).



3-сурет – КЖС үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары:
 (a) – x 1000; (b) – x 2000; (c) – x 5000; (d) – x 5000; (e) – x 5000



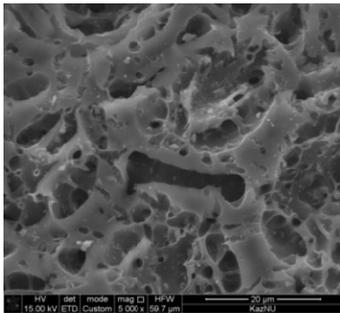
4-сурет – КСА үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары:
 (a) – x 1000; (b) – x 2000; (c) – x 5000; (d) – x 5000; (e) – x 10000



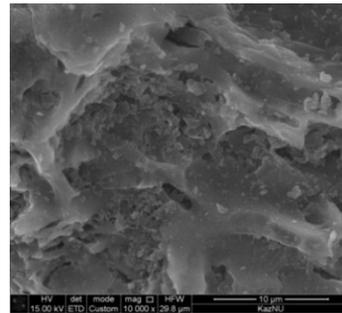
a)

b)

c)

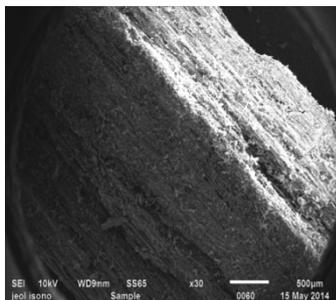


d)

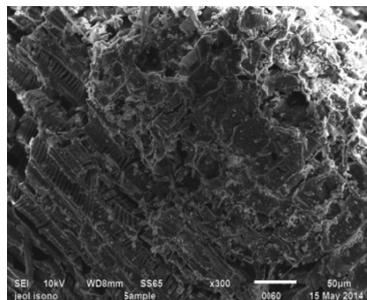


e)

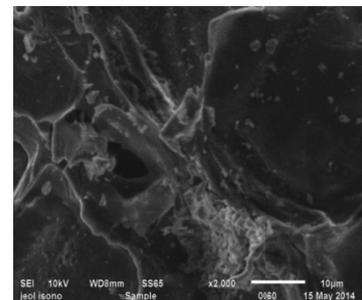
5-сурет – КӨС үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары:
(a) – x 1000; (b) – x 2000; (c) – x 5000; (d) – x 5000; (e) – x 10000



a)

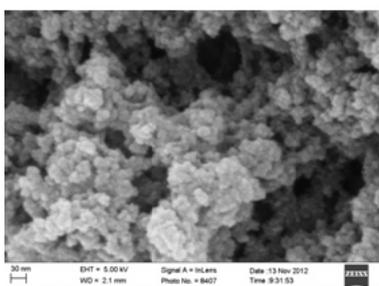


b)

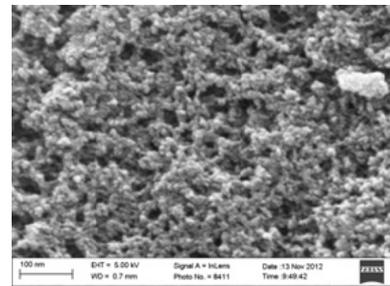


c)

6-сурет – КТА үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары:
(a) – x 30 (жалпы көрінісі); (b) – x 300; (c) – x 2000



a)



b)

7-сурет – ККҚ үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары:
(a) – x 30 (жалпы көрінісі); (b) – x 300

1-кесте – 500 °С температурада карбонизацияланған және озонлиз үрдісімен модификацияланған үлгілердің метилен көгі бойынша сипаттамалары, мг/г

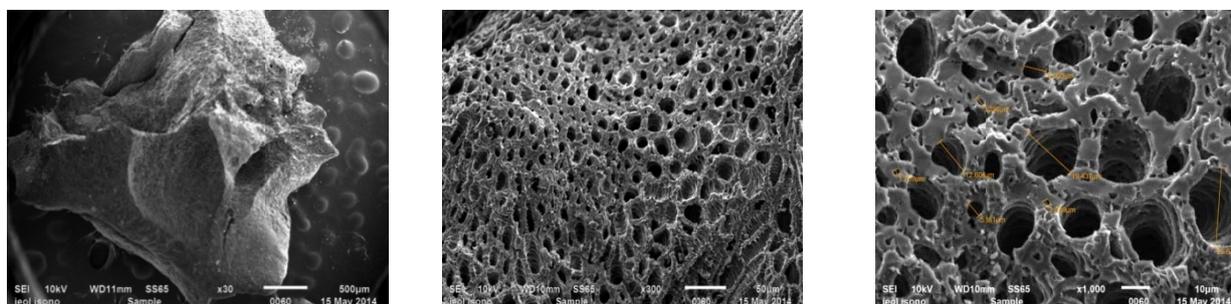
№	Үлгі	Үлгілердің озонлиз үрдісіне дейінгі метилен көгі бойынша сорбциялық сыйымдылығы	Үлгілердің озонлиз үрдісінен кейінгі метилен көгі бойынша сорбциялық сыйымдылығы
1	КЖС	330,195	335,825
2	КӨС	340,96	344,58
3	КСА	339,149	348,149
4	ККҚ	245,13	248,149
5	КТА	335,825	335,84

КЖС, КӨС; КСА, ККҚ, КТА үлгілерінің ішінде ең үлкен ион алмасу сыйымдылығын азонализден кейінгі КТА үлгісі (НСІ бойынша 3,44 мг·экв/г) көрсетті (2-кесте).

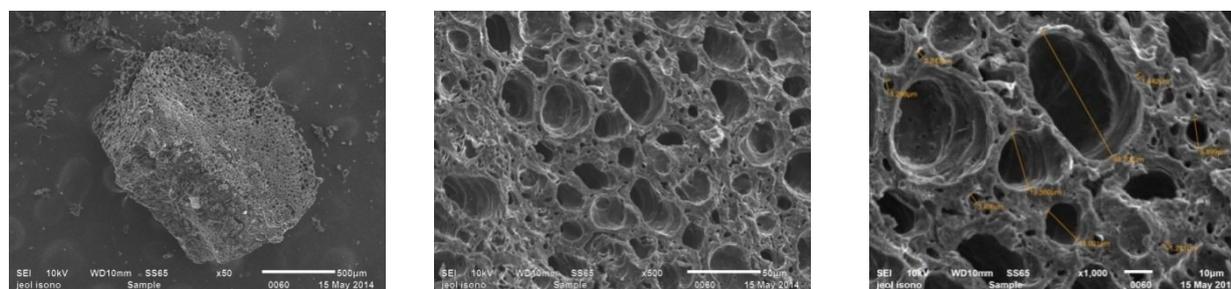
2-кесте – 500 °С температурада карбонизацияланған және озонлиздеу арқылы модификацияланған үлгілердің сипаттамалары, мг·экв/г

№	Үлгі	Толық алмасу сыйымдылығы NaOH бойынша		Толық алмасу сыйымдылығы HCl бойынша	
		Дейінгі	Кейінгі	Дейінгі	Кейінгі
1	КЖС	0,353	1,11	0,55	1,76
2	КӨС	1,44	2,42	0,76	1,98
3	КСА	0,123	2,12	1,21	2,75
4	ККҚ	0,65	1,69	1,05	2,54
5	КТА	1,3	2,17	2,14	3,44

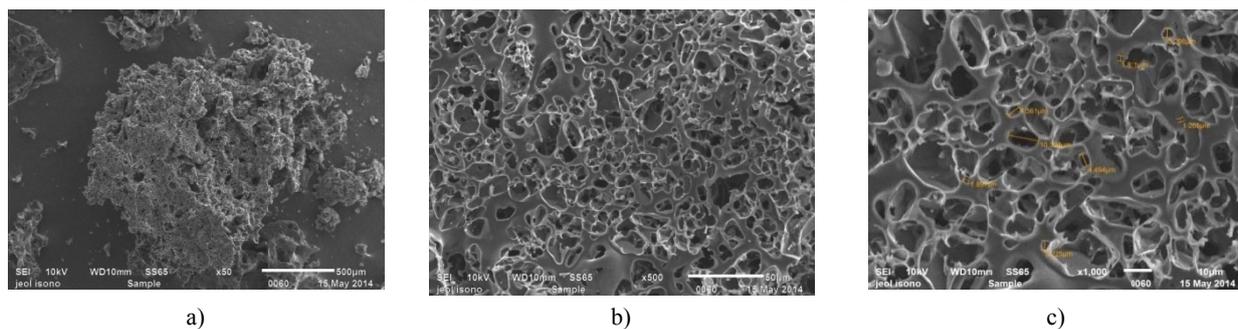
Көміртекті материалдарды КОН-нің әртүрлі концентрацияларымен өңдеп, термохимиялық активтеуден кейін үлгілердің микроқұрылымдары зерттелінді. Зерттеу нәтижелері 8–14-суреттерде келтірілген.



8-сурет – КЖС 5% КОН –пен активтелген үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары: (а) – x 50 (жалпы көрінісі); (ә) – x 300; (б) – x 1000



9-сурет – КЖС 10% КОН –пен активтелген үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары: (а) – x 50 (жалпы көрінісі); (б) – x 500; (с) – x 1000



14-сурет – ККК 30% КОН –пен активтелген үлгісінің СЭМ арқылы түсірілген бейнелері, ұлғайту шамалары: (a) – x 50 (жалпы көрінісі); (b) – x 500; (c) – x 1000

8-14 микросуреттерінен көрініп тұрғандай карбонизацияланып алынған үлгілерді термохимиялық өңдеуден кейін үлгілердің кеуектері ашылып, макро және микрокеуектердің пайда болғандығы байқалады. Сонымен қатар, егер КЖС және КТА үлгілерінің беті термохимиялық активтеуге дейін тығыз және кеуектердің өте аз болса, активтеуден кейін жоғары кеуекті материалдарға айналғандығын байқаймыз.

Қорытынды. Карбонизациялау арқылы өрік сүйегінен, күріш қаузынан, сексеуілден, терек ағашынан және жүгері сотысынан активтелген көмірлер алынды. Карбонизацияланған КМ меншікті беттік ауданын зерттеу барысында КӨС көміртекті сорбенті ең үлкен мәнге ие болса (307,53), термохимиялық өңдеуден кейін олардың беттік аудандары айтарлықтай өзгергені анықталды (КСА – 1050,65). Алынған нәтижелер озонлиз үрдісін көміртекті материалдардың бетінде оттекті топтардың түзілуіне алып келетіндігін және ионалмастырғыш қасиет беретіндігі анықталды. Тәжірибе жүзінде күріш қауызы, өрік сүйегі, терек ағашы, жүгері сотысы және сексеуіл ағашы ионалмастырғыш қасиеті бар активтелген көмірлер алуға шикізат болып табылатындығын көрсетті.

Көміртекті материалдардың термохимиялық активтеуге дейінгі және активтеуден кейінгі үлгілерінің электронды микросуреттері алу нәтижесінде активтеуден кейін үлгілер бетінің кеуектілігі жоғарылағаны анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Под ред. З.А. Мансурова Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья: монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – 301 с.
- [2] Б.Н. Кузнецов Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовский образовательный журнал. – № 12. – 1999. – С. 29-37.
- [3] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
- [4] Сейтжанова М.А., Керимкулова М.Р., Азат С., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. Разработка метода получения углерод - керамических сорбентов на основе карбонизованной рисовой шелухи и глины // VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ. Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия. – Алматы, Казахстан, 2014. – С. 258-261.
- [5] Тертышный О.А., Тертышная Е.В., Гура Д.В. Получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов // ХИМИЯ. ХИМТЕХНОЛОГИЯ. Труды Одесского политехнического университета. – 2013. – Вып. 3(42). – С. 306-309.
- [6] Swarnalatha S., Ganesh Kumar A., Sekaran G. Electron rich porous carbon/silica matrix from rice husk and its characterization // J Porous Mater. – 2008. – Vol. 16. – P. 239-245.
- [7] Khuntia S. Natural red clay media for purification of drinking water in domestic and community water supply // IUMRS, ICA. – 2013.
- [8] Азат С., Мелдебекова Г.С., Сейтжанова М.А., Керимкулова М.Р., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. Исследование свойств углеродного сорбента на основе рисовой шелухи // Вестник КазНУ. Серия биологическая. – 2014. – № 1/2 (60).
- [9] Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S., Mansurov Z.A. Carbon and Carbon Ceramic Sorbents for Separation // Theses «Carbon 2014» World Conference on Carbon, Jeju, Korea, – June, – 2014, – p. 127.
- [10] Керимкулова М.Р., Сейтжанова М.А., Азат С., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. разработка и изучение физико-химических характеристик сорбентов на основе углерода, глины и соединений серебра // VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ. Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия Алматы, Казахстан. – 2014. – С. 199-204.
- [11] Голубев В.П., Мухин В.М., Иамамьян А.Н. Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов. Росийское агентство по патентам и товарным знакам. – 1999. – Патент RU 2064429. – С. 1.
- [12] Кузнецов Б.Н. Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурьих углей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 443-459.

- [13] Багреев А.А., Брошник А.П., Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А. Влияние химической модификации скорлупы грецкого ореха на выход и пористую структуру активированного угля // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 202-206.
- [14] Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пашенко Л.В., Саранчук В.И. Получение активированных углей из фруктовых косточек // Химия твердого топлива. – 1998. – Т. 56, № 3. – С. 33-38.
- [15] Абишева А.К. Карбонизированные сорбенты на основе скорлупы грецких орехов и виноградных косточек: Автореф. ... канд. хим. наук. – Алматы: XXI век, 2002. – С. 24.
- [16] Жылыбаева Н.К. Морфология структура и свойства карбонизированных сорбентов на основе абрикосовых косточек: Автореф. канд. хим. наук: 01.04.17. – Алматы: XXI век, 2003. – С. 24.
- [17] Cazorla-Amorós D., Alcaniz-Monge J., Linares-Solano A. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption // Langmuir. – 1996. – Vol. 12, № 2. – P. 2820-2824.
- [18] Кузнецов Б.Н. // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 29.
- [19] Caturla F., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. // Carbon. – 1991. – № 29. – P. 999.
- [20] Mansurov Z.A. Some Applications of Nanocarbon Materials for Novel Devices // R. Gross et al (eds.), Nonoscale-Devices – Fundamentals. – 2006. – P. 355-368., Springer. – P. 355-368.

REFERENCES

- [1] Z.A. Mansurov (ed.) *Carbon Nanostructured Materials based on Plant Raw. Materials* Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. **2010**, 301, ISBN 9965-29-572-7. (in Russ.).
- [2] B.N. Kuznetsov *Synthesis and application of carbon sorbents. Soros Educational Journal*. **1999**, 12, 29-37 (in Russ.).
- [3] Greg S., Singh K. Adsorption, surface area, porosity. *M.:Mir*, **1984**, 310 p. (in Russ.).
- [4] Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. *VIII International Symposium. Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering*. Almaty, Kazakhstan. **2014**, 258-261. (in Russ.).
- [5] Tertyshtnyy O.A., Tertyshtna E.V., Gura D.V. *Chemistry. Chemical technology. Proceedings of the Odessa Polytechnic University*. **2013**, 3(42), 306-309. (in Russ.).
- [6] Swarnalatha S, Ganesh Kumar A, Sekaran G. *J Porous Mat*. **2008**, 16:239-245. DOI: 10.1007/s10934-008-9192-0. (in Eng.).
- [7] Khuntia S. *Proceedings of International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia*. Bangalore, India. **2013**, 158. (in Eng.).
- [8] Azat S., Meldevekova G.S., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. *Bulletin of Kazakh National University. Biology series*. **2014**, ½, 60, 3-7. (in Russ.).
- [9] Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S., Mansurov Z.A. *Proceedings of "Carbon 2014" World Conference on Carbon*, Jeju, Korea. **2014**, 127. (in Eng.).
- [10] Kerimkulova M.R., Seytzhanova M.A., Azat S., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. *VIII International Symposium. Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering*, Almaty, Kazakhstan. **2014**, 199-204. (in Russ.).
- [11] Golubev VP, Mukhin VM, Iamamyan AN *Rossiyskoe Agency for Patents and Trademarks znakam*. **1999** Patent RU 2064429. 1. (in Russ.).
- [12] Kuznetsov BN *Chemistry for sustainable development*. **2001**, 9, 443-459. (in Russ.).
- [13] Bagreev AA, AP Broshnik, arrows VV, Tarasenko Yu *Journal of Applied Chemistry*. **2001**, 74, 2, 202-206 (in Russ.).
- [14] Halushko LY, Hazipov VA Pashchenko LV, Saranchuk VI *Chemistry solid fuel*. **1998**, 56,3, 33-38 (in Russ.).
- [15] Abisheva AK *Author. ... Cand. chem. Sciences*. Almaty: XXI Century **2002**, 24 p. (in Russ.).
- [16] Zhylybaeva NK. *Sciences*: 01.04.17. Almaty: XXI Century, **2003**, 24 (in Russ.).
- [17] D. Cazorla-Amorós, J. Alcaniz-Monge, and A. Linares-Solano, *Langmuir*, vol. **1996**, 12, 2, 2820-2824 (in Eng.).
- [18] Kuznetsov BN *Soros Educational Journal*. **1999**, 12, 29 (in Russ.).
- [19] Caturla F., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F. *Carbon*. **1991**, 29, 999 (in Eng.).
- [20] Mansurov Z.A. *R. Gross et al (eds.), Nonoscale-Devices Fundamentals*. **2006**, 355-368 (in Eng.).

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ КАРБОНИЗАЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, ТОПОЛЯ, САКСАУЛА, СТЕРЖНЕЙ КУКУРУЗНЫХ ПОЧАТКОВ (КОЧЕРЫЖКИ) И АБРИКОСОВЫХ КОСТОЧЕК

А. Р. Керимкулова¹, М. А. Сейтжанова², М. Р. Керимкулова¹,
М. Ж. Мамбетова¹, З. А. Мансуров²

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

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углеродные материалы, карбонизация, активация, сорбент.

Аннотация. В работе объектом исследования являются отходы сельскохозяйственной промышленности. Для получения углеродных сорбентов растительное сырье является дешевым возобновляемым сырьем. Рисовая шелуха, стержень кукурузных початков (кочерыжки) и абрикосовые косточки являются

отходами сельскохозяйственной промышленности. Поэтому из рисовой шелухи, стержней кукурузных початков и абрикосовых косточек путем карбонизации получены активированные угли. Заранее измельченные образцы поместили во вращающийся реактор, в инертной среде при температуре 500⁰С, при подаче азота, время карбонизации составляло 30-60 мин. В целях улучшения физико-химических свойств углеродных материалов проведена термохимическая активация. Термохимическая активация карбонизованных углеродных материалов проведена с раствором 10%, 20%, 30% гидроксида калия. Во всех экспериментах использовано 5 г углеродных образцов. Удельная поверхность полученных образцов исследована с помощью тепловой десорбции. С помощью анализатора Сорбтометр-М определена удельная поверхность. Структура углеродных сорбентов исследована прибором JSM-6510 LA – сканирующей электронной микроскопии. Сорбционная емкость углеродных сорбентов определена методом метилен голубого в анализаторе фотоколориметр КФК 2. В том числе определена полная сорбционная емкость образцов.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 77 – 84

INFLUENCE OF TIME ON THE PROCESS DECOMPOSITION OF A MIXTURE OF MANGANESE AND PHOSPHORUS SLUDGE MIXTURE OF SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID

**R. M. Chernyakova, R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova,
K. D. Berzhanov, A. A. Agataeva, U. Zh. Jussipbekov, E. A. Tusupkaliev**

JSC «Chemical Sciences Institution named after A.B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan.
E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

Key words: fertilizers, manganese, sulfuric acid, phosphoric acid, leaching.

Abstract. It was established that the recovery of aluminum and manganese from the mixture of sludge in the acid phase of the "P sludge - Mn sludge - H₂SO₄ - H₃PO₄ is rectilinear time dependence. Increasing time initiates the extraction process Fe (III) in the acidic phase system. Kinetic curves are characterized by extracting potassium weakly pronounced maximum at 100 minutes of the process.

Increasing the process time of the mixture of sludge with a mixture of phosphoric acid and sulfuric acid extraction process initiates Fe (III) in the acidic phase system.

It is shown that the transition from a mixture of potassium sludge into a liquid phase process time has little effect. Kinetic curves of its recovery characterized by the presence of weakly pronounced maximum at 100 minutes of the process. K₂O recovery rate ranges from 9% to 16%. The presence of high or low on the curves determined by the ratio of sludge and the process temperature. With increasing time at low rates manganese slurry (P slurry : Mn slurry =10:0,5) in the range of 80-100 minutes transition curves are characterized by high potassium. It is possible that in such a complex system formed sulfates and phosphates that escape the process of release of potassium from the sludge.

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕСИ МАРГАНЦЕВОГО И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМОВ СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Р. М. Чернякова, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожобекова,
К. Д. Бержанов, А. А. Агатаева, У. Ж. Джусипбеков, Е. А. Тусупкалиев

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: удобрения, марганец, серная кислота, фосфорная кислота, выщелачивание.

Аннотация. Установлено, что извлечение марганца и алюминия из смеси шламов в кислую фазу системы «Р шлам – Mn шлам – H_2SO_4 – H_3PO_4 » носит прямолинейную зависимость от времени. Повышение времени инициирует процесс извлечения Fe (III) в кислую фазу системы. Кинетические кривые извлечения калия характеризуются наличием слабо выраженного максимума при 100 минутах процесса.

Повышение времени процесса разложения смеси шламов смесью фосфорной и серной кислот инициирует процесс извлечения Fe (III) в кислую фазу системы.

Показано, что на переход калия из смеси шламов в жидкую фазу продолжительность процесса оказывает незначительное влияние. Кинетические кривые его извлечения характеризуются наличием слабо выраженного максимума при 100 минутах процесса. Степень извлечения K_2O колеблется в пределах от 9% до 16%. Наличие максимума либо минимума на кривых определяется соотношением шламов и температурой процесса. С ростом времени при условии низкой нормы марганецсодержащего шлама (Р шлам : Mn шлам = 10: 0,5) в интервале 80-100 минут кривые перехода калия характеризуются наличием максимума. Не исключено, что в столь сложной системе образуются сульфаты и фосфаты, которые экранируют процесс выхода калия из шламов.

В результате деятельности промышленных предприятий в настоящее время происходит накопление отходов как фосфорной промышленности, так и металлургической промышленности. Это является источником загрязнения окружающей среды, которое вызывает нарушение сложившихся в природе экологических связей. С другой стороны техногенные отходы могут рассматриваться как достаточно концентрированное сырье для организации производства полезных целевых продуктов. Наиболее перспективным способом утилизации отходов является их использование в производство минеральных удобрений.

Известковый шлам является малоизученным фосфорсодержащим отходом производства фосфора. Согласно данным химического анализа известковый шлам содержит: P_2O_5 общ. 18,0%, из которых 0,94% P_2O_5 находится в водорастворимой форме; 16,7% P_2O_5 – в 0,4% соляной кислоте; в 2% лимонной кислоте – 13,8% P_2O_5 ; и 17,9% цитрате аммония [1]. Высокое содержание в известковом шламе P_2O_5 (более 18%) позволяет использовать его в качестве основного фосфатного сырья в производстве фосфорных удобрений.

Наличие в марганецсодержащих отходах марганца позволяет рассматривать их в качестве недорогого сырья для получения фосфорных удобрений, в состав которых входит микроэлемент марганец. Одновременное присутствие в таких удобрениях фосфора и марганца, во-первых, повышает сумму питательных компонентов, улучшает качество фосфорных удобрений, а, во-вторых, может активизировать действие фосфатной части удобрения.

Существуют различные методы переработки марганецсодержащих отходов. Наиболее распространенным является тукосмешение [2-4]. Основными недостатками такого способа являются неравномерность распределения микроэлементов на гранулах в связи с определенным процентом (не более 2%) связующего, высокий процент истирания гранул при хранении и транспортировке удобрений, использование дорогостоящих неорганических солей, и сегрегация микроэлементов, многостадийность процесса.

В научно-патентной литературе имеются работы, связанные с получением марганизированных удобрений путем кислотного разложения исходного сырья, в основном серно-кислотный метод [5-7]. Серно-кислотные способы имеют недостатки в плане использования сырья, как

правило, это высококачественные фосфаты (апатиты), либо уже готовые удобрения, а также дорогостоящие неорганические соединения.

Более перспективным методом получения фосфорных марганецсодержащих удобрений является серно-фосфорно-кислотное разложение смеси известкового шлама с марганцевым шламом. В работе исследовали влияние времени и температуры процесса, соотношения «известковый шлам (P шлам) : марганецсодержащий шлам (Mn шлам) на переход основных компонентов из сырья в жидкую фазу системы «P шлам – Mn шлам – H₂SO₄ – H₃PO₄» методом математического планирования ортогонального 3-х факторного эксперимента 2-го порядка [8-10]. Переменными факторами процесса являлись: время X₁ = (30-180 минут), температура X₂ = (25-90)°C, соотношение «P шлам : Mn шлам» – X₃ = (10: 0,5-1,5) масс. части. Определяемыми параметрами в кислотной фазе являлись содержание (%): Mn – Y₁, Fe (III) Y₂, K₂O – Y₃, Al₂O₃ – Y₄, Fe (II) – Y₅. Норма серной кислоты рассчитывалась на стехиометрический расход, необходимой на связывание марганца, железа, кальция и магния в марганецсодержащем шламе, а фосфорной кислоты – на содержание (40-44)% P₂O₅ в продукте разложения смеси шламов.

Координаты центра плана, интервалы варьирования и уровни исследования приведены в таблице.

Координаты центра плана, уровни варьирования

Параметры	X ₁ , мин	X ₂ , °C	X ₃ , соотношение P шлам : Mn шлам
Z	105	57,5	10:1
Z _r	40	19,5	10:0,3
+1	145	77	10:1,3
- 1	60	38	10:0,7
+1,682	180	90	10:1,5
-1,682	30	25	10:0,5

В результате обработки экспериментальных данных по выщелачиванию основных компонентов из смеси шламов получены уравнения регрессии 1-5, адекватно описывающие эксперимент, т.к. F < F_{1-p}(f₁, f₂) для Y_{Mn} (5,02566 < 5,09999), для Y_{Fe3+} (0,8506 < 5,0), Y_{K2O} (0,3622 < 5,0), для Y_{Al2O3} (0,893223 < 5,099999), и позволяющее количественно рассчитать переход этих компонентов из сырья в кислую фазу системы при различных комбинациях основных факторов.

$$Y_{Mn} = 1,324 + 0,037X_1 + 0,149X_2 + 0,13X_3 + 0,021X_1^2 - 0,095X_2^2 - 0,234X_3^2 + 0,064X_1X_2 + 0,161X_1X_3 - 0,0287X_2X_3 \quad (1)$$

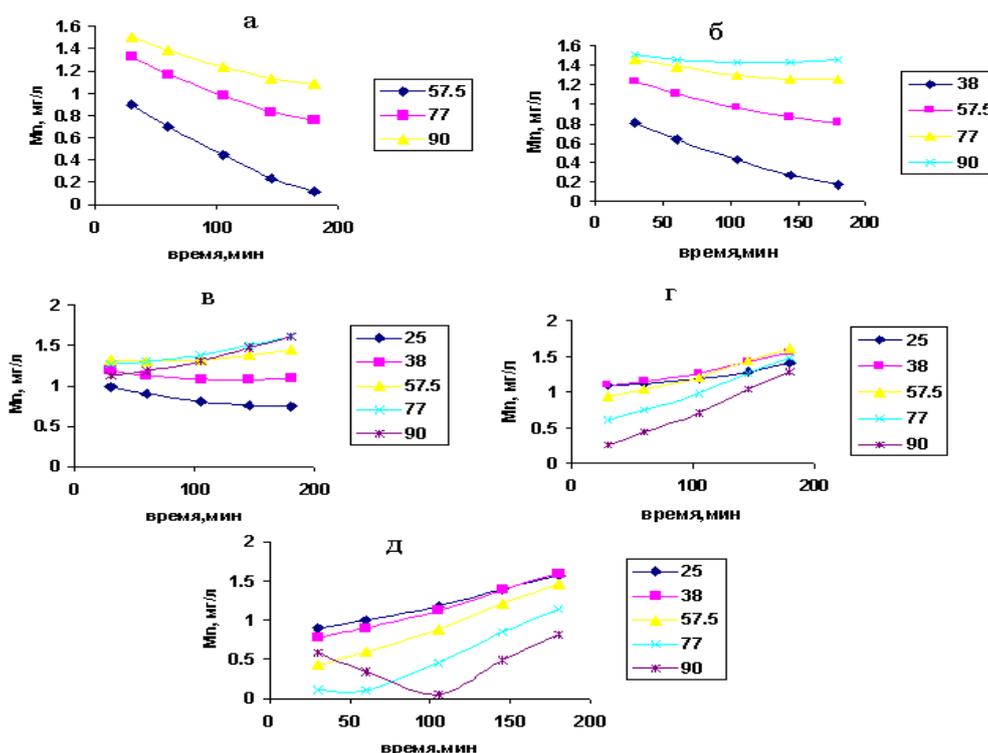
$$Y_{Fe3+} = 0,692 - 0,106X_1 - 0,081X_2 + 0,189X_3 - 0,045X_1^2 - 0,048X_2^2 - 0,127X_3^2 + 0,109X_1X_3 - 0,102X_2X_3 \quad (2)$$

$$Y_{K2O} = 0,533 + 0,047X_2 + 0,055X_3 - 0,023X_1^2 - 0,054X_2^2 - 0,11X_3^2 + 0,033X_1X_2 + 0,033X_1X_3 - 0,06X_2X_3 \quad (3)$$

$$Y_{Al2O3} = 0,826 + 0,054X_2 + 0,162X_3 + 0,061X_1^2 + 0,076X_2^2 - 0,172X_3^2 - 0,047X_1X_2 + 0,143X_1X_3 - 0,239X_2X_3 \quad (4)$$

Ниже приводятся графические зависимости влияния времени на извлечение марганца, железа (III), калия и алюминия из смеси шламов в жидкую фазу системы «P шлам - Mn шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄».

Как видно из рисунка 1 фактор времени перехода марганца из смеси шламов взаимосвязан с их соотношением. Ход кривых во всем исследуемом интервале температур для соотношений «P шлам : Mn шлам» равных 10:0,5-0,7 одинаков. С увеличением времени процесса для указанных соотношений переход марганца в кислую фазу системы уменьшается (рисунок 1 а, б). Наибольший переход Mn (0,92-1,55 мг/л) из шламов происходит за 30 минут процесса.



Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д)

Рисунок 1 – Влияние времени на извлечение марганца из смеси шламов

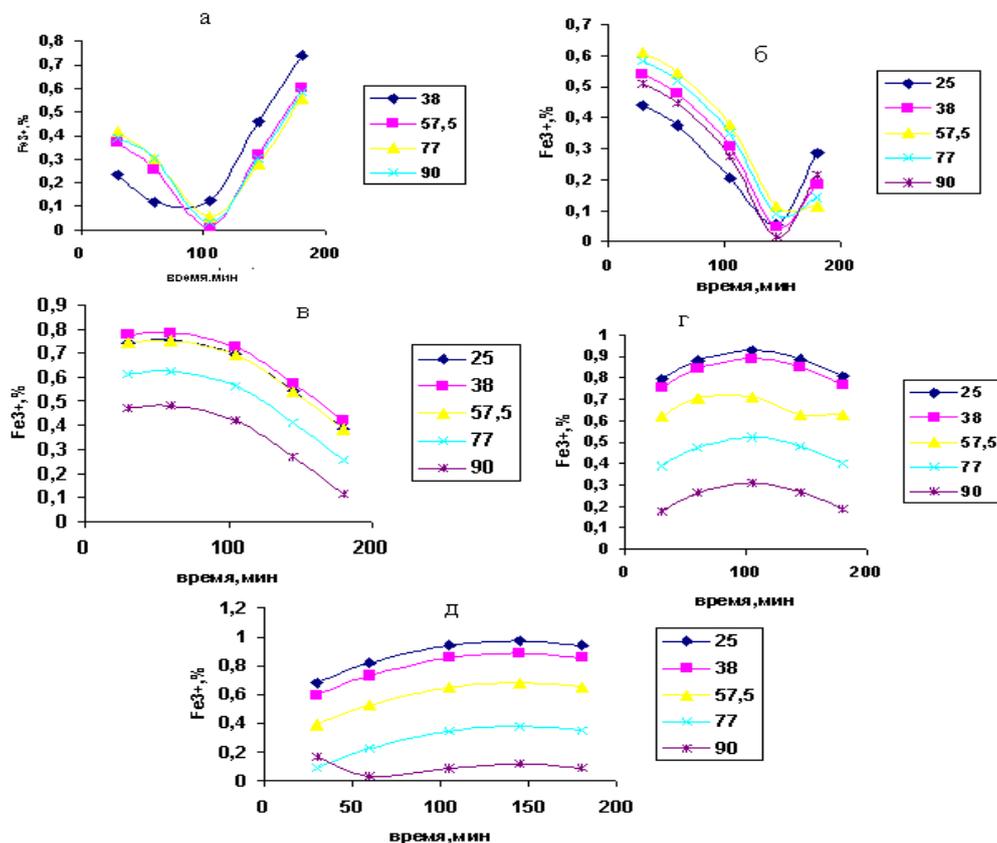
Увеличение продолжительности процесса кислотного разложения смеси шламов для соотношения 10:1 практически не оказывает влияния (рисунок 1 в), в то время как для соотношений 10:1,3-1,5 происходит увеличение содержания Mn в кислотной вытяжке (рисунок 1 г, д). При 180 мин процесса достигается наиболее высокий выход марганца из смеси шламов (1,0-1,6 мг/л). Обращает внимание ход кривой для соотношения 10 : 1,5 при 90°С (рисунок 1 д). На кривой перехода Mn имеется минимум при 100 мин процесса. Возможно, что при 90°С в начальный момент процесса создаются условия образования пленки из фосфатов, оседающих на зернах Mn шлама и препятствующих его разложению. Свыше 100 мин процесса она, возможно, растворяется в смеси кислот, освобождая доступ кислотных реагентов к зернам марганецсодержащего шлама, что приводит к увеличению марганца в кислой фазе системы. Судя по характеру кривых, в указанном интервале соотношений шламов сохраняется тенденция к увеличению перехода марганца в жидкую фазу системы с ростом времени процесса.

Следует отметить, что содержание Mn в кислой фазе исследуемой системы за 30 мин для соотношений «P шлам : Mn шлам» равных 10:0,5-0,7 такое же как и за 180 мин для соотношений 10:1,3-1,5 и составляет 1,0-1,5 мг/л. То есть процесс разложения шламов для соотношений «P шлам : Mn шлам» равных 10:1,3-1,5, когда норма марганцевого шлама увеличивается, желательно проводить при длительности свыше 3 часов.

Извлечение железа (III) в зависимости от времени представлено на рисунке 2, откуда видно, что временной фактор процесса взаимосвязан с соотношением шламов больше, чем с температурой процесса их разложения. Кинетические кривые извлечения трехвалентного железа от времени при низкой норме марганецсодержащего шлама (P шлам : Mn шлам=10: 0,5-0,7) носят экстремальный характер и характеризуются наличием минимума в интервале 100-150 минут процесса (рисунок 2 а, б).

Появление минимума на кривых перехода железа (III) в кислую фазу системы, возможно, обусловлено тем, что с увеличением продолжительности процесса до 100-150 минут образуются малорастворимые фосфаты железа, а свыше этого времени происходит их растворение в сульфатно-фосфатной смеси кислот. Кривые перехода железа (III) от времени в кислую фазу системы при

условии больших норм марганцевого шлама, для соотношений Р шлам : Мп шлам = 10: 1,0-1,3, имеют слабовыраженный максимум при 90-100 минутах процесса (рисунок 2 в, г). Уменьшение перехода трехвалентного железа с увеличением времени также, по-видимому, связано с образованием фосфатов железа при длительном контакте смеси шламов со смесью кислот.

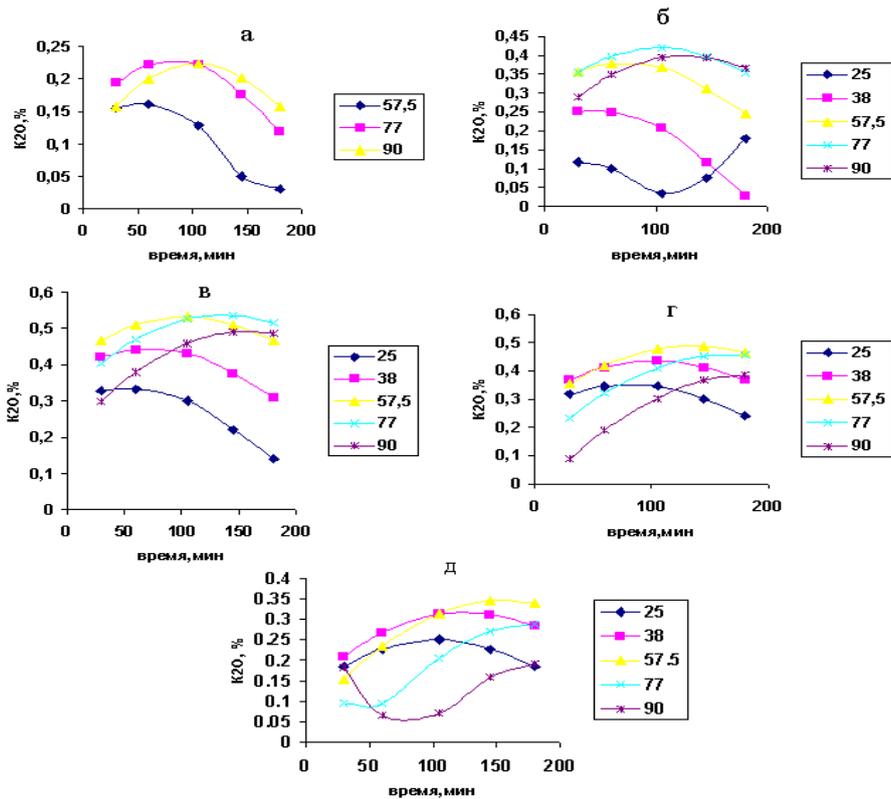


Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д)
Рисунок 2 – Влияние времени на извлечение Fe³⁺ из смеси шламов

Переход трехвалентного железа из смеси шламов в кислую фазу системы практически не зависит от времени при условии большой нагрузки марганецсодержащего шлама, когда соотношение Р шлам : Мп шлам равно 10: 1,5 (рисунок 2 д). Варьируя продолжительность процесса и учитывая норму марганецсодержащего шлама можно получать жидкую фазу исследуемой системы с минимальным и максимальным содержанием трехвалентного железа. Следует отметить, что наибольший переход марганца из марганецсодержащего шлама при его большой норме достигается в условиях длительного процесса разложения (рисунок 1 в, г), а в этом случае содержание трехвалентного железа снижается (рисунок 2 в, г).

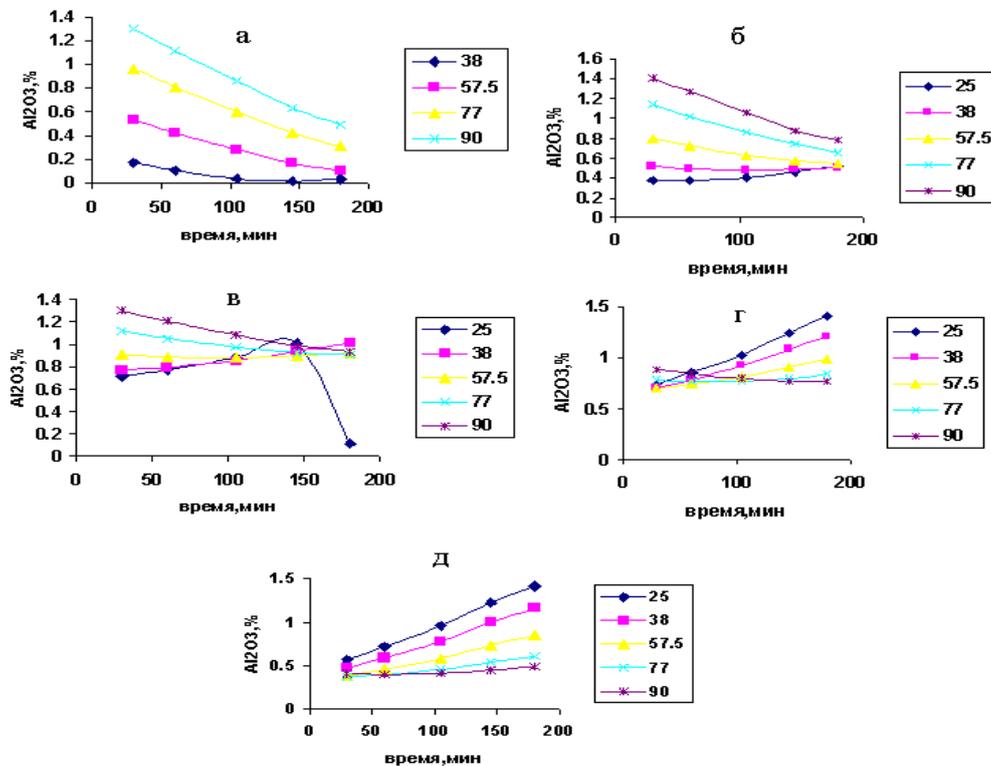
На рисунке 3 представлено извлечение калия в пересчете на K₂O из смеси шламов в кислую фазу системы «Р шлам - Мп шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄». Кривые извлечения калия от времени носят экстремальный характер.

Наличие максимума либо минимума на кривых определяется соотношением шламов и температурой процесса. С ростом времени при условии низкой нормы марганецсодержащего шлама (Р шлам : Мп шлам = 10: 0,5) в интервале 80-100 минут кривые перехода калия характеризуются наличием максимума. Не исключено, что в столь сложной системе образуются сульфаты и фосфаты, которые экранируют процесс выхода калия из шламов. Возможно, что упрочнение сульфатно-фосфатной корки на зернах сырья с увеличением температуры приводит к наличию максимума для всех соотношений Р шлам : Мп шлам. Наибольший выход калия из смеси шламов в кислую фазу исследуемой системы происходит при 80-120 минутах. Степень его извлечения достигает 8,5 - 15,5%. То есть для наиболее полного перехода калия из шламов в кислую фазу



Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д).

Рисунок 3 – Влияние времени на извлечение K_2O из смеси шламов



Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д).

Рисунок 4 – Влияние времени на извлечение Al_2O_3 из смеси шламов

системы необходима продолжительность процесса их разложения не более 150 минут. Что же касается извлечения алюминия (Al_2O_3), то с увеличением времени контакта смеси шламов со смесью кислот его содержание в жидкой фазе системы уменьшается для соотношений шламов равных 10:0,5-1,0 (рисунок 4 а-в) и увеличивается для соотношений Р шлам : Mn шлам =10:1,3-1,5 (рисунок 4 г, д). Последнее обусловлено ростом нормы Mn – содержащего шлама, в котором также присутствует алюминий.

Учитывая требования по содержанию алюминия в удобрительных продуктах разложение смеси шламов смесью серной и фосфорной кислот необходимо проводить при длительности процесса не свыше 50 минут для высоких норм марганецсодержащего шлама и при 180 минутах для низкого его расхода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мусаева А.Ж., Чернякова Р.М., Саржанов С.Б., Джусипбеков У.Ж., Батырбеков Е. Переработка известкового шлама на фосфорсодержащее удобрение // Изв. МОН РК. Сер. хим. – 2003. – №3. – С. 26-30.
- [2] Пат. 2142444 РФ. Способ получения гранулированных сложных удобрений с микроэлементами / Бродский А.А., Тигонен В., Овчинникова К.Н.; опубл. 05.03.99, Бюл. №3. – 5 с.
- [3] Пат. 22221760 РФ. Способ получения комплексных удобрений с микроэлементами / Чернышева Л.А., Козырева О.И.; опубл. 20.01.04, Бюл. №1. – 5 с.
- [4] А. с. 1263684. СССР. Способ получения гранулированного суперфосфата / Гумбатов М.О., Федюшкин Б.Ф., Агаев Н.А., Зейналова С.А.; опубл. 15.10.86, Бюл. №38. – 4 с.
- [5] А. с. 1444325. СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата / Насибов И.О., Султанов Т.И., Гусейнов М.Н., Рукин Я.В., Весенин Н.В., Дубинин В.Г., Бушуев Н.Н., Бельская Н.П., Мурадова М.Г., Гумбатов М.О.; опубл. 15.12.88, Бюл. №46. – 5 с.
- [6] А. с. 783293. СССР. Способ получения суперфосфата /Завертяева Т.И., Трубицына Г.Я., Бабкин В.В., Усов Г.А., Ямром В.Н.; опубл. 30.11.80, Бюл. №44. – 5 с.
- [7] А. с. 1699985. СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата /Гришаев И.Г., Рустапов Ф.А., Гумбатов М.О.; опубл. 23.12.91, Бюл. №47. – 5 с.
- [8] Ахназарова С.Л., Драздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотнокислотного разложения котельного молока // Хим. пром-сть. – 1984. – №7. – С. 428-430.
- [9] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Наука, 1978. – 319 с.
- [10] Умирбаева Р.С., Шееко В.М. Применение метода рототабельного планирования экспериментов второго порядка в изучении разрушения шламовой структуры твёрдофазными сорбентами // Мех. и мод. проц. тех. – 1996. – № 2. – С. 219-223.
- [11] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. Study of sulfuric acid processes of decomposition of manganese containing slurry. Influence of concentration acid and its norms on removal degree of manganese ions from manganese slurry acidic solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 233-238.
- [12] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. Study of sulfuric acid decomposition processes of manganese –sludge. Message 2. Effect of temperature and duration of the process for extraction of Mn^{2+} manganese sludge into sulfuric acid solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 85-90.
- [13] Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
- [14] Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- [15] Якушина Н.И., Бахтенко Е. Ю. Физиология растений. – М.: Владос, 2005. – 464 с.
- [16] Винник М.М., Ербанова Л.Н. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кор-мовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
- [17] Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1983. – 304 с.
- [18] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. –К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
- [19] Шарло Г. Методы аналитической количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 975 с.
- [20] Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 496 с.

REFERENCES

- [1] Musaeva A., Chernyakova R.M., Sarzhanov S.B., Dzhussipbekov U.Zh., Bатыrbekov E. *News R.K., Ser.him*, **2003**, 3, 26-30 (in Russ.).
- [2] Pat. 2142444 Russia. Brodsky A.A., Tigonen V., Ovchinnikov K.N.; publ. **05.03.99**, 5 p. (in Russ.).
- [3] Pat. 22221760 Russia. Chernyshev L.A., Kozyrev O.I.; publ. **20.01.04**, 5 p. (in Russ.).
- [4] A.S 1263684 Russia. Humbatov M.O., Fedyushkin B.F., Agaev N.A., Zeynalova S.A.; publ. **15.10.86**, 4 p. (in Russ.).
- [5] A.S 1444325 Russia. Nasibov I.O., Sultanov T.I., Huseynov M.N., Rukin Y.V., Vesenina N.V., Dubinin., Bushuyev N.N., Bielsko N. P., Muradova M.G., Humbatov M.O.; publ. **15.12.88**, 5 p. (in Russ.).
- [6] A.S 783293 Russia. Zavertyaev T.I., Trubitsyna G.Y., Babkin V.V., Usov G.A., Yamrom V.N.; publ. **30.11.80**, 5 p. (in Russ.).

- [7] A.S 1699985 Russia. Grishaev I.G., Rustamov F.A., Humbatov M.O.; publ. **23.12.91**, p. 5 (in Russ.).
- [8] Ahnazarova S.L., Drazdova V.I., Kononov N.V., Kafarov V.V. *Chem. ind.*, **1984**, 7, 428-430 (in Russ.).
- [9] Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimization experiment in chemistry and chemical technology. M: Nauka, **1978**, 319 p. (in Russ.).
- [10] Umirbaeva R.S., Cheeko V.M. *Mech. mod. of tech.*, **1996**, 2, 219-223 (in Russ.).
- [11] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. *Chem. Zh. Kazakhstan*, **2014**, 1, 233-238 (in Russ.).
- [12] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. *Chem. Zh. Kazakhstan*. **2014**, 2, 85-90. (in Russ.).
- [13] Lepilina R.G., Smirnova N.M. The thermograms of inorganic phosphate compounds. L.: Nauka, **1984**, 334 p. (in Russ.).
- [14] Kabat-Pendias A., Pendias. H. Trace elements in soils and plants. M.: Mir, **1989**, 439 p. (in Russ.).
- [15] Yakushina N.I., Bahtenko E.Y. Vegetable physiology. M.: Vldos, **2005**, 464 p. (in Russ.).
- [16] Winnick M., Erbanova L.N. Methods for analysis of phosphate raw materials, phosphate and compound fertilizers, feed phosphates. M.: Chemistry, **1975**, 218 p. (in Russ.).
- [17] Posin M.E. The technology of mineral salts. L.: Chemistry, **1983**, 304 p. (in Russ.).
- [18] Tarasevich J.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals. K.: Naukova Dumka, **1975**, 351 p. (in Russ.).
- [19] Charlot G. analytical methods quantitative analysis of inorganic compounds. L.: Chemistry, **1965**, 975 p. (in Russ.).
- [20] Gafarov V.V. Cybernetics methods in chemistry and chemical technology. M.: Chemistry, **1971**, 496 p. (in Russ.).

МАРГАНЕЦ ЖӘНЕ ФОСФОРДАН ТҮРАТЫН ҚОСПАЛАРДЫ КҮКІРТ ЖӘНЕ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ҚОСПАСЫМЕН ЫДЫРАТУ ҮРДІСІНЕ УАҚЫТТЫҢ ӘСЕРІ

**Р. М. Чернякова, Р. А. Қайынбаева, Н. Н. Қожабекова,
К. Д. Бержанов, А. А. Ағатаева, Ө. Ж. Жүсіпбеков, Е. А. Түсіпқалиев**

АҚ «А. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: тыңайтқыш, марганец, күкірт қышқылы, фосфор қышқылы, сілтілендіру.

Аннотация. Шламдар қоспасынан марганец пен алюминийді «Р шлам – Mn шлам – H₂SO₄ – H₃PO₄» жүйесінің қышқыл фазасына бөліп алу уақытқа тікелей байланысты екені анықталды. Уақытты арттыру жүйенің қышқыл фазасына Fe (III) бөліп алу процесін жылдамдатады. Калийді бөліп алудың кинетикалық қисықтары процестің 100-минутында әлсіз көрінген максимумның болуымен сипатталады.

Шламдар қоспаларының фосфор және күкірт қышқылдарының қоспаларымен ыдырау процесінің уақытын арттыру жүйенің қышқыл фазасына Fe (III) бөліп алу процесін жылдамдатады.

Шламдар қоспасынан сұйық фазаға калийдің өтуіне процестің ұзақтығы онша әсер етпейтіні көрсетілді. Оны бөліп алудың кинетикалық қисықтары процестің 100-минутында әлсіз көрінген максимумның болуымен сипатталады. K₂O бөліну дәрежесі 9 %-дан 16 %-ға дейінгі аралықта өзгеріп тұрады. Тұнба қатынасы және технологиялық температура қисықтарының жоғары және төмен болуы анықталады. Марганец суспензия (Р суспензия:Mn суспензия 10: 0,5) төмен ставкалар бойынша уақыт ұлғаюына 80-100 минут өтпелі қисық диапазонында жоғары калий сипатталады. Ол осындай күрделі жүйесінде тұнба калий шығару процесінде сульфаттар және фосфаттар қалыптасуы мүмкін.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 85 – 92

**EXTRACTION OF USEFUL COMPONENTS
FROM THE MIXTURE OF MANGANESE AND PHOSPHORUS WASTE
IN SULFURIC-PHOSPHORIC SOLUTION****U. Z. Jussipbekov, N. N. Kozhabekova, R. A. Kaiynbayeva,
R. M. Chernyakova, K. D. Berzhanov, K. Y. Yermekova**

JSC «Chemical Sciences Institution named after A. B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

Key words: manganese, fertilizers, sulfuric acid, phosphoric acid, leaching.

Abstract. Found that with increasing temperature the contents of Mn and K in the liquid phase of the "P sludge - Mn sludge - H₂SO₄ - H₃PO₄» increases through a minimum at 45-52 °C relations for P sludge: Mn sludge = 10: 0.5-0.7, over a specified ratio curves are characterized by a maximum at 52-55°C. Contents Fe (III) with an increase in temperature to 55-60 °C increases and decreases over said temperature ratio for the sludge F:Mn = sludge 10: 0.5-1.0, and continuously decreases with increasing temperature rate for mixtures with Mn slurry 13 -15g 100g P sludge. Al₂O₃ transition from a mixture of sludge is directly dependent on the temperature at a rate of Mn sludge 5-10 g per 100 g P sludge and in reverse at a rate of 13-15g Mn cuttings to 100 g P sludge. Optimum decomposition temperature slurries fullest transition manganese in an acidic solution, but with minimum extraction of iron and aluminum is 25-30°C, P slurry: Mn sludge =10:0.5-0.7, and (85-90°C) for P sludge:Mn sludge = 10:1.0-1.5.

УДК 541.13

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕСИ
МАРГАНЦЕВОГО И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМОВ
СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ****У. Ж. Джусипбеков, Н. Н. Кожобекова, Р. А. Кайынбаева,
Р. М. Чернякова, К. Д. Бержанов, К. Е. Ермакова**

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: марганец, удобрения, серная кислота, фосфорная кислота, выщелачивание.

Аннотация. Установлено, что с повышением температуры содержание Mn и K в жидкой фазе системы «P шлам - Mn шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄». Возрастает через минимум при 45-52°C для соотношений P шлам:Mn шлам=10:0,5-0,7, Свыше указанного соотношения кривые характеризуются наличием максимума при 52-55°C. Содержание Fe (III) с повышением температуры до 55-60°C увеличивается, а свыше указанной температуры уменьшается для соотношений P шлам : Mn шлам=10:0,5-1,0, и постоянно снижается с ростом температуры для смеси с нормой Mn шлама 13-15г на 100г P шлама. Переход Al₂O₃ из смеси шламов находится в прямой зависимости от температуры при норме Mn шлама 5-10 г на 100 г P шлама и в обратной при норме 13-15 г Mn шлама на 100 г P шлама. Оптимальной температурой разложения шламов с максимально полным переходом марганца в кислый раствор, но с минимальным извлечением железа и алюминия является 25-30°C для соотношений P шлам : Mn шлам=10:0,5-0,7, а (85-90°C) – для соотношений P шлам : Mn шлам=10:1,0-1,5.

В настоящее время для Казахстана важнейшим направлением экономического и социального развития является ресурсосбережение. Повышение эффективности использования ресурсов зависит от степени использования вторичных материальных ресурсов, в частности отходов производства. Возрастающее производство и потребление цветных и черных металлов приводит к росту таких отходов производства, как металлургические шлаки, металлическая стружка, марганецсодержащие шламы и шлаки и другие. Заслуживают внимание марганецсодержащие шламы и шлаки, в состав которых входит ценный элемент – марганец. Марганец необходим для роста и развития растений. Производство элементарного фосфора из фосфоритов Каратау сопровождается образованием многотоннажных отходов, по содержанию P_2O_5 не уступающие рядовой руде Каратау. В связи с несовершенством способов утилизации и недостатком имеющихся мощностей по их переработке происходит накопление крупнотоннажных отходов промышленности. К таким отходам относится известковый шлам, образующийся при нейтрализации известковым «молоком» (осветленных) сточных вод производства элементарного фосфора. Наиболее приемлемым методом переработки марганец- и фосфорсодержащих отходов является их кислотное разложение с получением марганизированных фосфорсодержащих удобрений в условиях сушки. Такой подход обеспечивает переход не усвояемых форм марганца, в которых он находится в отходах (Mn^{3+} , Mn^{4+}), в двухвалентное усвояемое растениями состояние. Кроме того, кислотный метод переработки фосфор- и марганецсодержащих отходов обеспечивает получение удобрений с высокой суммой питательных веществ по P_2O_5 , большая часть которых может быть представлена водорастворимой формой. Полнота кислотного разложения природного и вторичного минерального сырья в значительной мере определяется температурой процесса. В данной статье исследовано влияние температуры на переход основных компонентов из смеси известкового и марганецсодержащего шламов при их разложении смесью серной и фосфорной кислот методом математического планирования ортогонального 3-х факторного эксперимента 2-го порядка [1, 2]. Переменными факторами процесса являлись: время $X_1=(30-180)$ минут, температура $X_2=(25-90)^\circ C$, соотношение «Р шлам : Mn шлам» - $X_3=(10: 0,5-1,5)$ масс. части. Определяемыми параметрами в кислотной фазе являлись содержание (%): Mn - Y_1 , Fe (III) Y_2 , K_2O - Y_3 , Al_2O_3 - Y_4 , Fe (II) - Y_5 . Норма серной кислоты рассчитывалась на стехиометрический расход, необходимой на связывание марганца, железа, кальция и магния в марганецсодержащем шламе, а фосфорной кислоты – на содержание (40-44)% P_2O_5 в продукте разложения смеси шламов. В таблице 1 приведены резуль-

Таблица 1 – Количество основных компонентов, перешедших из смеси шламов в кислотную фазу системы «Mn шлам – P шлам – H_2SO_4 - H_3PO_4 »

№ опыта	Условия опытов			Содержание				
	X_1 , мин.	X_2 , $^\circ C$	X_3 , масс. части	Mn, мг/л	Al_2O_3 , %	Fe^{2+} , %	Fe^{3+} , %	K_2O , %
1	60	38	10:0,7	0,9415	0,75	0,04	0,61	0,36
2	145	38	10:0,7	1,2456	0,58	0,03	0,95	0,35
3	60	77	10:0,7	1,1172	0,79	0,04	0,227	0,337
4	145	77	10:0,7	1,3285	0,83	0,06	0,291	0,42
5	60	38	10:1,3	1,0099	0,65	0,04	0,63	0,302
6	145	38	10:1,3	1,0941	1,33	0,01	0,45	0,27
7	60	77	10:1,3	1,1442	1,08	0,04	0,63	0,53
8	145	77	10:1,3	0,6873	0,60	0,03	0,149	0,32
9	30	57,5	10:1,0	1,3901	0,94	0,07	0,89	0,45
10	180	57,5	10:1,0	1,6637	0,97	0,07	0,181	0,44
11	105	25	10:1,0	1,2173	1,05	0,06	0,91	0,43
12	105	90	10:1,0	1,5365	1,15	0,06	0,483	0,41
13	105	57,5	10:0,5	0,8889	0,48	0,03	0,21	0,30
14	105	57,5	10:1,5	1,220	0,95	0,05	0,58	0,58
15	105	57,5	10:1,0	1,2755	0,78	0,05	0,11	0,27
16	105	57,5	10:1,0	1,0682	0,61	0,06	0,114	0,19
17	105	57,5	10:1,0	1,0270	0,70	0,08	0,89	0,33
18	105	57,5	10:1,0	1,2470	0,98	0,07	0,83	0,36
19	105	57,5	10:1,0	1,0280	0,86	0,08	0,95	0,39
20	105	57,5	10:1,0	1,1912	0,86	0,04	0,75	1,06

таты эксперимента по содержанию марганца, железа и алюминия в кислотной вытяжке, полученной при разложении смеси шламов смесью фосфорной и серной кислотами. Как видно из полученных данных, переход марганца из смеси шламов колеблется в пределах 0,28-1,55%, содержание железа (II) в кислотной вытяжке невелико и степень его перехода составляет 0,13-1,04% (таблица 2). В заметных количествах из смеси шламов в жидкую фазу извлекается железа (III) и K_2O , степень перехода которых в зависимости от условий процесса составляет соответственно 1,25-10,76 и 7,44-29,22%. Больше всего в кислую фазу исследуемой системы переходит алюминия, степень его извлечения из смеси шламов колеблется в пределах 22,25-63,40%.

На основании приведенных результатов получены уравнения регрессии, адекватно описывающие эксперимент, так как $F < F_{1-p}(f_1, f_2)$ для Y_{Mn} ($5,02566 < 5,09999$), для $Y_{Fe^{3+}}$ ($0,8506 < 5,0$), Y_{K_2O} ($0,3622 < 5,0$), для $Y_{Al_2O_3}$ ($0,893223 < 5,099999$).

Таблица 2 – Степень перехода компонентов из смеси шламов в кислый раствор

№ опыта	Условия опытов			К, отн. %				
	X_1	X_2	X_3	Mn	Al_2O_3	Fe^{2+}	Fe^{3+}	K_2O
1	60	38	10:0,7	0,71	35,0	0,57	6,89	9,98
2	145	38	10:0,7	0,70	27,1	0,43	10,74	9,70
3	60	77	10:0,7	1,55	36,9	0,57	2,57	9,34
4	145	77	10:0,7	1,40	38,8	0,85	3,29	11,64
5	60	38	10:1,3	0,42	31,0	0,50	6,33	8,53
6	145	38	10:1,3	0,96	63,4	0,13	4,52	7,63
7	60	77	10:1,3	0,74	51,5	0,50	6,33	14,98
8	145	77	10:1,3	0,28	28,6	0,38	1,50	9,03
9	30	57,5	10:1,0	1,46	44,4	0,99	10,08	12,41
10	180	57,5	10:1,0	0,93	45,8	0,99	2,05	12,13
11	105	25	10:1,0	0,76	49,6	0,85	10,31	11,85
12	105	90	10:1,0	1,06	54,3	0,85	5,47	11,30
13	105	57,5	10:0,5	0,66	22,25	0,43	2,26	8,26
14	105	57,5	10:1,5	0,52	39,7	0,71	6,59	16,49
15	105	57,5	10:1,0	0,80	36,8	0,71	1,25	7,44
16	105	57,5	10:1,0	0,79	28,8	0,85	1,29	5,24
17	105	57,5	10:1,0	1,02	33,1	1,14	10,08	9,10
18	105	57,5	10:1,0	1,14	46,3	0,99	9,40	9,92
19	105	57,5	10:1,0	1,11	40,6	1,14	10,76	10,75
20	105	57,5	10:1,0	1,06	40,6	0,57	8,50	29,22

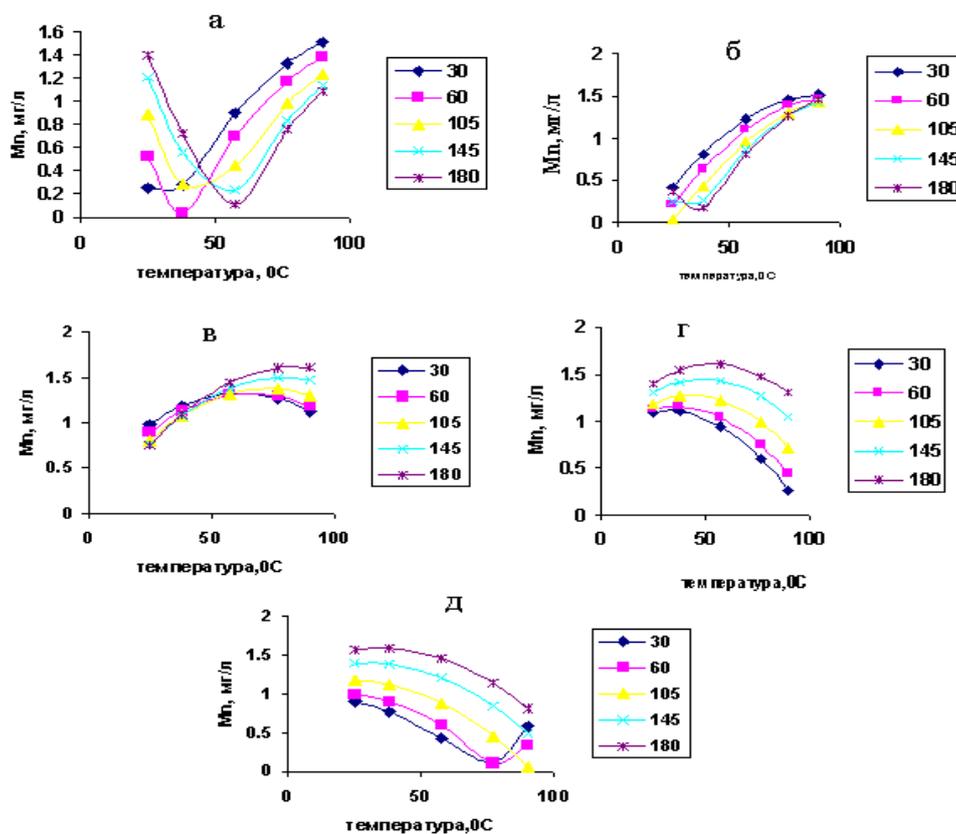
Как видно из рисунка 1 а кривые перехода марганца от температуры в кислый раствор из смесей с преобладанием известкового шлама (Р шлам : Мп шлам=10:0,5) характеризуются ярко выраженным минимумом в области 45-55°C.

$$Y_{Mn} = 1,324 + 0,037X_1 + 0,149X_2 + 0,13X_3 + 0,021X_1^2 - 0,095X_2^2 - 0,234X_3^2 + 0,064X_1X_2 + 0,161X_1X_3 - 0,0287X_2X_3 \quad (1)$$

$$Y_{Fe^{3+}} = 0,692 - 0,106X_1 - 0,081X_2 + 0,189X_3 - 0,045X_1^2 - 0,048X_2^2 - 0,127X_3^2 + 0,109X_1X_3 - 0,102X_2X_3 \quad (2)$$

$$Y_{K_2O} = 0,533 + 0,047X_2 + 0,055X_3 - 0,023X_1^2 - 0,054X_2^2 - 0,11X_3^2 + 0,033X_1X_2 + 0,033X_1X_3 - 0,06X_2X_3 \quad (3)$$

$$Y_{Al_2O_3} = 0,826 + 0,054X_2 + 0,162X_3 + 0,061X_1^2 + 0,076X_2^2 - 0,172X_3^2 - 0,047X_1X_2 + 0,143X_1X_3 - 0,239X_2X_3 \quad (4)$$



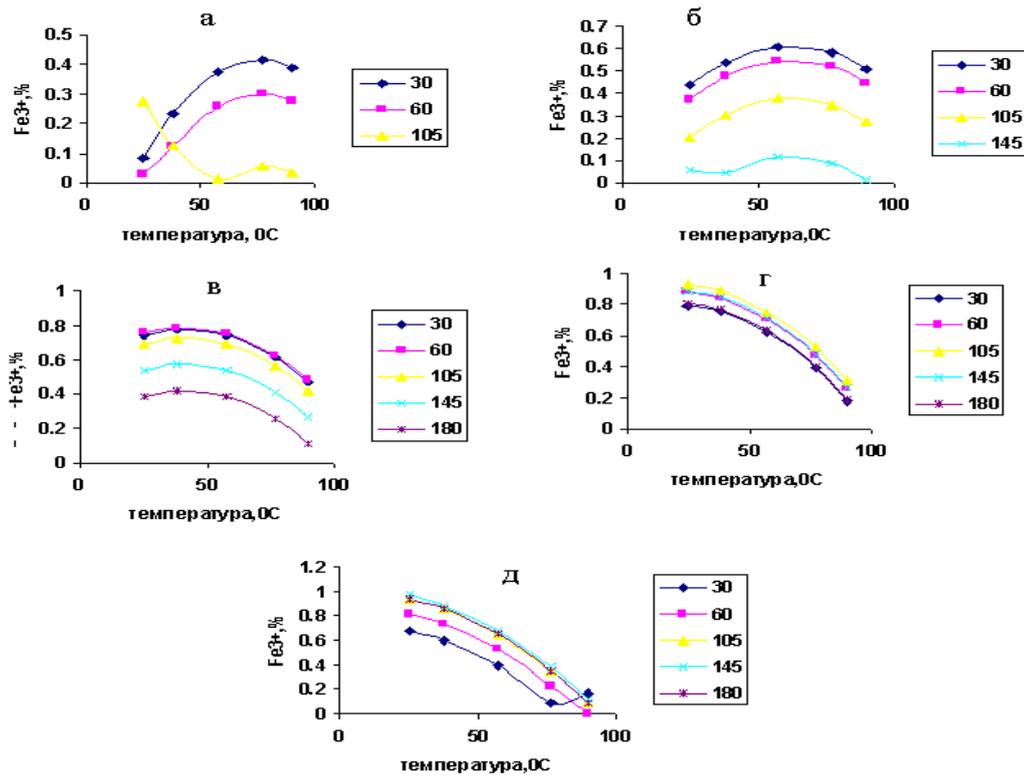
Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д).

Рисунок 1 – Влияние температуры на извлечение Mn из смеси шламов

Минимум извлечения Mn от температуры сохраняется на кривой для соотношения P шлам : Mn шлам = 10:0,7 в случае длительности процесса 145-180 минут (рисунок 1 б). Переход Mn находится в прямой зависимости от температуры до 145 мин., то есть с ростом температуры содержание Mn в жидкой фазе системы увеличивается (рисунок 1 б). Причем, температура свыше 55°C инициирует процесс выхода Mn из смеси шламов в кислый раствор в случае высокой нагрузки известкового шлама. Кривые извлечения марганца от температуры носят экстремальный характер с максимумом при 48-55°C для соотношений P шлам : Mn шлам = 10:1,0-1,5 (рисунок 1 в). В этом случае снижение или повышение температуры замедляет процесс перехода Mn из смеси шламов в жидкую фазу системы «P шлам - Mn шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄». Поскольку для получения марганезированных фосфорсодержащих удобрений кислотным методом необходима температура соответствующая максимально полному извлечению Mn из смеси шламов в кислый раствор, то низкая температура (25°C) или повышенная температура (85-90°C) необходима для соотношений с низким расходом марганецсодержащего шлама (P шлам : Mn шлам = 10:0,5), высокая температура (85-90°C) предпочтительна для соотношений P шлам : Mn шлам = 10:0,7-1,0, а средняя температура (40-45°C) оптимальна для соотношений с высокой нагрузкой Mn-содержащего шлама (P шлам : Mn шлам = 10:1,0-1,5). Температура процесса взаимосвязана с нормой марганецсодержащего шлама.

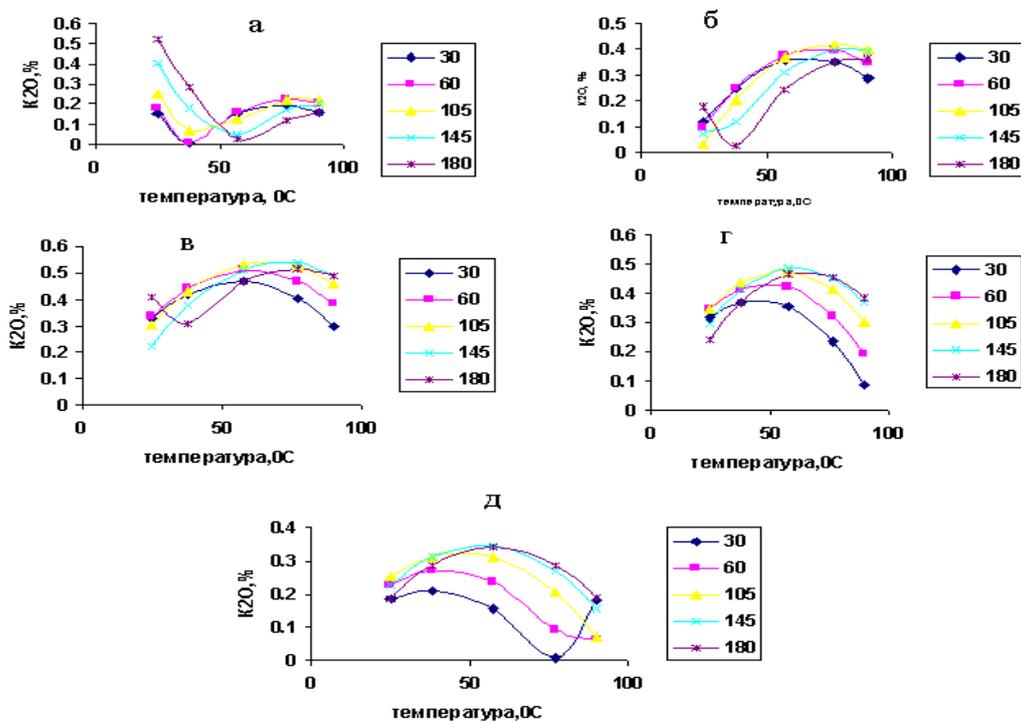
На рисунке 2 приведена зависимость перехода железа (III) из смеси шламов в кислый раствор. Кривые перехода Fe³⁺ от температуры в жидкую фазу системы «P шлам - Mn шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄» носят экстремальный характер с максимумом в области 50-75°C для соотношений P шлам : Mn шлам равных 10:0,5-1,0 (рисунок 2 а-в). Наименьшее содержание железа для этих соотношений шламов наблюдается при низких (25°C) или высоких температурах (свыше 80°C).

Кривые извлечения калия от температуры (рисунок 3) носят аналогичный характер кривым перехода марганца (рисунок 1). Однако для калия свыше 50°C для соотношения P шлам : Mn шлам = 10:0,7 характерна тенденция резкого снижения его содержания в жидкой фазе системы



Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д).

Рисунок 2 – Влияние температуры на извлечение железа (III) из смеси шламов

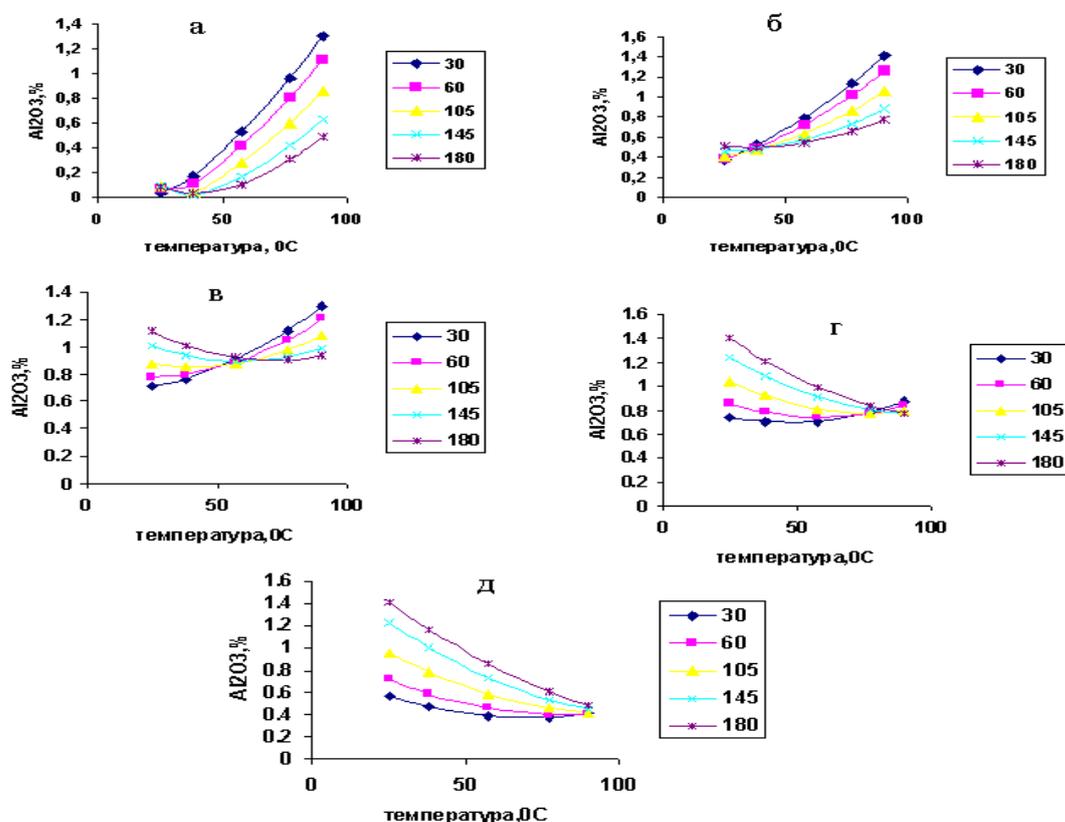


Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д).

Рисунок 3 – Влияние температуры на извлечение K₂O из смеси шламов

(рисунок 3 б), в то время как для марганца с повышением температуры до 90°C его содержание возрастает (рисунок 1 б). То есть в условиях наиболее полного извлечения марганца из смеси шламов будет также достигаться максимально полный переход и калия в кислую фазу исследуемой системы.

Переход алюминия из смеси шламов в жидкую фазу системы «Р шлам - Mn шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄» представлен на рисунке 4. Изменение содержания алюминия в кислом растворе находится в прямой зависимости от температуры для соотношений Р шлам:Mn шлам=10:0,5-0,7 (рисунок 4 а-в). Повышение температуры в этом случае инициирует процесс перехода Al из смеси шламов в раствор. С ростом температуры извлечение алюминия снижается для соотношений Р шлам:Mn шлам=10:1,3-1,5 (рисунок 4 г, д). Сравнение полученных результатов по переходу алюминия в раствор с извлечением железа (III) показывает, что в количественном отношении они имеют аналогичную зависимость друг с другом. Однако характер кривых несколько отличается. Так, кривые извлечения алюминия от температуры практически имеют прямолинейную зависимость (рисунок 4), в то время как кривые перехода железа (III) из сырья в жидкую фазу системы характеризуются наличием максимума при 45-55°C (рисунок 2).



Соотношение известкового и марганецсодержащего шламов: 10:0,5 (а); 10:0,7 (б); 10:1 (в); 10:1,3 (г); 10:1,5 (д).

Рисунок 4 – Влияние температуры на извлечение Al₂O₃ из смеси шламов

Оптимальной температурой разложения шламов с максимально полным переходом марганца в кислый раствор, но с минимальным извлечением железа и алюминия является 25-30°C для соотношений Р шлам : Mn шлам=10:0,5-0,7, а (85-90°C) – для соотношений Р шлам : Mn шлам=10:1,0-1,5.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахназарова С.Л., Драздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотно-кислотного разложения котельного молока // Хим. пром-сть. – 1984. – № 7. – С.428-430.
- [2] Пат. 2142444 РФ. Способ получения гранулированных сложных удобрений с микроэлементами / Бродский А.А., Тигонен В., Овчинникова К.Н.; опубл. 05.03.99, Бюл. №3. – 5 с.

- [3] Пат. 22221760 РФ. Способ получения комплексных удобрений с микроэлементами / Чернышева Л.А., Козырева О.И.; опубл. 20.01.04, Бюл. №1. – 5 с.
- [4] А. с. 1263684. СССР. Способ получения гранулированного суперфосфата / Гумбатов М.О., Федюшкин Б.Ф., Агаев Н.А., Зейналова С.А.; опубл. 15.10.86, Бюл. №38. – 4 с.
- [5] А. с. 1444325. СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата / Насибов И.О., Султанов Т.И., Гусейнов М.Н., Рукин Я.В., Весенин Н.В., Дубинин В.Г., Бушуев Н.Н., Бельская Н.П., Мурадова М.Г., Гумбатов М.О.; опубл. 15.12.88, Бюл. №46. – 5 с.
- [6] А. с. 783293. СССР. Способ получения суперфосфата /Завертяева Т.И., Трубицына Г.Я., Бабкин В.В., Усов Г.А., Ямром В.Н.; опубл. 30.11.80, Бюл. №44. – 5 с.
- [7] А. с. 1699985. СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата /Гришаев И.Г., Рустамов Ф.А., Гумбатов М.О.; опубл. 23.12.91, Бюл. №47. – 5 с.
- [8] Ахназарова С.Л., Драздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотнокислотного разложения котельного молока // Хим. пром-сть. – 1984. –№ 7. – С. 428-430.
- [9] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Наука, 1978. – 319 с.
- [10] Умирбаева Р.С., Шеeko В.М. Применение метода рототабельного планирования экспериментов второго порядка в изучении разрушения шламовой структуры твёрдофазными сорбентами // Мех. и мод. проц. тех. – 1996. – № 2. – С. 219-223.
- [11] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. Study of sulfuric acid processes of decomposition of manganese containing slurry. Influence of concentration acid and its norms on removal degree of manganese ions from manganese slurry acidic solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 233-238.
- [12] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. Study of sulfuric acid decomposition processes of manganese –sludge. Message 2. Effect of temperature and duration of the process for extraction of Mn²⁺ manganese sludge into sulfuric acid solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 85-90.
- [13] Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
- [14] Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- [15] Якушина Н.И., Бахтенко Е. Ю. Физиология растений. – М.: Владос, 2005. – 464 с.
- [16] Винник М.М., Ербанова Л.Н. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
- [17] Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1983. – 304 с.
- [18] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. –К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
- [19] Шарлю Г. Методы аналитической количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 975 с.
- [20] Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 496 с.

REFERENCES

- [1] Ahnazarova S.L., Drazdova V.I., Konovalova N.V., Kafarov V.V. *Chemical Industry*, **1984**, 7, 428-430 (in Russ.).
- [2] Pat. 2142444 Russia. Brodsky A.A., Tigonen V., Ovchinnikov K.N.; publ. 05.03.99, 5 p. (in Russ.).
- [3] Pat. 22221760 Russia. Chernyshev L.A., Kozyrev O.I.; publ. 20.01.04, 5 p. (in Russ.).
- [4] A.S 1263684 Russia. Humbatov M.O., Fedyushkin B.F., Agaev N.A., Zeynalova S.A.; publ. 15.10.86, 4 p. (in Russ.).
- [5] A.S 1444325 Russia. Nasibov I.O., Sultanov T.I., Huseynov M.N., Rukin Y.V., Vesenina N.V., Dubinin, Bushuyev N.N., Bielsko N. P., Muradova M.G., Humbatov M.O.; publ. 15.12.88, 5 p. (in Russ.).
- [6] A.S 783293 Russia. Zaverlyayev T.I., Trubitsyna G.Y., Babkin V.V., Usov G.A., Yamrom V.N.; publ. 30.11.80, 5 p. (in Russ.).
- [7] A.S 1699985 Russia. Grishaev I.G., Rustamov F.A., Humbatov M.O.; publ. 23.12.91, p. 5 (in Russ.).
- [8] Ahnazarova S.L., Drazdova V.I., Konovalov N.V., Kafarov V.V. *Chem. ind.*, **1984**, 7, 428-430 (in Russ.).
- [9] Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimization experiment in chemistry and chemical technology. M: Nauka, 1978. 319 p. (in Russ.).
- [10] Umirbaeva R.S., Cheeko V.M. *Mech. mod. of tech.*, **1996**, 2, 219-223 (in Russ.).
- [11] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. *Chem. Zh. Kazakhstan*, **2014**, 1, 233-238 (in Russ.).
- [12] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. *Chem. Zh. Kazakhstan*. **2014**, 2, 85-90. (in Russ.).
- [13] Lepilina R.G., Smirnova N.M. The thermograms of inorganic phosphate compounds. L.: Nauka, 1984. 334 p. (in Russ.).
- [14] Kabat-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. M.: Mir, 1989. 439 p. (in Russ.).
- [15] Yakushina N.I., Bahtenko E.Y. Vegetable physiology. M.: Vlados, 2005. 464 p. (in Russ.).
- [16] Winnick M., Erbanova L.N. Methods for analysis of phosphate raw materials, phosphate and compound fertilizers, feed phosphates. M.: Chemistry, 1975. 218 p. (in Russ.).
- [17] Posin M.E. The technology of mineral salts. L.: Chemistry, 1983. 304 p. (in Russ.).
- [18] Tarasevich J.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals. K.: Naukova Dumka, 1975. 351 p. (in Russ.).
- [19] Charlot G. analytical methods quantitative analysis of inorganic compounds. L.: Chemistry, 1965. 975 p. (in Russ.).
- [20] Gafarov V.V. Cybernetics methods in chemistry and chemical technology. M.: Chemistry, 1971. 496 p. (in Russ.).

**МАРГАНЕЦ ЖӘНЕ ФОСФОРДАН ТҰРАТЫН ҚОСПАЛАРДЫ КҮКІРТ
ЖӘНЕ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ҚОСПАСЫМЕН ЫДЫРАТУ ҮРДІСІНЕ
ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІ**

**Ө. Ж. Жүсіпбеков, Н. Н. Қожабекова, Р. А. Қайынбаева,
Р. М. Чернякова, К. Д. Бержанов, Қ. Е. Ермаков**

АҚ «А. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: марганец, тыңайтқыш, күкірт қышқылы, фосфор қышқылы, сілтілендіру.

Аннотация. Температура артқан сайын «Р шлам - Mn шлам - H_2SO_4 - H_3PO_4 » жүйесінің сұйық фаза-сындағы Mn пен K мөлшері Р шлам:Mn шлам=10:0,5-0,7 қатынасы үшін 45-52°C кезінде минимумнан кейін артатыны, көрсетілген қатынастан жоғарылаған кезде қисықтар 52-55°C кезінде максимумның болуымен сипат-талатыны анықталды. Fe (III) мөлшері температура артқан сайын 55-60°C дейін артады, осы температурадан жоғарылаған кезде Р шлам:Mn шлам=10:0,5-1,0 қатынасы үшін төмендейді және Mn шламының нормасы 100 г Р шламға 13-15 г болатын қоспа үшін температура артқан сайын үнемі төмендеп отырады. Шламдар қоспасынан Al_2O_3 өтуі Mn шламның нормасы 100 г Р шламға 5-10 г болғанда температураға тікелей тәуелділікте және норма 100 г Р шламға 13-15 г Mn шлам болғанда кері тәуелділікте болады. Оптималды ыдырау қышқыл ерітіндісінде температурасы қорғаныш жабындыны толық көшу марганец, бірақ темір және алюминий ең төменгі өндіру бар суспензия үшін 25-30°C Р коэффициенттері болып табылады: Mn шлам = 10:0.5-0.7, және (85-90°C) - үшін тұнба Р коэффициенттері: Mn шлам = 10: 1,0-1,5.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 92 –

**EFFECT OF THE RATIO OF MANGANESE AND PHOSPHORUS
SLUDGE ON THE PROCESS OF THEIR DECOMPOSITION
OF A MIXTURE OF SULFURIC AND PHOSPHORIC ACID**

**R. M. Chernyakova, R. A. Kaiynbayeva, N. N. Kozhabekova, U. Z. Jussipbekov,
D. S. Berzhanov, M. Zh. Kussainova, A. A. Agataeva**

JSC «Chemical Sciences Institution named after A.B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhan.zhan.84@mail.ru

Key words: lime mud, manganese slurry, sulfuric acid, phosphoric acid, leaching.

Abstract. It is found that by varying the temperature of the process, the ratio of lime sludge and manganese, and considering the time of decomposition of a mixture of phosphoric and sulfuric acid can be achieved the most complete extraction of manganese and potassium simultaneously low or high transition of iron and aluminum in an acidic solution. Increasing the temperature of from 57 to 90 ° C leads to a maximum in the curves for aluminum extraction ratios P slurry: Mn sludge = 10:2.5-3.0. When removing aluminum from the slurry process is not the time factor affects the character of the curves. By varying the ratio of manganese and lime sludge, process temperature, and given the time of acid digestion can be achieved more complete extraction of manganese and potassium while the low transition of iron and aluminum. Optimum conditions decomposition of a mixture of sludge with a mixture of phosphoric and sulfuric acids are: P ratio of the sludge: Mn = 10 sludge: 0.5-1.0; Temperature - (25 - 38) °C; time - no more than 60 minutes, or the ratio of sludge P: Mn sludge = 10: 2-3; temperature from 57 to 90C; Time - (105-180) minutes, rature from 57 to 90 °C; Time - (105-180) minutes.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ МАРГАНЦЕВОГО И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМОВ НА ПРОЦЕСС ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Р. М. Чернякова, Р. А. Кайынбаева, Н. Н. Кожобекова, У. Ж. Джусипбеков,
Д. С. Бержанов, М. Е. Кусаинова, А. А. Агатаева

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: известковый шлак, марганцевый шлак, серная кислота, фосфорная кислота, выщелачивание.

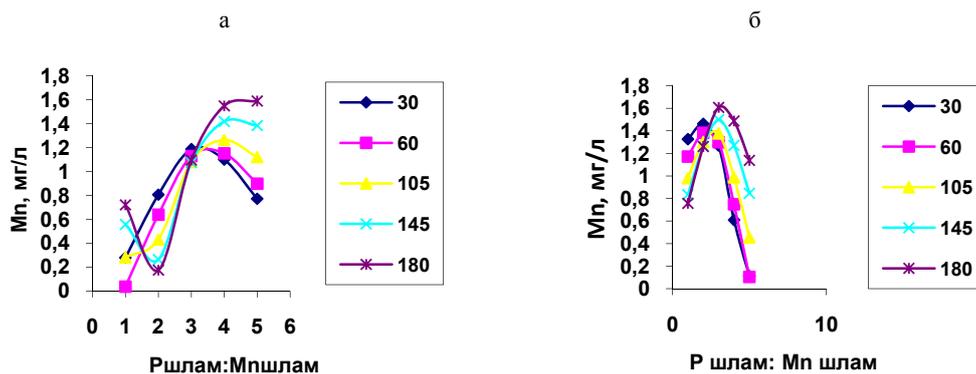
Аннотация. Установлено, что варьируя температуру процесса, соотношение известкового и марганецсодержащего шламов и учитывая время их разложения смесью фосфорной с серной кислотой можно достигать наиболее полного извлечения марганца и калия с одновременно низким либо высоким переходом железа и алюминия в кислый раствор. Повышение температуры процесса от 57 до 90°C приводит к появлению максимума на кривых извлечения алюминия для соотношений Р шлак : Мп шлак=10:2,5-3,0. При извлечении алюминия из шламов фактор времени процесса не оказывает влияние на характер кривых. Варьируя соотношение известкового и марганецсодержащего шламов, температуру процесса и учитывая время их кислотного разложения можно достигать наиболее полного извлечения марганца и калия с одновременно низким переходом железа и алюминия.

Оптимальными условиями разложения смеси шламов смесью фосфорной и серной кислот являются: соотношение Р шлак : Мп шлак = 10:0,5-1,0; температура – (25 - 38)°С; время - не более 60 минут, либо соотношение Р шлак:Мп шлак = 10:2-3; температура от 57 до 90°С; время – (105-180) минут.

Технический прогресс в химической промышленности направлен на разработку технологических процессов, обеспечивающих получение промышленной продукции с меньшими материальными, энергетическими затратами, на сокращение объемов накопления промышленных отходов и их утилизацию. Проблемы загрязнения промышленными отходами территорий, прилегающих к металлургическим и фосфорным предприятиям РК, усложняются отсутствием эффективных способов утилизации накопленных отходов и вовлечением в переработку низкосортного минерального сырья, что приводит к увеличению техногенных отходов, таких как марганцевый и известковый шламы. Наличие в таких отходах полезных компонентов, фосфора и марганца, позволяет их рассматривать в качестве доступного и дешевого сырьевого источника получения фосфорных удобрений с микроэлементом – марганцем. В настоящее время фосфорные марганецсодержащие удобрения востребованы в сельском хозяйстве для выращивания практически всех колосковых, овощных и плодо-ягодных и цитрусовых плодов.

В работе исследовано влияние соотношения известкового фосфорсодержащего и марганецсодержащего шламов на извлечение основных компонентов из их смеси в кислую фазу системы «известковый шлак (Р шлак) – марганецсодержащий шлак (Мп шлак) – H_3PO_4 – H_2SO_4 ». Соотношение шламов варьировали в пределах «Р шлак : Мп шлак» равных (10:0,5-1,5) масс. части. Время процесса меняли от 30 до 180 мин., температуру – от 25 до 90°С. Норма серной кислоты рассчитывалась на стехиометрический расход, необходимой на связывание марганца, железа, кальция и магния в марганецсодержащем шламе, а фосфорной кислоты – на содержание (40-44)% P_2O_5 в готовом продукте разложения смеси шламов.

Анализ полученных результатов показал, что кривые перехода марганца из смеси шламов имеют четко выраженный минимум в области соотношения Р шлак : Мп шлак = 10:2 при нагреве до 38°С (рисунок 1 а). Причем эта зависимость сохраняется во всем исследуемом интервале времени для 25°С, а для 38°С только при длительности процесса 105-180 минут. Кривые извлечения Мп, полученные до 60 мин. процесса, носят экстремальный характер с максимумом для соотношения 10:3, который сохраняется во всем исследуемом интервале времени вплоть до 90°С. Исходя из полученных данных, следует, что при низкой температуре разложение шламов с высоким выходом Мп можно проводить как при низкой норме марганецсодержащего шлама (Р шлак : Мп шлак=

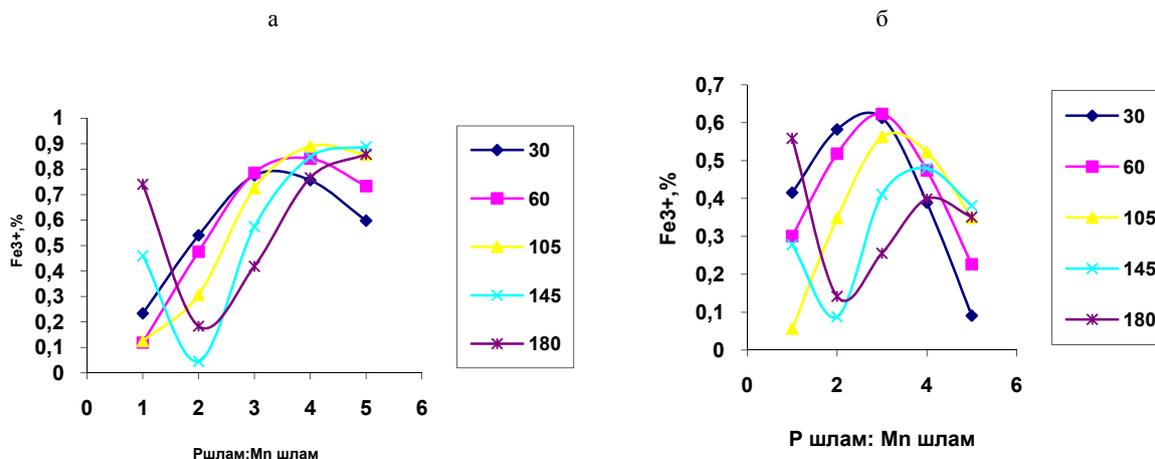


Температура, оС: 38 (а); 77 (б)

Рисунок 1 – Влияние соотношения шламов на извлечение Mn из их смеси

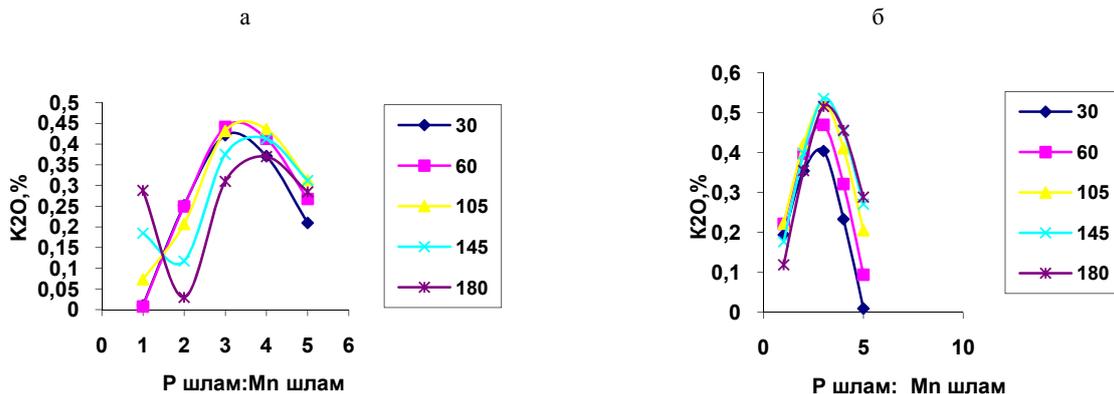
= 10:0,5), так и при высокой его нагрузке (Р шлам : Mn шлам=10:4,5). В случае разложения смеси шламов в условиях нагрева от 50 до 90°С норма марганецсодержащего шлама не должна превышать соотношения Р шлам : Mn шлам=10:3 (рисунок 1б). Снижение выхода марганца в кислый раствор возможно обусловлено образованием малорастворимых кристаллических фосфатов, экранирующих доступ кислотного реагента к зернам сырья.

Как видно из рисунка 2 кривые извлечения железа (III) в зависимости от соотношения шламов из их смеси характеризуются наличием максимума и минимума. Минимум извлечения железа приходится на соотношение Р шлам : Mn шлам равное 10:2 при продолжительности процесса разложения от 145 до 180 минут во всем исследуемом интервале температур. Максимальное его извлечение наблюдается для соотношения Р шлам : Mn шлам = 10:3 при продолжительности процесса от 30 до 105 минут не зависимо от температуры. Анализ полученных данных показал, что для достижения наиболее полного извлечения Mn из смеси шламов при одновременно низком переходе железа можно достигнуть при разложении смеси Р шлам : Mn шлам = 10:0,5-1,0 при температуре не более 38°С и продолжительности процесса не более 60 минут (рисунок 2а), либо при кислотном разложении шламов в соотношении Р шлам : Mn шлам = 10:2-3 в условиях нагрева от 57 до 90°С и длительность процесса 105-180 минут (рисунок 2б). Кривые перехода калия (рисунок 3) из смеси шламов в жидкую фазу системы «Р шлам - Mn шлам - H₂SO₄ - H₃PO₄» носят аналогичный характер кривым извлечения марганца (рисунок 1). За исключением того, что для 57-77°С все кривые извлечения K₂O характеризуются наличием максимума только для одного соотношения Р шлам : Mn шлам = 10:3. Анализ данных показал, что в оптимальных условиях, соответствующих извлечению марганца из смеси шламов происходит максимально полный переход в раствор K₂O.



Температура, °С: 25 (а);77 (б)

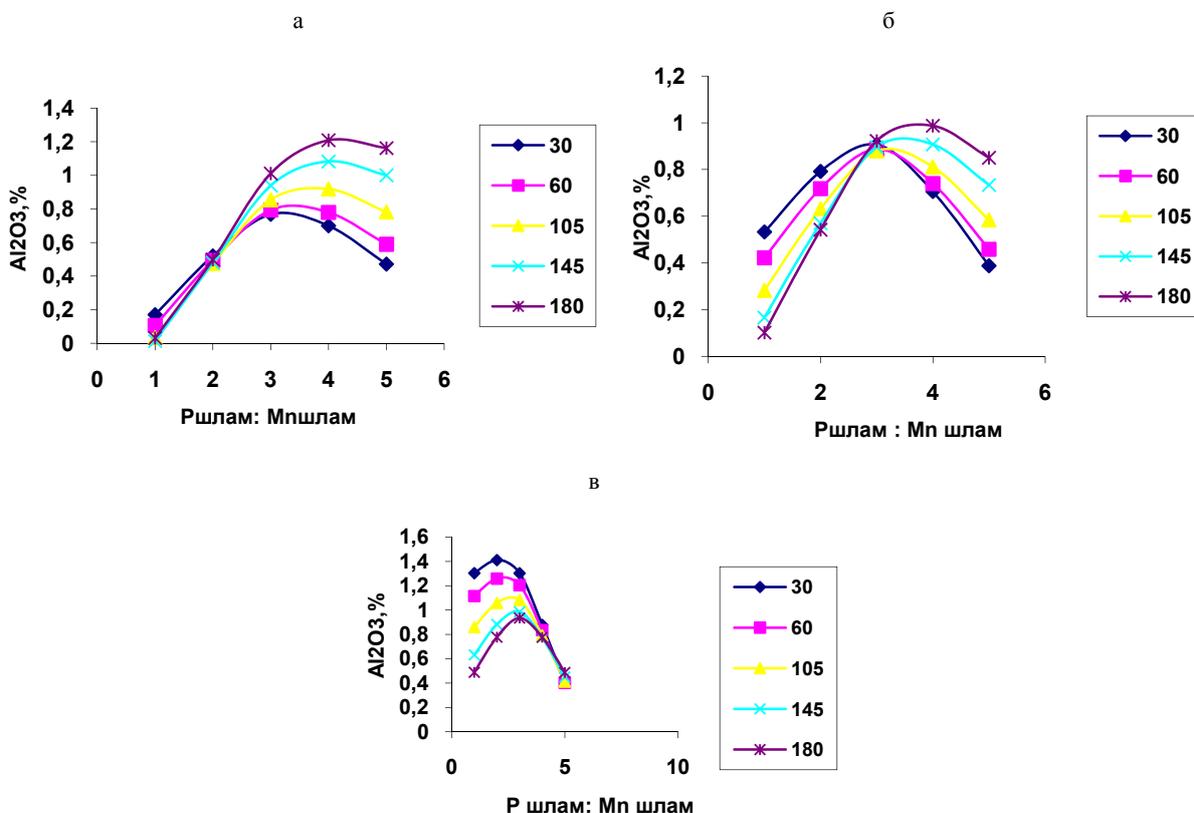
Рисунок 2 – Влияние соотношения шламов на извлечение железа (III) из их смеси



Температура, °С: 38 (а); 77 (б)

Рисунок 3 – Влияние соотношения шламов на извлечение K_2O из их смеси

Что же касается извлечения алюминия, то с увеличением нормы марганецсодержащего шлама до соотношения Р шлам : Мп шлам = 10:3,0-3,5 в интервале 25-38°C его содержание в кислом растворе возрастает и с дальнейшим повышением нормы Мп шлама остается постоянным (рисунок 4 а). Повышение температуры процесса от 57 до 90°C приводит к появлению максимума на кривых извлечения алюминия для соотношений Р шлам : Мп шлам = 10:2,5-3,0 (рисунок 4б, в). При извлечении алюминия из шламов фактор времени процесса не оказывает влияние на характер кривых. В этом случае оказывает влияние соотношение «Р шлама : Мп шлам» и температура процесса. Таким образом, варьируя соотношение известкового и марганецсодержащего шламов, температуру процесса и учитывая время их кислотного разложения можно достигать наиболее полного извлечения марганца и калия с одновременно низким переходом железа и алюминия.



Температура, °С: 25 (а); 38 (б); 57,5 (б); 77 (в),

Рисунок 4 – Влияние соотношения шламов на извлечение Al_2O_3 из их смеси

Оптимальными условиями разложения смеси шламов смесью фосфорной и серной кислот являются: соотношение Р шлам:Мп шлам = 10:0,5-1,0; температура – (25-38) °С; время - не более 60 минут, либо соотношение Р шлам : Мп шлам=10:2-3; температура от 57 до 90°С; время – (105-180) минут.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Наука, 1978. – 319 с.
- [2] Умирбаева Р.С., Шееко В.М. Применение метода рототабельного планирования экспериментов второго порядка в изучении разрушения шламовой структуры твёрдофазными сорбентами // Механика и моделирование процессов технологии. – Жамбыл, 1996. – № 2. – С. 219-223.
- [3] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. Study of sulfuric acid processes of decomposition of manganese containing slurry. Influence of concentration acid and its norms on removal degree of manganese ions from manganese slurry acidic solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 233-238.
- [4] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. Study of sulfuric acid decomposition processes of manganese –sludge. Message 2. Effect of temperature and duration of the process for extraction of Mn^{2+} manganese sludge into sulfuric acid solution // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 85-90.
- [5] Мусаева А.Ж., Чернякова Р.М., Саржанов С.Б., Джусипбеков У.Ж., Батырбеков Е. Переработка известкового шлама на фосфорсодержащее удобрение // Изв. МОН РК. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С. 26-30.
- [6] Пат. 2142444 РФ. Способ получения гранулированных сложных удобрений с микроэлементами / Бродский А.А., Тигонен В., Овчинников К.Н.; опубл. 05.03.1999, Бюл. №3.
- [7] Пат. 22221760 РФ. Способ получения комплексных удобрений с микроэлементами / Чернышева Л.А., Козырева О.И.; опубл. 20.01.2004, Бюл. №1.
- [8] А.с. 1263684. СССР. Способ получения гранулированного суперфосфата / Гумбатов М.О., Федюшкин Б.Ф., Агаев Н.А., Зейналова С.А.; опубл. 15.10.1986, Бюл. №38.
- [9] А. с. 1444325. СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата / Насибов И.О., Султанов Т.И., Гусейнов М.Н., Рукин Я.В., Весенин Н.В., Дубинин В.Г., Бушуев Н.Н., Бельская Н.П., Мурадова М.Г., Гумбатов М.О.; опубл. 15.12. 1988, Бюл. № 46.
- [10] А. с. 783293. СССР. Способ получения суперфосфата / Завертяева Т.И., Трубицына Г.Я., Бабкин В.В., Усов Г.А., Ямром В.Н.; опубл. 30.11.1980, Бюл. № 44.
- [11] А. с. 1699985 СССР. Способ получения марганецсодержащего гранулированного суперфосфата / Гришаев И.Г., Рустамов Ф.А., Гумбатов М.О.; опубл. 23.12.1991, Бюл. № 47.
- [12] Ахназарова С.Л., Драздова В.И., Коновалова Н.В., Кафаров В.В. Математическое моделирование азотнокислотного разложения котельного молока // Хим. пром-сть. – 1984. – № 7. – С.428-430.
- [13] Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
- [14] Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- [15] Якушина Н.И., Бахтенко Е. Ю. Физиология растений. – М.: Владос, 2005. – 464 с.
- [16] Винник М.М., Ербанова Л.Н. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормоных фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
- [17] Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1983. – 304 с.
- [18] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
- [19] Шарло Г. Методы аналитической количественный анализ неорганических соединений. – Л.: Химия, 1965. – 975 с.
- [20] Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 496 с.

REFERENCES

- [1] Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimization experiment in chemistry and chemical technology. M.: Nauka, 1978. 319 p. (in Russ.).
- [2] Umirbaeva R.S., Cheeko V.M. *Mechanics and modeling of technology*. Zhambyl, **1996**, 2, P. 219-223. (in Russ.).
- [3] Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Agataeva A.A., Tusupkaliev E.A. *Chem. Zh. Kazakhstan*. **2014**, 1, P. 233-238.
- [4] Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Agataeva A.A., Sultabaeva G.Sh. // *Chem. Zh. Kazakhstan*. **2014**, 2, P. 85-90.
- [5] Musaeva A., Chernyakova R.M., Sarzhanov S.B., Dzhusipbekov U.ZH., Bатыrbekov E. *News R.K, Ser.him*, **2003**, 3, 26-30 (in Russ.).
- [6] Pat. 2142444. Russia. A process for preparing granular compound fertilizer with trace elements / Brodsky A.A., Tigonon V., Ovchinnikov K.N.; publ. 05.03.1999, Bull. №3. (in Russ.).
- [7] Pat. 22221760 Russia. A method for producing complex fertilizers with trace elements / Chernyshev L.A., Kozyrev O.I.; publ. 20.01.2004, Bull. №1. (in Russ.).
- [8] A. s. 1263684. Russia. A method for producing granulated superphosphate / Humbatov M.O., Fedyushkin B.F., Agaev N.A., Zeynalova S.A.; publ. 15.10.1986, Bull. №38. (in Russ.).
- [9] A. s. 1444325. Russia. The process for producing manganese granulated superphosphate / Nasibov I.O., Sultanov T.I., Huseynov M.N., Rukin Y.V., Vesenina N.V., Dubinin., Bushuyev N.N., Bielsko N. P., Muradova M.G., Humbatov M.O.; publ. 15.12. 1988 Bull. Number 46. (in Russ.).
- [10] A. s. 783293. Russia. A method for producing superphosphate / Zavertyaev T.I., Trubitsyna G.Y., Babkin V.V., Usov G.A., Yamrom V.N.; publ. 30.11.1980, Bull. Number 44. (in Russ.).
- [11] A. s. 1699985. Russia. The process for producing manganese granulated superphosphate / Grishaev I.G., Rustamov F.A., Humbatov M.O.; publ. 23.12.1991, Bull. Number 47. (in Russ.).

- [12] Ahnazarova S.L., Drazdova V.I., Kononov N.V., Kafarov V.V. *Chemical industry*, 1984. 7, 428-430 (in Russ.).
- [13] Lepilina R.G., Smirnova N.M. The thermograms of inorganic phosphate compounds. L.: Nauka, 1984. 334 p. (in Russ.).
- [14] Kabat-Pendias A., Pendias. H. Trace elements in soils and plants. M.: Mir, 1989. 439 p. (in Russ.).
- [15] Yakushina N.I., Bahtenko E.Y. Vegetable physiology. M.: Vldos, 2005. 464 p. (in Russ.).
- [16] Winnick M., Erbanova L.N. Methods for analysis of phosphate raw materials, phosphate and compound fertilizers, feed phosphates. M.: Chemistry, 1975. 218 p. (in Russ.).
- [17] Posin M.E. The technology of mineral salts. L.: Chemistry, 1983. 304 p. (in Russ.).
- [18] Tarasevich J.I., Ovcharenko F.D. Adsorption on clay minerals. K.: Naukova Dumka, 1975. 351 p. (in Russ.).
- [19] Charlot G. analytical methods quantitative analysis of inorganic compounds. L.: Chemistry, 1965. 975 p. (in Russ.).
- [20] Gafarov V.V. Cybernetics methods in chemistry and chemical technology. M.: Chemistry, 1971. 496 p. (in Russ.).

МАРГАНЕЦ ЖӘНЕ ФОСФОРДАН ТҮРАТЫН ҚОСПАЛАРДЫ КҮКІРТ ЖӘНЕ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ҚОСПАСЫМЕН ЫДЫРАТУ ҮРДІСІНЕ ҚАТЫНАСТАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

Р.М. Чернякова., Р.А. Қайынбаева, Н.Н. Қожабекова,
Ө.Ж. Жүсіпбеков, Д.С. Бержанов, М. Е. Құсайынова, А.А. Ағатаева

АҚ «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: Әк шламы, марганец шламы, күкірт қышқылы, фосфор қышқылы, сілтілендіру.

Аннотация. Процесс температурасын, әктас және марганецті шламның қатынасын реттей отырып және олардың фосфор және күкірт қышқылдарының қоспаларымен ыдырау уақытын ескере отырып, темір мен алюминийдің қышқыл ерітіндіге біруақытта аз немесе көп өтуімен марганец пен калийдің толығымен өтуіне қол жеткізуге болатыны анықталды. Р шлам : Мп шлам=10:2,5-3,0 қатынасы 57-ден^оС алюминий өндіру коэффициенттері Р суспензия үшін қисық максимум 90 ^оС температурада артады. Суспензия процесінің алюминий бөлу кезде уақыт әсер етпейді. Марганец және әк тұнба қатынасы, процесс температурасы, және қышқыл ас қорыту уақытын ескере отырып, темір және алюминий төмен ауысу кезінде марганец және калий толық өндіруді өзгерту арқылы қол жеткізуге болады. Шламдар қоспасының фосфор және күкірт қышқылдарының қоспаларымен ыдырауының қолайлы жағдайлары мынадай болып табылады: Р шлам : Мп шлам қатынасы = 10:0,5-1,0; температура – (25 - 38)^оС.; уақыт – 60 минуттан көп емес, немесе Р шлам : Мп шлам қатынасы = 10:2-3; температура 57ден 90^оС дейін; уақыт – (105-180) минут.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 97 – 102

REGULARITIES OF ELECTROCHEMICAL FORCE FORMATION IN GALVANIC COUPLE OF SULFUR(GRAPHITE) AND PLUMBUN DIOXIDE

A. B. Bayeshov, A. A. Adaybekova, G. Toktar, A. K. Bayeshov, A. E. Konyrbaev

Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry after named D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: bayeshov@mail.ru, 777altin@mail.ru, toktar.gulmira@mail.ru

Key words: sulfur, graphite, lead, acid, electrode, current, charge.

Abstract. In this article, the possibility for obligation of chemical power sources by using galvanic couple of sulfur-graphite and plumbun dioxide. During this study, the influence of time duration and sulfur acid concentration for the formation of electrochemical force between «(C)S – PbO₂»Galvanic couple and the generated electrochemical force in this system and the short circuit current values were investigated. By the increasing of sulfur acid concentration from 25 to 125 g/l the value of EMF and SCC were raised immediately. If the concentration higher

than 125g/l the values were decreased. By the increase of sulfur acid concentration, the raise value of EMF and SCC explained by elevation of electrical conduction of electrolyte and in this situation was shown by the slow down elemental sulfur oxidation process, the value of EMF and SCC were decreased at a high concentration of sulfur acid. The changes of EMF and SCC by the time between the electrodes in «(C)S – PbO₂» galvanic couple were studied. In there were investigated that the maximum value of EMF was equal 1050 mV and at the beginning the value of SCC was equal 40 mA and then decreased gradually. Sulfur in galvanic element act as a negative charge and PbO₂ as a positive charge. For the first time was shown elemental sulfur can use to obtain electric current.

ӨОЖ 541.13

«КҮКІРТ(ГРАФИТ)» –«ҚОРҒАСЫНДИОКСИДІ» ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫНДАҒЫ ЭЛЕКТР ҚОЗҒАУШЫ КҮШТІҢ ТҮЗІЛУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

А. Б. Баешов¹, А. А. Адайбекова¹, Г. Тоқтар¹, А. К. Баешова², А. Е. Қоңырбаев³

^{1,2} «Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан,

³ Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: күкірт, графит, қорғасын, қышқыл, электрод, ток, заряд.

Аннотация. Мақалада «күкірт-графит»–«қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау мүмкіншіліктері қарастырылды. Зерттеу кезінде «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтарына– күкірт қышқылы концентрациясының және уақыттың әсері анықталды және бұл жүйеде туындайтын электр қозғаушы күш (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәні анықталды. Күкірт қышқылының концентрациясын 25-125 г/л аралығында жоғарылатқан сайын, ЭҚК және ҚТТ мәндерінің күрт өсетіндігі, ал одан жоғары концентрацияларда төмендейдігі көрсетілді. Күкірт қышқылының концентрациясының өсуіне байланысты ЭҚК пен ҚТТ-тың мәндерінің өсуі, электролиттің ток өткізгіштігінің өсуімен түсіндіріледі. Ал бұл кезде элементті күкірттің тотығу реакциясының тежелуіне байланысты күкірт қышқылының жоғары концентрацияларында ЭҚК пен ҚТТ-тың мәндерінің төмендеуі байқалады. «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күш пен қысқа тұйықталған ток мөлшерлерінің уақыт бойынша өзгеруі зерттелінді. Мұнда ЭҚК максималды мәні 1050 мВ-қа тең, ал, ҚТТ мәні бастапқыда 40mA шамасына тең болып, одан ары қарай оның мәні төмендейтіндігі анықталды. Күкірт гальваникалық элементтің теріс зарядты, ал PbO₂ – оң зарядты электрод рөлін атқарады. Алғаш рет элементті күкіртті электр тоғын алу үшін қолдануға болатындығын көрсетілді.

Қазіргі қоғамда химиялық ток көздерін қолдану кең өріс алуда. Көптеген машиналар мен аппараттарды стационарлы электр станцияларынан электр тоғынмыс немесе алюминий сымдарын қолдану арқылы тасымалдау қиын болғанда оларды автономды электр энергия көздерімен қоректендіруге мұқтаж болады. Осы кездехимиялық ток көздері, әртүрлі аппараттар мен қондырғылардың жұмыс істеуі үшін өте қажетті және сенімді электр тоғының көзі болып табылады [1-7].

Бүкіл әлемде жыл сайын миллиардтан астам гальваникалық элементтер мен аккумуляторлар қарқынды түрде өндіріліп келеді. Теориялық жағынан қарастыратын болсақ, химиялық ток көздерін (ХТК) немесе гальваникалық элементті әртүрлі тотығу-тотықсыздану реакциялар негізінде жасауға болады [8-10].

Осы заманға сай химиялық ток көздерінің функционалды көрсеткішін арттыру, бүгінгі күннің негізгі бағыттарының бірі болып табылады. Олар – ЭҚК және ҚТТ мәндерінің жоғары болуымен, электрод материалының қоршаған ортаға теріс әсері болмауымен және экономиялық тұрғыда тиімділігімен ерекшеленеді [11-15]. Бұл жұмыста алғаш рет теріс электрод ретінде композициялы күкірт-графит пайдаланылды. Елімізде өндірілетін мұнайдың көп бөлігі жоғары күкіртті болып келеді және мұнай өнімдерін өңдеу кезінде күкірт негізгі қалдықтардың бірі болып табылады. Қазіргі күні елімізде бірнеше миллион тонна элементті күкірт жинақталып қалған [16, 17]. Осыған байланысты химиялық ток көздерін алуда элементті күкіртті қолданудың маңызы ерекше және өзекті экологиялық мәселені шешудегі шешімдерінің біріне айналуы мүмкін.

Ұсынып отырған жұмысымызда химиялық ток көзі ретінде күкірт қышқылы ерітіндісіне батырылған «күкірт-графит» – «қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасында орнығатын электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтары қарастырылды. Яғни:

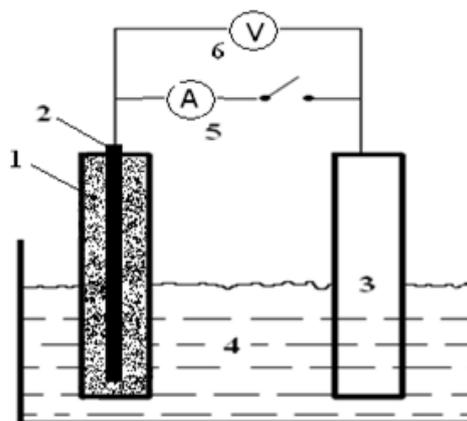


гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің орнығу құбылысы зерттелді.

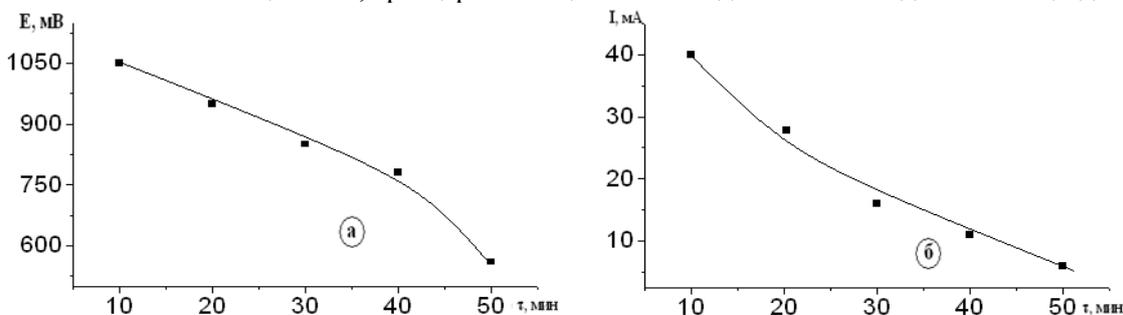
Зерттеу жұмыстары сыйымдылығы 100 мл химиялық стаканда жүргізілді. Бұл ыдыс күкірт қышқылымен толтырылып, электродтар ретінде «қорғасын диоксиді» мен «күкірт-графит» композиті қолданылды. Күкірт-графит электроды – гальваникалық элементтің теріс полюсі, ал қорғасын диоксиді – оң полюсі қызметін атқарады. Тәжірибе 1-суретте көрсетілген қондырғыда жүргізілді. Электродтар вольтметрге тікелей жалғанып электр қозғаушы күш (ЭҚК) мәндері тұрақты өлшеніп отырылды. Ал, белгілі уақыттан (10 минут) кейін тізбекке амперметр қосылып, қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәні анықталып, қайтадан ажыратылып қойылып отырды. Қорғасын диоксиді электроды, жан-жағында майда тесіктері бар пластмассадан жасалған цилиндрдің ортасына қорғасын электродын орналастырып, жан-жағын қорғасынның сульфатымен толтырып ток күші $I=0,13A$, ЭҚК $E=3,1V$ және $\tau = 20$ мин. жағдайда анодты поляризациялау арқылы алынды. Ал композициялы күкірт-графит электродын дайындау профессор А. Б. Башовтың шәкірттерімен ұсынылған тәсіл арқылы жасалды [18-20]. Күкірт – диэлектрик, ток өткізбейді, ал ал ток өткізетін композициялы күкірт-графит электроды, графит және күкірт ұнтақтарын араластырып 140 °С температурада балқыту арқылы алынды.

Зерттеу кезінде «күкірт-графит»–«қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және ҚТТ-тың түзілу заңдылықтарына күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациялары мен уақыттың әсері қарастырылды.

1-сурет –
«(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы
электр тогының түзілу құбылыстарын
зерттеуге арналған қондырғының схемасы:
1 – қорғасын сульфаты ұнтағы;
2 – қорғасын электроды;
3 – күкірт-графит композициялы электроды;
4 – күкірт қышқылыерітіндісі;
5 – амперметр;
6 – вольтметр

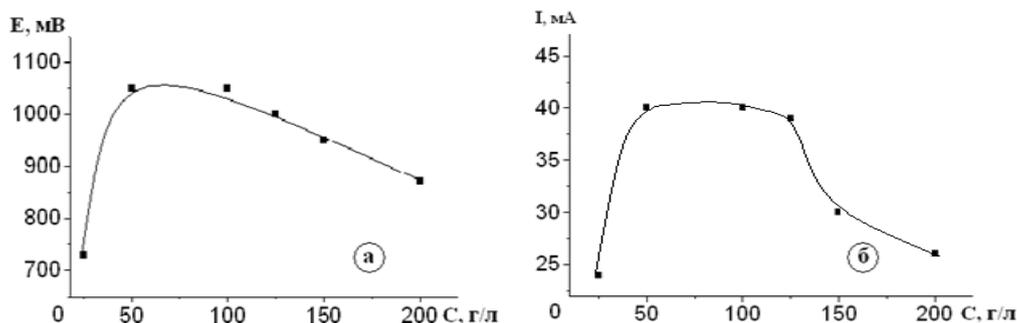


2-суретте «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күш (а) пен қысқа тұйықталған ток (б) мөлшерлерінің уақыт бойынша өзгеруі келтірілген. Эксперимент нәтижелері бойынша ЭҚК максималды мәні 1050 мВ-ты көрсетеді, ал, ҚТТ мәні бастапқыда 40 мА шамасына тең болып, ары қарай оның мәні төмендей бастайтындығын анықтадық.



2-сурет – «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мөлшерлерінің уақыт бойынша өзгеруі: (100 г/л H₂SO₄)

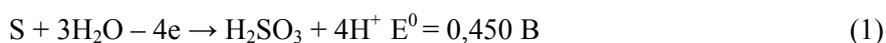
Төмендегі 3-суретте электр қозғаушы күш пен қысқа тұйықталған токқа күкірт қышқылы концентрациясының әсері 25 – 200 г/л аралығында зерттелді.



3-сурет – «(C)S – PbO₂» гальваникалық жұбындағы электродтар арасындағы электр қозғаушы күш (а) пен қысқа тұйықталған токтың (б) концентрация бойынша өзгеруі (τ = 10 мин.)

Күкірт қышқылының концентрациясын 25-125 г/л аралығында жоғарылатқан сайын, ЭҚК және ҚТТ мәндерінің күрт жоғарылағандығы, ал одан жоғары концентрацияларда төмендейтіндігі көрсетілді. Күкірт қышқылының концентрациясының өсуіне байланысты ЭҚК пен ҚТТ-тың мәндерінің өсуі, электролиттің ток өткізгіштігінің өсуімен түсіндіруге болады. Ал қышқыл концентрациясының жоғары концентрацияларында төмендеуі элементті күкірттің тотығу реакциясының (1) тежелуімен түсіндіруге болады. ЭҚК және ҚТТ максималды мәндері күкірт қышқылының 50-125 г/л концентрацияларында тіркелді, яғни ЭҚК мәні 1050 мВ болса, ҚТТ мәні 40 мА тең болды.

Күкірт электродында төмендегідей реакция орын алады, яғни, күкірт тотығады және оның иондары ерітіндіге өтеді:



Электрондар сыртқы тізбек бойынша күкірт-графит электродынан қорғасын диоксидінен (PbO₂) өтіп, онда тотықсыздану реакциясы негізінде қорғасын сульфаты түзіледі:



Теория тұрғысынан түзілетін екі электрод арасында ЭҚК мәні төмендегідей болуы керек:

$$E = E_1 - E_2 = 1,682 - 0,450 = 1,232 \text{ В}$$

Сонымен біз ұсынған гальваникалық элементте, композициялы күкірт-графит электродында тотығу реакциясы (1), ал қорғасын диоксидінде тотықсыздану реакциясы (2) жүзеге асады. Демек, күкірт гальваникалық элементтің теріс зарядты, ал PbO₂ – оң зарядты электрод рөлін атқарады.

Қорытындылай айтсақ, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі «күкірт-қорғасын диоксиді» гальваникалық жұбын, зертханаларда химиялық тоқ көзі ретінде қолдануға болады. Көрсетілген гальваникалық жұбында электр қозғаушы күштің максималды мәні 1050 мВ, ал қысқа тұйықталған ток мөлшері алғашқы сәтте 40 мА мәнді құрайды. Сонымен қатар алғаш рет элементті күкіртті электр тогын алу үшін қолдануға болатындығын көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 256 с.
- [2] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
- [3] Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. – Красноярск: Платина, 2002. – 268 с.
- [4] Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры: Справочник. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. – 208 с.
- [5] Львов А.Л. Химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 4. – С. 45–49.
- [6] Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – М.: Сов. радио, 1978. – 264 с.
- [7] Эрлей-Груз Т. Химические источники электроэнергии. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
- [8] Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
- [9] Абакумова Ю.П. Химические источники тока. – СПб.: СПбГУПС, 2004. – 26 с.

- [10] Лебедев О.А. Химические источники тока. – СПб.: ЛЭТИ, 2002. – 55 с.
- [11] Гинделис Я.Е. Химические источники тока (Курс лекций). – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1984. – 174 с.
- [12] Башов А.Б., Асабаева З.К., Башова С.А., Мусина З.М. Электрохимический способ получения сульфида цинка с применением композиционного сера электрода. Научно-техническое общество «КАХАК» Мат-лы IV Междунар. конф. «Инновационные идеи и технологии - 2011». – Алматы, 2011. – С. 169-172.
- [13] Башов А.Б., Конурбаев А., Башова А.К., Журинов. Химический источник тока. Иннов. патент № 26304 РК. Оpubл. Бюл. №10, 2012.
- [14] Башов А. Электрохимия в комплексной переработке минерального сырья Республика Казахстан / Мат-лы докладов XVI Российской конф. «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Екатеринбург, 2013. – С. 25-27.
- [15] Башов А.Б., Мусина З.М., Абдувалива У.А., Қоңырбаев А.Е. Күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасын-графит жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау // Промышленность Казахстана. – 2014. – №4(85). – 46-49 с.
- [16] Проблемы серы и серосодержащего сырья <http://www.mining-media.ru>.
- [17] *Сера Казахстана: проблемы и инвестиции* <http://newchemistry.ru/>
- [18] Башов А.Б., Мамырбекова А. и др. Способ изготовления сера-графитового электрода. Предпатент РК №17771, бюл. №9, 2006.
- [19] Башов А.Б., Капсалиямов Б. А., Қоңырбаев А.Е. и др. Способ получения полисульфидов щелочных металлов. Предпатент РК №15849, бюл. №6, 2005
- [20] Башов А.Б., Иванов Н, Мырзабеков Б Композициялы күкірт-графит электродын жасау технологиясы және осы электрод арқылы электролиз жүргізу // Промышленность Казахстана. – 2014. – № 4(85). – 50-54 с.

REFERENCES

- [1] Bagocky V.C., Flerov V.N. The latest achievements in the field of chemical power sources. *M.: Gosenergoizdat*, **1963**, 256 (in Russ).
- [2] Bagocky V.C., Skundyn A.M. Chemical current sources. *M.: Energoizdat*, **1981**, 360 (in Russ).
- [3] Kedrynckiy Y.A., Yakovlev V.G. Li-ion batteries. *Krasnoyarsk: Platyna*, **2002**, 268 (in Russ).
- [4] Taganova A.A., Pak Y.A. Hermetic chemical power sources for portable devices: *Handbook, CPb.: Ximizdat*, **2003**, 208 (in Russ).
- [5] Lvov A.L. Educational Journal after named Sorosov. **1998**, 4,45–49 (in Russ).
- [6] Romanov V.V., Xashyev U.M. Chemical current sources. *M.: Sov. Radio*, **1978**, 264 (in Russ).
- [7] Erdy-Gruz T. Chemical energy sources. *M.: Mir*, **1974**, 304 (in Russ).
- [8] Varipaev V.N., Dacoyan M.A., Nykolsky V.A. Chemical current sources. *M.: Vysshaya shkola*, **1990**, 240 (in Russ).
- [9] Abakumova U.P. Chemical current sources. SPb.: *CPbGUPC*, **2004**, 26 (in Russ).
- [10] Lebedev O.A. Chemical current sources. SPb.: LETY, **2002**, 55 (in Russ).
- [11] Gyndelys Ya.E. Chemical current sources (a course of lectures). *Saratov: Yzd-voSaratovskogo un-ma*, **1984**, 174 (in Russ).
- [12] Bayeshov A.B., Asabayeva Z.H., Bayeshova C.A., Musyna Z.M. Scientific - Technical Company "KAKHAK" Proceedings of the IV International Conference "Innovative ideas and technologies - 2011", *Almaty*, **2011**, 169-172 (in Russ).
- [13] Chemical current sources, Bayeshov A.B., Konurbayev A., Bayeshova A.K., Jurynov M., *Innovation Patent № 26304 RK, Bull. 10*, **2012** (in Russ).
- [14] Bayeshov A. V sb.: materialy dokladov XVI Rossiskiy konferenciya, *Ekaterinburg*, **2013**, 25-27 (in Russ).
- [15] Bayeshov A.B., Musyna Z.M., Abduvalyeva U.A., Konyrbaev A.E. *Industry of Kazakhstan*, **2014**, 4(85), 46-49 (in Kaz).
- [16] <http://www.mining-media.ru> (in Russ).
- [17] <http://newchemistry.ru/> (in Russ).
- [18] Bayeshov A.B., Mamyrbekova A. idr. A method of manufacturing sulfur-graphite electrode. *Prepatents RK №17771, Bull. 9*, **2006** (in Russ).
- [19] Bayeshov A.B., Kapsalyamov B.A., Konyrbayev A.E. i dr. The method for producing polysulfides of alkali metals. *PrepatentsRK №15849, Bull.6*, **2005** (in Russ).
- [20] Bayeshov A.B., Yvanov N., Mirzabekov B. *Industry of Kazakhstan*, **2014**, 4(85), 50-54 (in Russ).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЕ «СЕРА (ГРАФИТ)» – «ДИОКСИД СВИНЦА»

А. Б. Башов, А. А. Адайбекова, Г. Токтар, А. К. Башова, А. Е. Конурбаев

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

Ключевые слова: сера, графит, свинец, кислота, электрод, ток, заряд.

Аннотация. В статье рассмотрена возможность создания химического источника тока с использованием гальванической пары «сера-графит»–«диоксид свинца». Исследовано влияние концентрации серной кислоты и продолжительности эксперимента на формирование электродвижущей силы между электродами в гальванической паре «(C)S – PbO₂» и определены значения электродвижущей силы (ЭДС) и тока короткого

замыкания (ТКЗ), формирующихся в данной системе. Показано, что с повышением концентрации серной кислоты от 25 до 125 г/л, значения ЭДС и ТКЗ увеличиваются, дальнейшее же ее повышение приводит к понижению значений указанных величин. Повышение ЭДС и ТКЗ объясняется тем, что с увеличением концентрации раствора увеличивается электропроводность электролита. Снижение значений ЭДС и ТКЗ объясняется тем, что при высоких концентрациях происходит торможение реакции окисления элементарной серы. Исследовано влияние продолжительности эксперимента на ЭДС и ТКЗ, формирующихся между электродами в гальванической паре «(C)S – PbO₂». В данном случае максимальное значение ЭДС равно 1050 мВ, значение ТКЗ при малой продолжительности эксперимента составляет 40 мА, с увеличением продолжительности наблюдается снижение данной величины. В гальванической системе сера выполняет роль отрицательного, а PbO₂ – роль положительного электрода. Впервые показана возможность применения элементарной серы для получения электрического тока.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 102 – 108

SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF CHROMIUM BORIDE

M. M. Koldasbekova, A. J. Seydualyeva, R. G. Abdulkarimova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: m.koldasbekova@gmail.com

Keywords: chromium, boride, composites, ceramic, self-propagating, high-temperature, synthesis (SHS), mechanochemistry.

Abstract. Composite and ceramic materials – the third largest producer class of powdered materials, widely used in industry. In this research, have been shown the possibility of obtaining composite materials containing high-CrB₂ and Al₂O₃ mixture of Cr₂O₃, H₃BO₃ and Al by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The influence of mechanical activation time on the phase composition and properties of the synthesized composite materials. It was found that the implementation of solid phase due to formation of SHS during mechanochemical activation of the powder mixture "layered composites", which goes to ultrafine grinding reagents size multiplied their area of contact. After preliminary mechanical activation acceleration of chemical reactions, moreover, a decrease of the initial temperature SH-synthesis of new materials. SHS products were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscope. In the products of high-temperature phase of the SHS found: chromium boride, aluminum oxide and spinel.

УДК 544.46:665.75:662.7

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА

М. М. Колдасбекова, А. Ж. Сейдуалиева, Р. Г. Абдулкаримова

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

Ключевые слова: хром, бориды, композиты, керамика, самораспространение, высокотемпературность, синтез (СВС), механохимия.

Аннотация. Композиционные и керамические материалы – третий по объемам производства класс порошковых материалов, широко используемых в промышленности. В этом исследовании показаны возможности получения композиционных материалов, содержащих высокотемпературные CrB₂ и Al₂O₃ из смеси

Cr_2O_3 , H_3BO_3 и Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние времени механической активации на фазовый состав и свойства синтезированных композиционных материалов. Было установлено, что реализация твердофазного СВС обусловлена образованием при механохимической активации из порошковой смеси “слоистых композитов”, в которых идёт измельчение реагентов до ультрадисперсных размеров, многократно увеличивается площадь их контакта. После предварительной механической активации происходит ускорение химических реакций, кроме того наблюдается уменьшение начальной температуры СВ-синтеза новых материалов.

Продукты СВС были исследованы методом рентгенофазового анализа и сканирующего электронного микроскопа. В продуктах СВС обнаружены высокотемпературные фазы боридов хрома, оксида алюминия и их шпинели.

Введение. Композиционные материалы на основе боридов хрома (III) и оксидов алюминия (III) обладают высокими эксплуатационными характеристиками и находят широкое применение при изготовлении разного типа износостойких металлокерамик [1, 2]. Применение для таких целей технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет синтезировать материалы определенного состава и структуры, обуславливающих химические и механические свойства за одну технологическую операцию, минуя длительный дорогостоящий обжиг [3, 4].

В настоящее время СВС – это мировая проблема, которая, несмотря на более чем 40-летнюю историю, продолжает прогрессивно развиваться [5]. СВС-технологии относятся к числу энергоэффективных, так как позволяют получать за один технологический цикл новые вещества и материалы, в том числе порошковые и объемные керамические материалы, используя тепло химических реакций [6]. К настоящему времени наиболее распространены два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и гибридные системы газ-порошок или спрессованный агломерат [7]. Инициирование реакции горения исходных компонентов шихты возможно путём подвода кратковременного теплового импульса (электрическая спираль, лазерный луч и т.д.) или нагрева в печи [8].

Для СВ-синтеза материалов с определенной структурой и свойствами необходимы исследования как закономерностей горения (прежде всего, скорости и максимальной температуры горения от различных параметров процесса), так и изучение процессов, происходящих в микрообъеме реагирующей среды в каждой конкретной системе [9-11]. В связи с этим представляло интерес проведение комплексного исследования изменения физико-механических свойств материалов, полученных методом СВС на основе системы Cr_2O_3 - H_3BO_3 -Al-NaCl в широком диапазоне соотношения компонентов в зависимости от условий приготовления шихты и проведения синтеза. Механическая активация (МА) реагентов перед проведением СВС- процесса является очень важной стадией. Она приводит к увеличению химической активности обрабатываемых частиц за счет повышения их дефектности и или увеличения реакционной поверхности. Механохимическая активация подготавливает частицы к активному реагированию. Наибольший эффект от механохимической активации наблюдается в случае «идеального» твердопламенного СВС - процесса; при проведении СВС в жидкой фазе эффект может быть слабым или вообще отсутствовать. Таким образом, механохимическая активация является простым эффективным методом изменения физико-химических свойств и реакционной способности твердых тел и находит в последнее время все более широкое применение для модифицирования свойств различных материалов [12-16].

Бориды хрома привлекают внимание разработчиков жаростойких и твердых конструкционных материалов, благодаря уникальному сочетанию их стойкости к высокотемпературному окислению, твердости, износостойкости, электро- и теплопроводности. [17]. Керамика на основе боридов хрома востребована, в частности, в технологиях ионно-плазменного распыления ультра-твердых и жаростойких наноструктурных покрытий [18,19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, использовавшиеся в процессе выполнения работы. В работе в качестве основных исходных компонентов были выбраны следующие реагенты:

- H_3BO_3 - борная кислота, кристаллическое вещество белого цвета с чистотой не менее 99, 9%.

- Cr₂O₃ - оксид хрома, порошок зелёного цвета чистотой не менее 99, 8%.
- Al - алюминий, порошок марки ПА-4 (чистота 99%, дисперсность 65 мкм) марки ПА-4 (чистота 99,1%, частицы <40 мкм).
- NaCl - соляная кислота 5-10%

Оборудование:

1. Планетарно-центробежная мельница (ПЦМ) «Пульверизетте 5»
2. Электронные весы ВЛЭ-134
3. Лабораторный пресс марки "Carver"
4. Пирометр марки Raytek 3i 1M
5. Растровый электронный микроскоп Quanta 200i 3D
6. Дифрактометр «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_α-излучения в интервале 2θ = 10°-70°

Компоненты взвешивали на электронных весах, затем добавляли определённое количество дистиллированной воды, достаточное для приготовления полувлажной смеси с целью изготовления образцов прессованием.

Эксперименты проводили при комнатной температуре в атмосферной среде: приготовленные составы поджигали, инициируя реакцию порошковым магнием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности горения в системе Cr₂O₃- H₃BO₃-Al-NaCl. Целью настоящей работы является синтез керамических композитов на основе боридов хрома. Для получения композиционных материалов самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) проводили в системе Cr₂O₃- H₃BO₃-Al-NaCl.

Хлорид натрия рассматривается, как реагент способный выполнять функции: а) среда, которая предохраняет частички продукта от слипания, б) добавка, понижающая температуру горения и позволяющая получать продукт с меньшим размером частиц при процессах кристаллизации. Важно также, что конечный продукт очень легко очистить от хлорида натрия просто промыванием водой [20].

Реакция между реагентами, растворёнными в разбавителе с низкой температурой плавления, происходит в жидкой фазе и сопровождается кристаллизацией конечного продукта из раствора.

Синтез проводили на прессованных образцах (l = 20 мм, d = 20 мм) на воздухе при комнатной температуре согласно следующей реакции:



Для проведения СВ-синтеза были приготовлены составы с содержанием Cr₂O₃, H₃BO₃, Al и NaCl (10 масс. %). В процессе СВС пары борной кислоты окрашивали пламя в зелёный цвет.

На рисунке 1 приведена зависимость температуры горения образца от различного количества алюминия в системе Cr₂O₃- H₃BO₃-Al-NaCl.

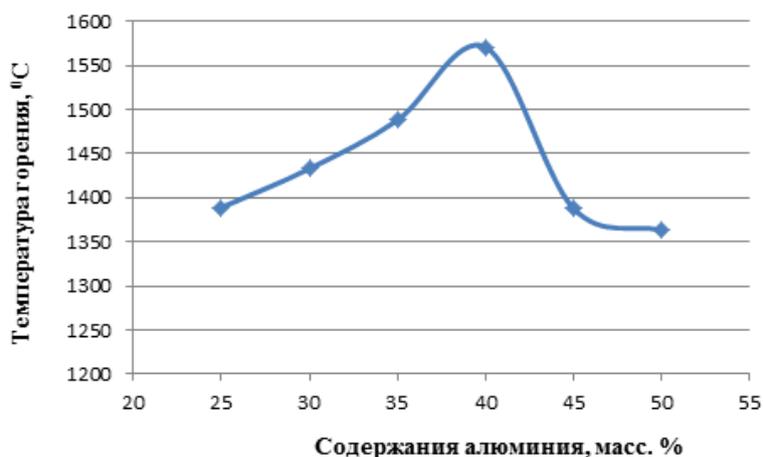


Рисунок 1 — Зависимость температуры горения образца от содержания алюминия

Как видно из рисунка 1, увеличение содержания алюминия до 40% приводит к росту температуры от 1389 до 1571^oC. Рост температуры объясняется тем, что реакция между хромом и бором, восстановленных алюминием из оксидов носит экзотермический характер. Дальнейшее увеличение содержания алюминия выше 40% приводит к снижению температуры СВС. Установлено оптимальное содержание алюминия 25-40 масс. %.

В результате исследований СВ-синтеза в системах Cr₂O₃-H₃BO₃-Al-NaCl обнаружено влияние содержания алюминия на структуру (рисунок 2) и формирование продуктов СВС (таблица 1).

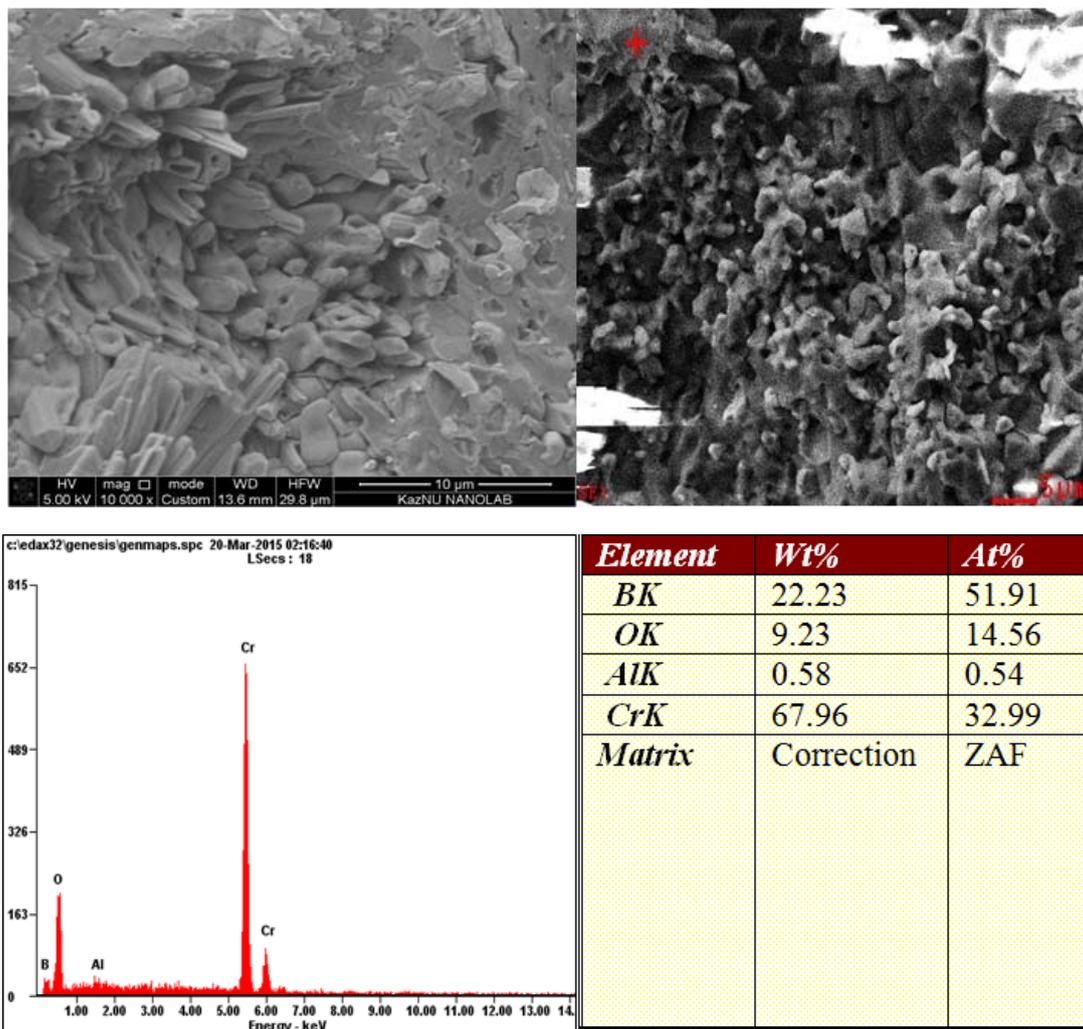


Рисунок 2 – Микрофотография продуктов синтеза горения системы Cr₂O₃-H₃BO₃-Al-NaCl

Таблица 1 – Рентгенофазовый анализ СВС-продуктов

Cr ₂ O ₃ -H ₃ BO ₃ -nAl	Содержание, %												
	CrB	CrB2	Cr2B	Cr5B3	CrB6	Cr3B4	Al1.98 Cr0.0203	SiO2	NaCrO2	Al2.667O4	Na (AlO2)	Al	Al5BO9
25%	15,1	3,7	3,5	–	2,9	–	55,1	2,5	–	–	7,0	–	10,3
30%	20,1	–	–	4,3	–	–	73,7	–	2,0	–	–	–	–
35%	15,2	–	–	–	–	1,8	79,4	1,6	2,0	–	–	–	–
40%	7,1	5,1	–	–	–	3,9	80,1	1,9	1,9	–	–	–	–
45%	–	6,7	–	–	–	3,1	73,6	–	–	8,0	–	3,3	5,3

По данным рентгенофазового анализа, видно, что в продуктах горения шихты присутствуют промежуточные продукты реакции – бориды CrB , CrB_2 , Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB_6 и Cr_3B_4 . Эти результаты согласуются с данными по определению температуры горения. Более полному синтезу способствует использование 40 масс.% алюминия.

Морфологию поверхности продуктов синтеза определили с помощью электронного сканирующего микроскопа (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что в продукте горения системы на поверхности образцов имеется серая масса бориды хрома и оплавленная масса белого цвета, которая характерна для выделяемых из зоны реакции жидких продуктов оксида алюминия. Внутри образца имеются ярко выраженные кристаллические продукты, по данным рентгенофазового анализа основным продуктом горения является смесь CrB_2 и Al_2O_3 .

Изучение влияния механической активации на процесс горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al-NaCl}$ проводилось в зависимости от различного содержания алюминия при комнатной температуре на воздухе.

Исследовали влияние времени предварительной механической активации системы на температуру горения. На рисунке 3 представлены зависимости температуры горения в воздухе активированных и неактивированных систем от времени активации и содержания алюминия в смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al-NaCl}$.

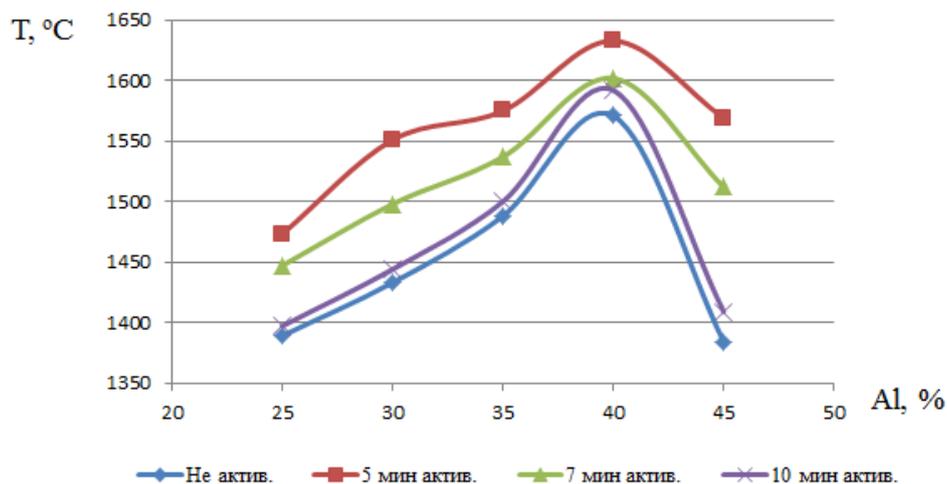


Рисунок 3 – Зависимость температуры горения от содержания алюминия для активированных и неактивированных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-Al-NaCl}$

Из рисунка 3 видно повышение температуры горения систем с увеличением времени механохимической активации, так для 5 минут МА максимальная температура составляет 1633°C в системе с избытком алюминия 40% и для неактивированной системы 1571°C , что свидетельствует о полноте реакции после активации. При 7 минутах и более продолжительной активации этой же системы максимальная температура снижается. В ходе механохимической активации удельная поверхность шихты возрастает за счет измельчения частиц порошков, образования трещин, накопления микроструктурных и поверхностных дефектов, что способствует увеличению реакционной способности компонентов при СВ-синтезе. В результате проведенных экспериментов по определению температуры горения установлено, что значения температуры горения существенно зависят от времени механохимической активации. Установлено оптимальное время МА – 5 минут.

Заключение. Таким образом, показана возможность получения композиционных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с предварительной механохимической активацией исходных реагентов, на основе бориды хрома, которые представляют большие перспективы для промышленного применения в разработке композитов с металлборидной матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез перспективных керамических материалов для технологии осаждения функциональных наноструктурных покрытий // Цветная металлургия. – 2010. – №5. – С. 27-53.
- [2] Левашов Е.А., Рогачев А.С. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: МИССИС, 2011. – 377 с.
- [3] Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 2. – С. 157-170.
- [4] Мержанова А.Г. Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса. – Черногловка: Территория, 2003. – С. 78-93.
- [5] Тавадзе Г.Ф., Штейнберг А.С. Получение специальных материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. –Тбилиси: Меридиани, 2011. – С. 111-112.
- [6] Евтушенко А.Т., Пазарэ С., Торбунов С.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез инструментальной стали // МиТОМ. – 2007. – № 4. – С. 43-46.
- [7] Emiliani L. Characterization and oxidation resistance of hot-pressed chromium diboride // Materials Science and Engineering. – 1993. – № 172. – P. 111-124.
- [8] Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. – 2000. – Т.372, №1. – С. 40-42.
- [9] Швейкин Г.П. Керамика: прогнозы развития 2000–2005 гг. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 7. – С. 5-9.
- [10] Матовников А.В., Урбанович В.С., Чукина Т.А., Сидоров А.А., Новиков В.В. Комбинированный метод синтеза диборидов редкоземельных элементов // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 414-416.
- [11] Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-propagating high-temperature synth. – 2001. –Vol. 10, № 2. – P. 109-132.
- [12] Авакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Новосибирск: Наука, 2009. –342 с.
- [13] Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов А.П., Баринаева Б.Б., Ляхов Н.З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 51-68.
- [14] Романьков С.Е., Сагдолдина Ж.Б., Калоскин С.Д., Каевичер Е.В. Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 106, № 1. – С. 70-78.
- [15] Корчагин М.А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. – 2010. – № 1. – С. 48-53.
- [16] Корчагин М.А., Дудин Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механической активации для получения нанокмпозитов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т.43, № 2. – С. 58-71.
- [17] Курбаткина В.В., Левашов А.Е., Пацера Е.И., Кочетов Н.А., Рогачев А.С. Исследование макрокинетических характеристик процессов горения предварительно механически активированных реакционных смесей Cr-B и Cr-Ti-B // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – № 17. – P. 611-619.
- [18] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 187 с.
- [19] Smolyakov V.K., Lappshin O.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical synthesis of nanosize products in heterogeneous systems: macroscopic kinetics // Intern. J. Self-propagating high-temperature synth. – 2008. – Vol. 8, № 1. – P. 20-29.
- [20] Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindia M.M. Effect of NaCl on the synthesis of TiB_2 powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique // Materials Letters. – 2004. – № 58. – P. 733-738.

REFERENCES

- [1] Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Pogozhev Y.S., Rupasov S.I., Rogachev A.S. *Cvetnaya metallurgiya*. **2010**, 27-53. (in Russ.)
- [2] Levashov E.A., Rogachev A.S. Advanced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis. *M.: MISSIS*, **2011**, 377 (in Russ.)
- [3] Sychev A.E., Merzhanov A.G. *Uspеhi himii*. **2004**, 73, 157-170. (in Russ.)
- [4] Merzhanov A.G. The concept of combustion and explosion as a field of scientific and technical progress. – *Chernogolovka: Territoriya*, **2003**, 78-93 (in Russ.)
- [5] Tavazde G.F., Steinberg A.S. Preparation of special materials by self-propagating high-temperature synthesis. *Tbilisi: Meridian*, **2011**, 111-112 (in Russ.)
- [6] Yevtushenko A.T., Pazare S., Torbunov S.S. *MiTOM*. **2007**, 43-46 (in Russ.)
- [7] Emiliani L. *Materials Science and Engineering*. **1993**, 172, 111-124. (in Eng.)
- [8] Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinov A.P., Lyakhov N.Z. *RAN*. **2000**, 372, p. 40-42. (in Russ.)
- [9] Shveikin G.P. *Ogneupory i technicheskaya keramika*. **2005**, 7, 5-9. (in Russ.)
- [10] Matovnikov A.V., Urbanowich V.S., Chukina T.A., Sidorov A.A., Novikov V.V. *Neorganicheskie materialy*. **2009**, 45, 414-416. (in Russ.)
- [11] Bernard F., Gaffet E. *Intern. J. Self-propagating high-temperature synthesis*. – **2001**, 10, 2. 109-132. (in Eng.)
- [12] Avakumova E.G. Fundamentals of mechanical activation and mechanochemical mechanosynthesis technologies. *Novosibirsk: Nauka*, **2009**, 342 p. (in Russ.)

- [13] Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Bokhonov B.B., Sharafutdinov A.P., Barinov B.B., Lyakhov N.Z. *Fizika goreniya I vzryva*. **2003**, 1, 51-68. (in Russ.)
- [14] Romankov S.E., Sagdoldina Z.B., Kaloshkin S.D., Kaevitser E.V. *Fizika metallov I metallovedeniya*. **2008**, 106, 1, 70-78. (in Russ.)
- [15] Korchagin M.A., Filimonov V.Y., Smirnov E.V., Lyakhov N.Z. *Fizika goreniya I vzryva*. **2010**, 1, 48-53 (in Russ.)
- [16] Korchagin M.A., Dudin D.V. *Fizika goreniya I vzryva*. **2007**. 43, 2, 58-71. (in Russ.)
- [17] Kurbatkina V.V., Levashov A.E., Patsera E.I., Kochetov N.A., Rogachev A.S. *Himiya v interesah ustoichivogo razvitiya*. **2009**, 17, 611-619. (in Russ.)
- [18] Andrievsky R.A., Raguli A.V. Nanostructured materials. *M.: Akademiya*, **2005**, 187 p. (in Russ.)
- [19] Smolyakov V.K., Lappshin O.V., Boldyrev V.V. *Intern. J. Self-propagating high-temperature synthesis*. **2008**, 8, 1. P. 20-29. (in Eng.)
- [20] Khanra A.K., Pathak L.C., Mishra S.K., Godkhindia M.M. *Materials Letters*. **2004**, 58, 733–738. (in Eng.)

ХРОМ БОРИДИНІН ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗІ

М. М. Қолдасбекова, А. Ж. Сейдуалиева, Р. Г. Абдулкаримова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: хром, боридтер, композиттер, керамика, өздігінен таралу, жоғары температуралық синтез (ӨЖС), механохимия.

Аннотация. Композициялық және керамикалық материалдар – өнеркәсіпте кеңінен қолданылатын, ұнтақ материалдардың өндірісі бойынша үшінші орынды иеленетін материалдар тобына жатады. Бұл зерттеуде өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨЖС) әдісін қолданып Cr_2O_3 , H_3BO_3 және Al қоспасынан, жоғары температуралы CrB_2 және Al_2O_3 құрайтын композициялық материалдарды алудың мүмкіндіктері көрсетілген. Қатты фазалық ӨЖС өтуі механохимиялық активтеу кезінде «қатпарлы композит» ұнтақталған қоспасынан реагенттен ультрадисперсті өлшемге дейін майдалануы, әсерлесу бетін көп есе арттырады. Алдын-ала жасалынған механохимиялық активтеуден кейін, химиялық реакцияның жылдамдауы артып, ӨЖС өнімдерінің бастапқы температурасының төмендеуі байқалады. Механохимиялық активтеудің уақытының синтезделген композициялық материалдардың қасиеті мен фазалық құрамына әсері зерттелді. ӨЖС өнімдері рентгенофазалық анализ және сканирлеуші электронды микроскопия әдістерімен зерттелді. ӨЖС өнімдерінде жоғары температуралы хром боридінің, алюминий оксидінің және олардың шпинелдерінің фазалары анықталды.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 108 – 115

OBTAINING OF CRYOGELS BASED ON PVA AND JELATIN AND RESEARCH THEIR SORPTION PROPERTIES

A. A. Nakipekova, B. M. Kudaybergenova,
R. S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M. K. Beysebekov

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: aidana_nakipekov@mail.ru

Key words: PVA, gelatin, cryogel, sorbent, sorption.

Abstract. In this work discusses methods for obtaining composite cryogels for use as a sorbent of heavy metal ions. The specifics of this problem for Kazakhstan is not in short supply of water resources, as well in their pollution. Were obtained composite cryogels based on polyvinyl alcohol and gelatin in different proportions. Selection of the initial material is due to the availability and environmental safety. Given the importance of

information on the mechanism of sorption for practical use of materials, were investigated the regularities of sorption ions of copper (II), nickel (II), iron (II), cadmium (II) and lead (II) from solutions of different concentrations of PVA-gelatin cryogel. During the cryogenic treatment of the polymer composition obtained macroporous cryogel which might be used as a sorbents. Also were investigated swelling and sorption properties of cryogel-sorbent relative to heavy metal ions. Influence of time and pH on sorption magnitude was studied and desorption properties, surface morphology, structural characteristics of composite cryogel – sorbent were considered. Capacity for sorption of adsorbents depends on magnitudes of specific surface of sorbent and volume of obtained porous. It has been established that the contribution to the overall rate of sorption process depends on chemical interaction of metal ions with functional groups of the sorbent. They have high thermal stability, significant water absorption, little affected by changes in external conditions – the ionic strength and the value of the pH value of the sorption, high biocompatibility, mechanical strength sufficient. Obtained cryogels were compared with each other and found the best samples for use as sorbents.

УДК 66.095.26 : 544.022.84

ПОЛУЧЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПВС И ЖЕЛАТИНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

А. А. Накипекова, Б. М. Кудайбергенова,
Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков

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

Ключевые слова: ПВС, желатин, криогель, сорбент, сорбция.

Аннотация. В работе рассмотрены методы получения композиционных криогелей для использования в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. Специфика этой проблемы для Казахстана заключается не в дефиците водных ресурсов, а в их загрязнении. В ходе исследований были получены композиционные криогели на основе поливинилового спирта и желатина в разных соотношениях. Выбор начальных материалов обусловлен доступностью и экологической безвредностью. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практического использования материала, исследованы закономерности сорбции ионов меди (II), никеля (II), железа (II), кадмия (II) и свинца (II) из растворов разной концентрации ПВС-желатиновыми криогелями. Показано, что в ходе криогенной обработки полимерной композиции получается макропористый криогель, который может быть перспективным в качестве сорбентов. Исследованы набухающие и сорбционные свойства криогель-сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов. Изучено влияние времени и pH на величину сорбции, а также рассматривались десорбционные свойства, морфология поверхности, структурные особенности композитного криогель-сорбента. Сорбционная способность адсорбентов зависит от величин удельной поверхности сорбента и размеров образовавшихся пор. Установлено, что вклад в общую скорость процесса сорбции вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента. А также они обладают высокой термической стабильностью, значительным водопоглощением, незначительно изменяющимся при изменении внешних условий – ионной силы и величины водородного показателя раствора, высокой биосовместимостью, достаточной механической прочностью. Полученные криогели были сопоставлены друг с другом и выявлены наилучшие образцы для использования в качестве сорбентов.

Введение. Поступление тяжелых металлов в окружающую среду связано с активной деятельностью человека. Их основные источники – промышленность, автотранспорт, котельные, мусоросжигающие установки и сельскохозяйственное производство. Тяжелые металлы при избыточном попадании в объекты окружающей среды ведут себя как токсиканты и экотоксиканты [1, 2]. При этом к токсикантам относятся элементы и соединения, оказывающие вредное воздействие на отдельный организм или группу организмов, а экотоксикантами являются элементы или соединения, негативным образом действующие не только на отдельные организмы, но и экосистему в целом. Проблема очистки окружающей среды от тяжелых металлов и разработка сорбентов для этого с применением простых в оформлении и доступных методов синтеза является одной из актуальных задач [3-5].

Среди методов, применяемых для очистки сточных вод, сорбционная очистка воды является одним из наиболее эффективных способов удаления загрязнений тяжелыми металлами и при

многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку воды до требуемого уровня. Поэтому разработка сорбентов для этого с применением простых в оформлении и доступных методов синтеза является одной из актуальных задач [6-8]. В связи с этим, в данной работе поставлена задача получения криоматериалов на основе синтетического полимера поливинилового спирта (ПВС) в сочетании с природным полимером желатином, а также дальнейшее исследование возможностей применения их в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. Полимерными криогелями являются гелевые материалы, сформированные в неглубоко замороженных растворах полимерных или мономерных предшественников. Температура замораживания при неглубокой обработке не ниже нескольких десятков градусов от точки замерзания растворителя. Системы, полученные данной обработкой, представляют двухфазные системы, в которых поликристаллы твердой фазы играют роль порогенов, а объем оставшегося жидкого раствора формирует микрофазу – криогелевую матрицу для концентрирования растворенного вещества [9-12]. Вследствие экологической безвредности и нетоксичности криогели нашли широкое применение в биотехнологии, пищевой промышленности и медицине.

Экспериментальная часть

В качестве полимеров выбраны поливиниловый спирт и желатин. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практического использования материала, исследованы закономерности сорбции ионов меди (II), никеля (II), железа (II), кадмия (II) и свинца (II) из растворов разной концентрации ПВС-желатиновыми криогелями.

В лабораторных исследованиях использовался коммерческий образец поливинилового спирта со средней молекулярной массой $M_n = 85\ 000$ и степенью гидролиза 99%, желатин классификации «ч.д.а.», соли металлов для приготовления растворов. Исходные растворы тяжелых металлов с концентрацией 50 мкг/мл готовили растворением соответствующих навесок солей $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ Омарок «х.ч.» и «ч.д.а.» в дистиллированной воде.

Водные растворы полимеров готовили следующим образом: ПВС и желатин в массовом соотношении 9:1, 8:2, 7:3 в виде сухого порошка растворяли в определенном объеме дистиллированной воды при перемешивании, нагревали в водяной бане при температуре 70–90°C до полного растворения полимера. Далее, после образования гомогенной смеси оставляли образовавшийся гель остывать до комнатной температуры. После этого посуду с содержимым помещали в холодильную камеру и замораживали при $t = -20^\circ C$ в течение 24 часов. После чего следует извлечь и разморозить в течение суток при комнатной температуре.

Свойства композиционных криогенных материалов в большей степени будут зависеть от составляющих его компонентов, особенно, от их соотношений. В связи с этим, первостепенными являются исследования влияния соотношения исходных компонентов на такие параметры, как плотность и температура плавления полученных криогелей. Для измерения температуры плавления криогелей, мы получали криогели в цилиндрических прозрачных полиэтиленовых емкостях, затем сверху криогеля помещали стальной шарик диаметром равной диаметру емкости и опускали в водяную ванну, снабженную мешалкой (термостат). Температуру в термостате повышали постепенно со скоростью в пределах +0,1–0,4°C/мин. В процессе плавления криогеля шарик проходит через слой расплавленного геля на дно посуды и позволяет, таким образом, фиксировать температуру расплава полного объема геля. Температура плавления криогелей была измерена на 3 параллельных пробах, полученные данные были усреднены.

Для определения плотности криогелей в мерный цилиндр, с залитым 5 мл бензолом, погружали точную навеску доведенного до постоянной массы криогеля. При погружении криогеля в мерный цилиндр с бензолом уровень бензола поднимается на объем криогеля. Метод проводили на приборе определения плотности RADWAG (Польша).

Для определения протеканности жидкости через криогель, был получен криогель в 5 миллилитровом шприцеи исследовалась протеканность раствора медного купороса. С момента приливания раствора на криогель устанавливались время и длина пути пройденного раствора. По полученным данным была рассчитана скорость протекания жидкости по объему криогеля v (см/ч). Характеристики критерий представлены в таблице.

Проводимость, плотность и температура плавления
композиционных криогелей [ПВС – желатин] = 15%. $t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{крио}} = 24$ ч

ПВС-Жел	9:1	8:2	7:3	ПВС 15%
v , см/ч	8,268	21,8426	58,4402	6,402
ρ , г/см ³	1,46	1,147	0,96	1,278
$t_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	78±1	82±1	88±1	82
v – скорость проводимости; ρ – плотность криогеля; $t_{\text{пл}}$ – температура плавления.				

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов криогелями ПВС-желатин изучали методом ограниченного объема. Для этого в емкости помещали 0,1 г сухого криогеля, заливали 50 мл раствора с концентрацией иона металла 50 мкг/мл и периодически перемешивая через определенные промежутки времени брали аликвоты и определяли содержание ионов соответствующего металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью NtegraTHERMA, (Великобритания).

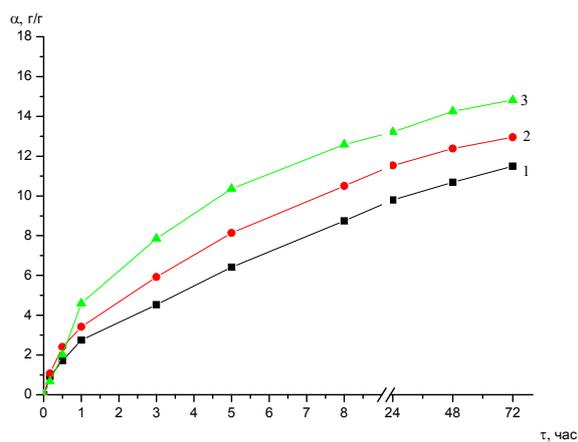
Обсуждение результатов

Известно, что криогели поливинилового спирта формируются в процессе замораживания – оттаивания концентрированных водных растворов полимера. Структура и свойства криогелей зависят от концентрации полимерного композита в исходной системе и его характеристик, от режимов криогенного воздействия. Увеличение числа циклов замораживания-оттаивания приводит к упрочнению криогеля. Кроме того, криогели ПВС обладают микро- и макропористостью, что обеспечивает свободный массоперенос веществ в объеме криогеля. Так как ПВС является неионогенным полимером, возможное взаимодействие между полимером и ионом металла осуществляется при помощи координационных связей. Сам ПВС в чистом виде не близок к природе металлов, и наличие микропор криогеля не достаточно чтобы удержать ионы металлов. Ионы металлов взаимодействуют с полимером координационно только по –ОН связям и образуют не устойчивый комплекс [13-15]. Для решения этого вопроса использовали природный полимер – желатин с многочисленными функциональными группами, которые в свою очередь, могут улучшить связь между полимером и ионами металлов.

Вклад в общую скорость процесса сорбции вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента. При этом могут образоваться полимерные комплексы с тяжелыми металлами в виде хелатов и характер связей, а также устойчивость комплекса между макромолекулой и ионами металлов зависят от многих факторов. Существенное влияние на характер формирования комплексов оказывают строение полимерной цепи, природа функциональных групп, длина макромолекулы, pH раствора, объем ионов и степень окисления металлов, а также температура.

Одним из важнейших свойств гелевых сорбентов является их набухающая способность, так как скорость и степень сорбции определяется способностью сорбента расширяться или набуханием [16-20]. В результате проведенных исследований выявлена следующая закономерность: значения набухающей способности криогелей ПВС-желатин значительно ниже по сравнению с набухаемостью обычных физических гелей (рисунок 1). Например, для 10 и 15 % криогелей показатель набухания находится в пределах 7-15 г/г, в то время как для физического геля она составляет 20 г/г. Как и в случае обычных физических гелей, с увеличением содержания полимера в исходной смеси уменьшается набухающая способность геля, связанное с учащением полимерной шивки за счет водородных связей. Как видно из рисунка 1, степень набухания криогелей ПВС-желатин с увеличением в исходной смеси желатина возрастает. Видимо полиамфолитный желатин способствует лучшему набуханию композиционной полимерной матрицы.

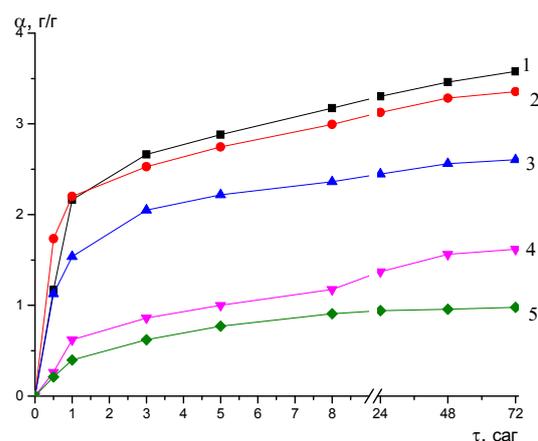
В растворах солей металлов наблюдается значительное уменьшение степени набухания криогелей (рисунок 2). Такое резкое снижение объемов криогелей (коллапс) может быть объяснено взаимодействием материала криогелей ионами металлов. Для более подробного объяснения этого явления рассмотрим природу криогеля. Желатин – природный полиамфолит с изоэлектрической



[ПВС : желатин] = 15%.

1 – (9:1), 2 – (8:2), 3 – (7:3)

Рисунок 1 – Кинетика набухания криогеля в воде



[ПВС : желатин] = 15%; ПВС : желатин = 7:3.

1 – Cd^{2+} , 2 – Cu^{2+} , 3 – Fe^{2+} , 4 – Ni^{2+} , 5 – Pb^{2+} .

$[\text{Me}^{2+}] = 50$ мкг/мл.

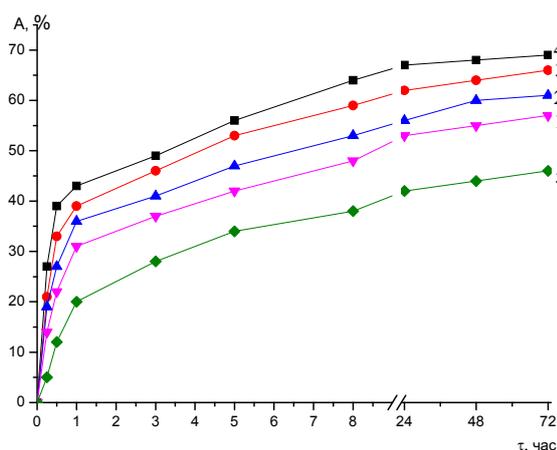
Рисунок 2 – Кинетика набухания криогеля в растворах металлов

точкой $pI = 4,8$, и имеет аминные и карбоксильные функциональные группы. При среде $pH > pI$, в том числе в водных растворах ($pH \approx 7$), часть карбоксильных групп ионизируется, а диссоциация аминогрупп подавляется.

Таким образом, в водных растворах желатин ведет себя как полианион с отрицательно заряженными группами COO^- . Приобретение композицией отрицательного заряда за счет желатина способствует электростатическому связыванию с катионом солей металлов с образованием комплекса, что приводит к снижению набухания криогеля. При этом как видно из рисунка 2, криогели ПВС-желатин показывают наименьшую набухающую способность в растворах ионов Ni^{2+} и Pb^{2+} . Вероятно, это зависит от атомной массы и радиуса ионов металлов. В целом, притом механизме взаимодействия вполне закономерно предположить, что изменение pH среды окажет на набухающую способность и на сорбцию металлов существенное влияние.

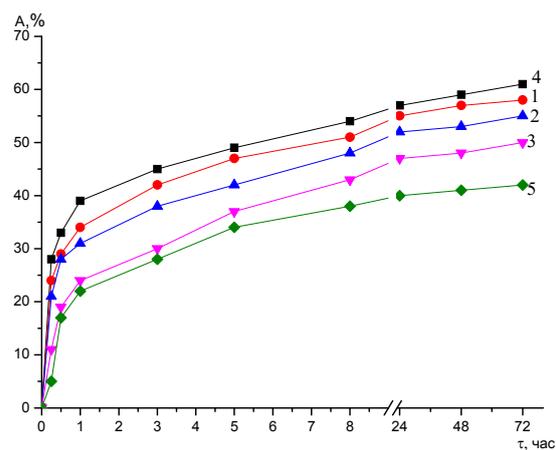
Изучение кинетики сорбции показало, что сорбция всех исследуемых ионов металлов на ПВС-желатиновых адсорбентах достигает максимального значения через 1-1,5 часа с начала перемешивания фаз. Равновесие сорбции устанавливается за одни сутки. Дальнейшее сорбирование не приводит к заметным изменениям в кинетике сорбции. Вероятно, это происходит за счет заполнения пор криогеля ионами металлов. Полнота ионного обмена сорбата с группами сорбента может зависеть от значения соотношений полимеров в криогеле. Поэтому при изучении кинетики сорбции было рассмотрено также влияние количества ПВС и желатина на полноту извлечения ионов металлов. Установлено, что ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} наиболее полно извлекаются при соотношении 7:3, а ионы Pb^{2+} и Ni^{2+} извлекаются при 9:1 соотношения ПВС:желатин (рисунки 3, 4).

Судя о соотношениях компонентов в композиционном криогеле ПВС-желатин, можно сказать, что увеличение концентрации желатина в криогеле способствует повышению сорбции в отношении Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , что можно объяснить увеличением количества полианионов, связывающих катионы металлов. Все это в совокупности, усиливает связывание металлов с композицией, что приводит к росту сорбции. Кроме того, на сорбцию металлов оказывают влияние их координационные числа и радиусы атомов. Ионы металлов обычно имеют большее координационное число, чем ион водорода, который может координировать не более двух групп. Если сравнить сорбционную ёмкость криогелей для разных ионов металлов, то можно заметить что медь занимает первое место в ряду, затем расположены кадмий и железо, и самая низкая сорбируемость наблюдается в отношении свинца и никеля $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \sim \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Pb}^{2+}$. Это можно объяснить разными координационными числами и радиусом ионов – меньшим в случае меди и большим для никеля и свинца. Если сравнить координационные числа ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} , координационное число железа равно 6, а у меди 4. В связи с этим, для насыщения ионов железа лигандами криогеля понадобится большее количество полимера.



(ПВС : желатин)
1 – (9:1), 2 – (8:2), 3 – (7:3), 4 – желатин, 5 – ПВС.

Рисунок 3 – Сорбция ионов Cu²⁺ 10%-ным криогелем



(ПВС : желатин)
1 – (9:1), 2 – (8:2), 3 – (7:3), 4 – желатин, 5 – ПВС.

Рисунок 4 – Сорбция ионов Pb²⁺ 10%-ным криогелем

С повышением содержания полимера в системе имеют место изменения общей морфологии криогелей, главным образом, в отношении регулярности их пористой структуры. Пористость полимерной матрицы полученных криогелей более отчетливо наблюдаются на снимках, полученных с помощью атомно-силового микроскопа с применением технологии трехмерного изображения (рисунок 5). Как видно из снимков АСМ криогелей, их структура отличается от таковых для криогелей чистых ПВС.

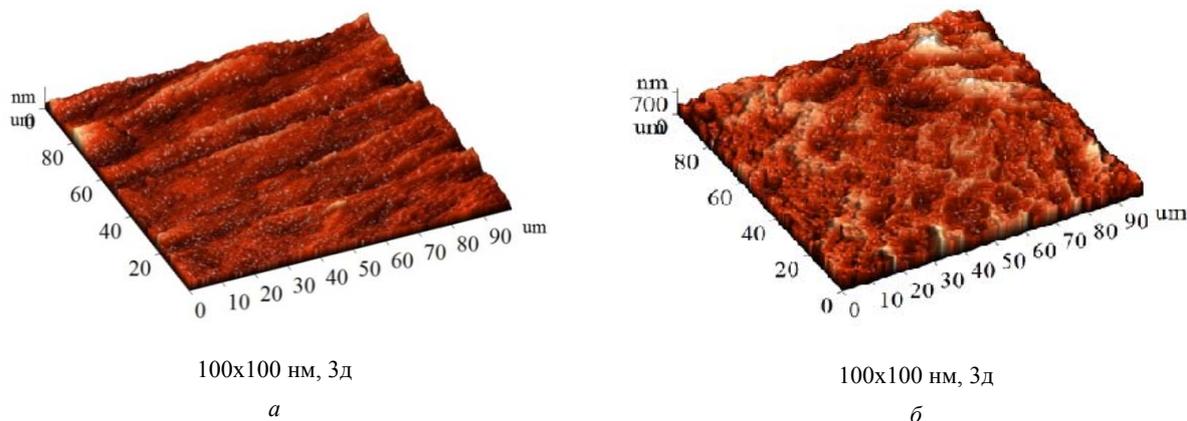


Рисунок 5 – Снимки АСМ: а) [ПВС] = 15%, б) ПВС : Желатин = [9:1]
 $t_{\text{крио}} = -20^{\circ}\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$

Обращает внимание тот факт, что на трехмерных изображениях композиционных криогелей ПВС-желатин поверхность материала выравнивается, наблюдается отсутствие острых выступающих участков. Также отчетливо видно образование более крупных пор и некоторая смазанность продольных трубчатых полостей, наблюдаемых в случае чистых криогелей ПВС. Характерной особенностью строения криогелей ПВС является наличие протяженных пор со средним сечением 0.18-0.26 мкм. Следствием того, что макропоры формируются на месте расплавленных кристаллов порообразователя (льда), взаимно соприкасающихся и ограничивающих размер друг друга, является взаимосвязанность пор между собой, а также примерно одинаковый размер пор в получаемом геле. Ионы металлов, внедренные в состав криогеля непосредственно в процессе криообработки, не имеют особого влияния на структуру криогеля, что наблюдалось в результате исследования всех образцов криогелей с помощью оптического микроскопа. Следует отметить, что в высококонцентрированных гелях (15 %-ные криогели) наблюдается более насыщенное распре-

деление ионов металлов в криогеле. Хотя при повышении концентрации ионов металлов в составе криогеля можно увидеть на отдельных участках большее кристаллообразование ионов металлов, которое приводит, частично, к неравномерной структуре.

Заключение. Полученные результаты показывают, что композиционные криогели на основе ПВС:желатина обладают сорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов, что обусловлено наличием функциональных групп, ответственных за ионный обмен. Криогели на основе ПВС и желатина имеют высокую степень пористости, обладают хорошей механической прочностью и стабильностью. Полимерные компоненты дополняют недостатки друг друга и улучшают свойства криогеля, в целом. Сравнительные данные сорбционных свойств наглядно показывают насколько усиливается сорбционная способность криогеля на основе ПВС при внедрении 3% желатина. Наиболее хорошими сорбентами из изученных нами являются сорбенты 15% криогеля в соотношении 9:1 и 7:3 ПВС-желатин соответственно для разных ионов металлов, поэтому требуют дальнейшего исследования их в качестве сорбентов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. и др. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилаканом // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 1. – С. 87-94.
- [2] Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. – 2002. – 71. (6). – С. 560-585.
- [3] Патент RU 2252945. МКИ: C08L29/04, C08L101/14, C08J3/075, C07K17/04. Полимерная композиция для получения криогеля поливинилового спирта.
- [4] Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Фуфаева М.С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 10. – С. 1689-1692
- [5] Lixing D., Kohshuke U., Sharif M.Sh., Kazuo Y. – Gelation of a new hydrogel system of atactic-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O // Polymer International. – 2002. – Vol. 51. – P. 715-720.
- [6] Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 7. – С. 641-655.
- [7] Фуфаева М.С. Формирование гетерофазных криогелей и пенокриогелей на основе водного раствора поливинилового спирта и регулирование их свойств: Автореф. Дис. канд. хим. наук. – Томск, 2013.
- [8] Oguz Okay. Polymeric Cryogels. Macroporous Gels with Remarkable Properties // Journal of sol-gel science and technology. – 2014. – Vol. 43. – I. 1. – P. 99-104.
- [9] Сироткина Е.Е., Погадаева Н.И., Фуфаева М.С. Криогель-сорбент на основе поливинилового спирта и железосодержащего осадка для удаления нефти и фенола из воды // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 49-53.
- [10] Silvia Patachia^a* & Nicoleta Damian^a. Cryogels Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Ionic Liquids: From Obtaining to Antimicrobial Activity // Soft Materials. – 2014. – Vol. 12. – I. 4. – P. 371-379.
- [11] Xiao Wang, Byung Gil Min. Cadmium sorption properties of poly (vinyl alcohol) / hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies // Journal of sol-gel science and technology. – 2007. – Vol. 43, issue 1. – P. 99-104.
- [12] Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 350-356.
- [13] Алосманов Р.М. Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом // Вестник Московского университета. – Сер. 2. Химия. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 145-148.
- [14] Сионихина А.Н., Никифорова Т.Е. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12 (ч. 4). – С. 773-776.
- [15] Сырых Ю.С. Сорбционная доочистка производственных стоков от ионов тяжелых металлов: Дис. ... канд. техн. наук. – Иркутск, 2010.
- [16] Третинников О.Н., Сушко Н.И., Загорская С.А. Анализ структуры полимерных гидрогелей для биомедицины методом ИК-Фурье спектроскопии НПВО: Криогели поливинилового спирта // Высокомолек. соед. – Сер. А. – 2013. – Т. 55(2). – С. 158-164.
- [17] Kudaibergenova B.M., Zhmagalieva Sh.N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 106. – I 3. – P. 1601-1605.
- [18] Кудайбергенова Б.М., Бейсебеков М.К., Жумагалиева Ш.Н., Абилов Ж.А. // Химический журнал Казахстана. – 2008. – Спец. выпуск. – С. 184-189.
- [19] Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I., Kapanin P.V., Chkheklze I.I., Alfimov M.V. // Cryo-Letters, 12,197 (1991).
- [20] Вакштейн М.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Хасанова Е.М. // Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2003. – 44. – С. 258.

REFERENCES

- [1] Neudachina L.K., Petrova Ju.S., Zasuhin A.S. *The kinetics of sorption of heavy metal ions pyridylethylated amino-propilpolisilaksan. Analytics and Control.* **2011.** 15/1 (87-94) (in Russ.).
- [2] Lozinsky V.I. *Cryogels based on natural and synthetic polymers: obtaining, properties and uses. Success of chemistry.* **2002.** 71/6 (560-585) (in Russ.).
- [3] Patent RU 2252945. MKI: C08L29/04, C08L101/14, C08J3/075, C07K17/04. *Polymer composition for obtaining polyvinyl alcohol cryogel* (in Russ.).
- [4] Altunina L.K., Manzhay V.N., Fufaeva M.S. *Mechanical and warm physical properties of cryogels and foamcryogels, obtained from water solution of polyvinyl alcohol. Journal of Applied Chemistry.* **2006.** 79/10 (1689-1692) (in Russ.).
- [5] Lixing D., Kohshuke U., Sharif M.Sh., Kazuo Y. *Gelation of a new hydrogelsystem of atactic-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O. Polymer International.* **2002.** 51: 715-720 (in Eng.).
- [6] Lozinsky V.I. *Cryotropic gelation of polyvinyl alcohol water solutions. Success of chemistry.* **1998.** 67/7 (641-655) (in Russ.).
- [7] Fufaeva M.S. *Formulation of heterophases cryogels and foamcryogels based on water solution of polyvinyl alcohol and research their properties. Abstract on the thesis. Tomsk,* **2013** (in Russ.).
- [8] Oguz Okay. *Polymeric Cryogels. Macroporous Gels with Remarkable Properties. Journal of sol-gel science and technology.* **2014.** 43/1 (99-104) (in Eng.).
- [9] Sirotkina E.E., Pogadaeva N.I., Fufaeva M.S. *Cryogel-sorbent based on polyvinyl alcohol and iron-containing precipitate to remove oil and phenol from water. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* **2010.** 317/3 (49-53) (in Russ.).
- [10] Silvia Patachiaa* & Nicoleta Damiana *Cryogels Based on Poly(Vinyl Alcohol)/Ionic Liquids: From Obtaining to Antimicrobial Activity. Soft Materials,* **2014,** 12/4 (371-379) (in Eng.).
- [11] Xiao Wang, Byung Gil Min. *Cadmium sorption properties of poly (vinyl alcohol) / hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies. Journal of sol-gel science and technology.* **2007.** 43/1(99-104) (in Eng.).
- [12] Gimaeva A.R., Valinurova Je.R., Igdavletova D.K., Kudasheva F.H. *Sorption of heavy metal ions from water by activated carbon adsorbent. Sorption and chromatographic methods.* **2011.** 11/3 (350-356) (in Russ.).
- [13] Alosmanov R.N. *The study of the kinetics of sorption of lead and zinc with phosphorus cation. Bulletin of the Moscow university. S. 2. Chemistry.* **2011.** 52/2. (145-148) (in Russ.).
- [14] Sionihina A.N., Nikiforova T.E. *Sorption of heavy metal ions from water solution cellulosa contain sorbents modified polyvinylpyrrolidone. Fundamental research.* **2011.** 12(4):773-776 (in Russ.).
- [15] Syryh U.S. *Sorption treatment of industrial effluents from heavy metal ions. Dissertation of the candidate of technical sciences.* **2010.** Irkutsk (in Russ.).
- [16] Tretinnikov O.N., Sushko N.I., Zagorskaja S.A. *Analysis of the structure of polymer hydrogels for biomedical by IR-Furie spectroscopy: polyvinyl alcohol cryogel. High molecular compounds. S. A.* **2013.** 55(2):158-164 (in Russ.).
- [17] Kudaibergenova B.M., Zhumagalieva Sh. N., Beysebekov M.K., Abilov Zh.A. *Journal of Applied Polymer Science,* **2007.** 106/3 (1601-1605) (in Eng.).
- [18] Kudaibergenova B.M., Beysebekov M.K., Zhumagalieva S.N., Abilov Zh.A. *Chemistry journal of Kazakhstan.* **2008.** 184-189 (in Russ.).
- [19] Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I., Kapanin P.V., Chkheklze I.I., Alfimov M.V. *Cryo-Letters,* 12:197 (**1991**) (in Eng.).
- [20] Vakshtein M.S., Ivanov A.V., Nesterenko P.N., Hasanova E.M. *Bulletin of the Moscow university. S. 2. Chemistry.* **2003.** 44: 258 (in Russ.).

**ПВС ЖӘНЕ ЖЕЛАТИН НЕГІЗІНДЕ КРИОГЕЛЬДЕР АЛУ
ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

А. А. Накипекова, Б. М. Құдайбергенова, Р. С. Иминова, Ш. Н. Жұмағалиева, М. Қ. Бейсебеков

Тірек сөздер: ПВС, желатин, криогель, сорбент, сорбция.

Аннотация. Жұмыста ауыр металдар сорбенті ретінде қолданылуға ұсынылатын композициялық криогельдер алыну жолдары қарастырылды. Бұл мәселенің Қазақстан үшін өзектілігі су ресурстарының тапшы болуында емес, олардың ластануында. Зерттеу жұмысы барысында түрлі арақатынаста поливинил спирті мен желатин негізіндегі композициялық криогельдер синтезделінді. Бастапқы өнімдерді таңдау олардың қол жетімділігіне және экологиялық қауіпсіздігіне негізделген. Материалдарды іс жүзінде пайдалану үшін сорбция механизмі жайлы мәліметтер ескеріле отырып, мыс (II), никель (II), темір (II), кадмий (II) және қорғасын (II) иондарының сорбциялық заңдылықтары зерттелді. Полимерлік композитті криоөңдеу салдарынан, сорбент ретінде оңтайлы нәтиже көрсететін макросаңылаулы криогель алынатыны көрсетілді. Криогель-сорбенттің ауыр металдар иондарына қатысты ісіну және сорбциялық қасиеттері зерттелді. Уақыт және рН-тың сорбция көлеміне әсері қарастырылды, сонымен қатар, композициялық криогель-сорбенттің десорбциялық қасиеттері, бет морфологиясы, құрылымдық ерекшеліктері зерттелді. Адсорбенттердің сорбциялық мүмкіндіктері сорбенттің меншікті бетіне және түзілген саңылаулар мөлшеріне байланысты болады. Сорбция процесінің жылдамдығына металл иондары мен сорбенттің функционалды топтары арасындағы химиялық әрекеттесу үлкен мәнге ие екендігі анықталды. Сонымен қатар, олар жоғары термиялық тұрақтылыққа, сыртқы шарттардың өзгерісінде – иондық күш пен ерітіндінің сутектік көрсеткіші мөлшерінде аз ғана ауытқу беретін жақсы су сіңіргіш қасиетке, жоғары биоүйлесімділікке және жеткілікті механикалық беріктікке ие. Алынған криогельдер бір бірімен салыстырылып, сорбенттер ретінде қолданылатын үздік үлгілері анықталды.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 116 – 124

USING A CATALYST IN THE HYDROGENATION PROCESS SOLID AND HEAVY HYDROCARBON FEEDSTOCK

Zh. S. Akhmetkarimova¹, M. G. Meiramov¹, M. I. Baikenov², M. Z. Muldachmetov¹,
A. N. Zhakupova¹, R. A. Tazhenova¹, Z. S. Dautova¹

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, majit_m@mail.ru, myrzabek_b@mail.ru, marat_m@mail.ru,
zhakupova_n@mail.ru, rose-2375@mail.ru, daytovazaina@mail.ru

Key words: coal, oil, catalyst, hydrocarbon, hydrogenation.

Annotation. The questions of efficiency of Kazakh coal, the problem of restructuring the energy balance of the country in the direction of saving oil is review in this article. Near and far abroad technology production of liquid products from coal is submitting. The questions of efficiency of solid and heavy hydrocarbon feedstock, processing of huge stocks of solid fuels into useful products, the problem of effective utilization of fine coal waste industry. The presents the prospects and problems of complex use of coal products, the development and introduction of new advanced technologies to process them. It was found that the use of effective catalysts and new catalytic processes will overcome the drawbacks of traditional methods of chemical processing of coal. These examples show that the catalysts can improve the efficiency of technology of pyrolysis, gasification, liquefaction of coal. It was determined that the development of this work will lay the foundation for a new generation of chemical processing of coal, which are characterized by increased intensity, selectivity and ecological purity. The development of coal chemical industry can strengthen the development of basic chemicals, fine chemicals, and chemical materials in Kazakhstan, to reduce dependence on imports, at the same time to adjust and optimize the industrial structure, reduce the impact of depression on the oil economy.

УДК 541.12

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТВЕРДОГО И ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Ж. С. Ахметкаримова¹, М. Г. Мейрамов¹, М. И. Байкенов², М. З. Мулдахметов¹,
А. Н. Жакупова¹, Р. А. Таженова¹, З. С. Даутова¹

¹Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан

Ключевые слова: уголь, нефть, катализатор, углеводород, гидрогенизация.

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы повышения эффективности использования казахстанских углей, проблемы перестройки топливно-энергетического баланса страны в направлении сбережения нефти. Представлены технологии ближнего и дальнего зарубежья производства жидких продуктов из угля. Рассмотрены вопросы повышения эффективности использования твердого и тяжелого углеводородного сырья, переработки огромных запасов твердых горючих ископаемых в полезную продукцию, проблемы эффективной утилизации тонкодисперсных отходов угольной промышленности. Представлены перспективы и проблемы комплексного использования продуктов угольного производства, разработки и внедрения новых перспективных технологий их переработки. Установлено, что применение эффективных катализаторов и новых каталитических процессов позволит преодолеть недостатки, присущие традиционным способам химической переработки угля. Рассмотренные примеры показывают, что катализаторы позволяют повысить эффективность технологий пиролиза, газификации, ожижения углей. Определено, что развитие этих работ заложит

основы нового поколения процессов химической переработки углей, для которых характерны повышенная интенсивность, селективность и экологическая чистота. Развитие углехимической промышленности может укрепить развитие базовой химической промышленности, промышленной тонкой химии, химии материалов в Казахстане, снизить степень зависимости от импорта, одновременно регулировать и оптимизировать промышленную структуру, снизив уровень удара от депрессии нефтяной экономики.

Уголь – один из источников получения жидких моторных топлив, химических продуктов и сырья для органического синтеза. Республика Казахстан располагает значительными запасами углей различных марок. В республике выявлено свыше 300 месторождений и углепроявлений ископаемых углей, а также высококачественных горючих сланцев. Общие геологические запасы и прогнозные ресурсы углей Республики Казахстан оцениваются в 150 млрд. тонн (из «Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года» - разработана на основании протокольного решения заседания Правительства Республики Казахстан от 7 сентября 2007 года N 28 [1]). Балансовые запасы углей категорий А+В+С1+С2, по состоянию на 1 января 2007 года, составляли 33,6 млрд. тонн, в том числе каменных углей 21,3 млрд. тонн, бурых углей 12,3 млрд. тонн. Забалансовые запасы угля по бассейнам и месторождениям Республики Казахстан, по состоянию на 1 января 2007 года составляли 28,6 млрд. тонн, в том числе каменных углей 3,2 млрд. тонн, бурых углей 25,4 млрд. тонн. Большая часть подсчитанных запасов (63%) представлена каменными углями Карагандинского, Экибастузского, Тенгиз-Коржанкольского бассейнов, Кушокинского, Борлинского, Шубаркольского, Каражаринского и ряда других месторождений [1].

По данным международных официальных долгосрочных прогнозов (VISION 2050) запасов угля в мире при нынешних темпах потребления хватить на 300-500 лет, нефти и газа – на 20-50 лет, запасов урана – на 60-70 лет [2].

Данная проблема особенно актуальна в связи с быстрым ростом затрат на добычу и переработку нефти, с необходимостью экономить её ресурсы, с постоянно увеличивающимся спросом на моторное топливо. Поэтому основной акцент в мире делается на развитие угольной энергетики, доля которой в теплоэнергетике Казахстана составляет 94% и возрастет до 96% после ввода в эксплуатацию строящейся Балхашской ТЭС с предполагаемой мощностью 2, 64 млн кВт.

Изучение состояния развития данной отрасли показало, что в экономически развитых странах, таких как, Германия, Англия, Япония, КНР и др. в настоящее время продолжается реорганизация нефтеперерабатывающей промышленности в целях углубления переработки угольной нефти, каменноугольных смол, первичных каменноугольных смол (ПКС) и ее фракций, улучшения качества продукции, защиты окружающей среды, экономии энергии [3]. Для повышения топливного качества углей разрабатываются и внедряются новые технологии обогащения и глубокой термической переработки угля, передовые технологии сжигания углей. Исследования показывают, как бы активно ни внедрялись новые источники энергии, такие как сланцевый газ, биомассы, производство синтетического бензина из угля пока остается ядром мировой энергосистемы.

Наиболее перспективным и эффективным методом переработки угля в жидкие продукты является каталитическая гидрогенизация. В настоящее время во многих странах мира (США, Германия, Япония, КНР, Пакистан, Индия, Индонезия и др.) проводятся научно-исследовательские и опытно-промышленные работы, направленные на совершенствование и улучшение показателей отдельных стадий разрабатываемых процессов каталитической гидрогенизационной переработки угля и продуктов ожижения с целью повышения эффективности метода. В Китае с 2008 г. начал функционировать промышленный завод (SH-1) по гидрогенизации углей в моторные топлива под давлением водорода 17 МПа производительностью 591900 т дизельного топлива и 174 500 т бензина (1,6 млн. т угля в год) [4]. Совершенствование технологии в направлении получения химических продуктов и сырья для органического синтеза определяет проведение дальнейших экспериментальных исследований, связанных с изучением химических превращений органической массы углей (ОМУ) в различные классы соединений.

Катализаторы гидрогенизации угля. Для осуществления каталитических превращений угля применяются две основные группы методов. Одна из них включает каталитические превращения на границе раздела фаз поверхность угля-катализатор. Другая группа методов отличается тем, что каталитические превращения угля происходят по механизму опосредованного катализа путем

передачи действия катализатора через жидкие или газообразные компоненты реакционной среды. К настоящему времени предложены разнообразные способы применения катализаторов в процессах превращения углей. Наиболее хороший контакт достигается при введении катализатора в уголь методами химического связывания с реакционноспособными группами (например, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) на поверхность угля, внедрения в объем угольного вещества, а также при использовании катализаторов в растворенном, расплавленном или летучем состояниях.

Осуществление каталитических процессов переработки угля по механизму опосредованного катализа значительно упрощает их технологию. В этих случаях удается достичь высокой эффективности процесса, применяя механические смеси измельченного или суспендированного в жидкой среде твердого катализатора и угля, а также стационарный или кипящий слой частиц катализаторов.

В различных странах сейчас работает более 80 опытных установок ожижения угля [3, 4]. Однако в промышленном масштабе технологии прямого ожижения угля в настоящее время не используются вследствие ряда причин. Основные недостатки современных технологий каталитического ожижения угля обусловлены невысокой производительностью процесса, применением высоких давлений водорода, необходимостью выделения катализатора для повторного использования в процессе. Часть этих проблем может быть решена путем подбора дешевых катализаторов на основе железосодержащих отходов металлургических производств.

В промышленной практике при гидрогенизации угля в качестве катализаторов применяли соединения Mo (Германия, 1927 г.), Sn (Англия, 1936 г.), однако, вследствие отсутствия методов их регенерации был осуществлен переход на железосодержащие системы (1,2% сернокислого железа, 1,8% «красного шлама» – отходы производства глинозема и 0,2% сульфида натрия). Не решена проблема регенерации Mo катализатора в процессах, разработанных в США (HCoal, Dow Chemical Liquefaction). Поэтому в зарубежных процессах отдается предпочтение железосодержащим катализаторам (таблица 1), которые с нашей точки зрения малоперспективны для процессов при невысоком давлении водорода (до 10 МПа) [5].

Таблица 1 – Показатели гидрогенизации углей Индонезии и Австралии (450°C, 24-27 МПа, время процесса 60 мин, катализатор Fe_2O_3) [5]

Месторождение угля	Характеристика угля, %				Выход продуктов % (масс.)		Расход H_2 , % (масс.)
	W ^r	A ^d	H/C	O/C	масла	асфальтены	
Banko	34,3	2,6	0,87	0,23	72,2	2,5	8,3
Adaro	25,0	1,4	0,84	0,21	63,5	10,9	7,3
Pasir	16,0	1,0	0,83	0,19	63,2	12,4	8,1
Berau	23,5	2,4	0,82	0,22	64,1	5,3	5,7
Cerenti	52,7	6,4	0,88	0,30	63,8	2,7	8,4
Yallourn	65,0	1,6	0,85	0,31	56,4	10,0	7,8

Китай проводит совместно с Японией работы по созданию промышленной установки производительностью 5 тыс. т. угля в год. В качестве катализаторов применяют натуральный пирит Fe_2O_3 и FeS с добавкой S [4]. В настоящее время в Китае разработаны собственные технологии прямого ожижения угля с использованием каталитических систем «863», позволяющих от 1/6 до 1/3 понизить себестоимость синтетических жидких топлив при стабильном протекании процесса ожижения угля [6].

При гидрогенизации угля понятие катализатора имеет неопределенный, часто условный смысл, так как в этом процессе протекает множество химических реакций (деструкция угольного мультимера, активация молекулярного водорода и др.), а применяемые в качестве катализатора вещества и смеси в ряде случаев претерпевают в процессе необратимые изменения. Принято считать, что катализаторами гидрогенизации угля являются вещества, облегчающие превращение угля в жидкие, растворимые в бензоле, продукты. К таким соединениям относятся оксиды и сульфиды металлов переменной валентности (Mo, W, Co, Sn, Ni, Fe и др.), а также природные

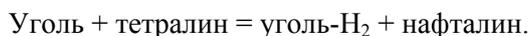
образования и отходы производств, содержащие их в количестве от десятых долей процента до 5-10% в расчете на уголь.

В России в 70-90-х годах интенсивно проводились исследования, направленные на создание собственной технологии производства жидких продуктов из бурых углей Канско-Ачинского, Кузнецкого и других угольных бассейнов. В этих работах участвовало много научно-исследовательских институтов. В основу модернизации процесса гидрогенизационного ожигения угля технологии Института горючих ископаемых (ИГИ) (г. Москва) была положена новая концепция строения и реакционной способности углей невысокой стадии метаморфизма как самоассоциированного мультимера, новейшие представления о закономерностях гидрогенизации индивидуальных органических соединений, а также современные достижения науки в области катализа [7].

Наиболее эффективным способом в процессе ИГИ оказалось формирование и применение псевдогомогенных катализаторов, образующихся из водных растворов солей Mo или Ni, эмульгированных в пастообразователях нефтяного или угольного происхождения [8, 9]. В этом случае при нагреве реакционной смеси за счет «микровзрывов» капель эмульсии происходит равномерное распределение катализатора в ее объеме, затем протекает сульфидирование катализатора до сульфидных производных (MoS_2 и NiS) образующимся при гидрогенизации H_2S . При этом резко повышается эффективность использования катализатора, т.к. размеры образующихся кластерных структур (5-7 нм) существенно меньше размеров угольных ассоциатов, частицы угля многократно покрываются катализатором, активирующим молекулярный водород, растворенный в объеме. Установлено, что при добавлении в пастообразователь 2-4% серы и 0,025- 0,12% молибдена глубина превращения органической массы низкосернистых углей Канско-Ачинского бассейна возрастает до 92-93% [7-9].

Для регенерации катализатора в ИГИ был разработан процесс высокотемпературного сжигания водотопливной суспензии твердого остатка с улавливанием соединений Mo на летучей золе и выделением из нее Mo методами гидрометаллургии (степень извлечения до 95-97% от исходного количества). Содержание молибдена в твердом остатке составляет 0,2-0,3% и его выделение затруднено, что потребовало разработки специального способа извлечения. Для этой цели применен метод высокотемпературного сжигания, т.к. в окислительной среде образуется MoO_3 , который возгоняется в интервале 600-1150°C и может быть уловлен на летучей золе.

Проведенные с участием авторов исследования подтвердили эффективность применения железосодержащих рудных катализаторов (пирит, пирротит, магнетит) для ожигения углей в среде водорододонорных растворителей. По своей активности они сопоставимы с промышленным алюмокобальтмолибденовым катализатором, применяемым в нефтепереработке. Этот, неожиданный на первый взгляд, результат объясняется тем, что процесс гидрогенизации угля в среде водорододонорного растворителя протекает по механизму опосредованного катализа. Суть этого механизма сводится к тому, что ожигение угля осуществляется преимущественно не молекулярным водородом, а путем переноса атомов водорода от молекул органического растворителя (например, тетралина, который при этом дегидрируется до нафталина):



Роль катализатора в основном сводится к восстановлению утраченных H-донорных свойств растворителя (в частности, к гидрированию нафталина с получением тетралина)

Наногетерогенные каталитические системы. Появление в гетерогенном катализе направления наногетерогенного катализа является закономерным следствием создания современных методов синтеза и изучения наноразмерных каталитически активных частиц. Для переработки высокомолекулярного углеводородного сырья более эффективны катализаторы, вносимые в сырье в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных по всему объему. Одно из наиболее перспективных приложений нанокатализа – получение углеводородного топлива из каменного угля.

Химическая активность обычного гетерогенного катализатора, пропорциональна его удельной поверхности, катализатор, состоящий из наночастиц, обладает большой удельной поверхностью и может быть очень активным в гетерогенных реакциях. Уникальная микроструктура наносистем придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями.

Целесообразность применения наночастиц в катализе связана, во-первых, с химической активностью, которая пропорциональна удельной поверхности катализатора. Очевидно, что удельная поверхность катализатора, состоящего из наночастиц, больше, чем у гетерогенного катализатора, а, во-вторых, с размерным эффектом. Многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому, изменяя его, можно управлять и активностью, и селективностью нанокатализатора [10].

Сами по себе нанокластеры – еще не катализаторы. Для производства катализаторов наночастицы металлов готовят либо в виде коллоидных растворов, либо наносят на твердый носитель. В последнем случае кластеры металлов получают в газовой фазе, разделяют их по размерам (числу атомов) и затем осаждают на подложке – тонкой пленке оксида металла (MgO , TiO_2 , Fe_2O_3) [11]. При нагревании угля в присутствии катализаторов происходит удаление примесей, содержащих серу и азот. Образующийся чистый углерод гидрируют с образованием жидких углеводородов, которые используют как дизельное топливо. Именно такую технологию планируют реализовать в Китае, обладающем большими природными запасами угля [11]. На данный момент поиск новых нанокатализаторов и разработка новых технологий переработки твердого углеродного сырья и нефтяных остатков являются одним из главных направлений в развитии энергетики и нефтехимической промышленности. Нанокаталитические материалы большей степени используются в нефтепереработке. Разработка этих систем сконцентрировано в основном в высоко развитых странах, таких как США, КНР и Россия. Исследования по разработке эффективных нанокаталитических систем в углепереработке только начали развиваться [12].

Каталитическая гидрогенизация антрацена в присутствии нанокатализаторов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и β -FeOOH. В институте Органического синтеза и углехимии РК (г. Караганды) совместно с китайскими учеными проводятся научные исследования по изучению каталитической активности нанокатализаторов Fe_2O_3 и β -FeOOH на примере гидрогенизации антрацена и фракции первичной каменноугольной смолы. В процессе гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья самая основная задача – это увеличение выхода жидких продуктов за счет передачи водорода в реакционную смесь. 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 процессов. Поскольку углеводородное сырье (уголь, торф, сланцы, тяжелые нефти, каменноугольная смола и др.) – это сложная смесь органических и минеральных веществ, его сложно исследовать. Чтобы представить механизм процесса активности и селективности выбранных катализаторов, часто используют модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.), так как изучение зависимости реакционной способности от химического строения веществ возможно за счет модельных органических соединений, которые могут фрагментарно представить поведение органической массы углеводородов в составе угля и каменноугольных смол.

Ранее были проведены исследования гидрогенизации полиароматических углеводородов в присутствии псевдогомогенных каталитических добавок, таких как FeS_2 , Fe_2O_3 , отход цветной металлургии (ОЦМ), катализатор производства фирмы Shenhua, а также $NiSO_4$ [13-15]. Где было установлено, что в процессе гидрогенизации модельных соединений оксид железа принимает сульфидную форму, образующийся сероводород участвует в переносе водорода и в разрыве C–C связи, а также в активации свободно-радикальных реакций с генерацией радикала HS^\bullet . А выбранные каталитические системы обладают крекирующей и гидрирующей активностью.

С целью установления влияния нанокатализаторов на степень конверсии антрацена была проведена гидрогенизация антрацена в присутствии нанокатализаторов β -FeOOH, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Гидрогенизацию антрацена проводили в реакторе высокого давления (автоклав) емкостью 0,02 л при начальном давлении газа 3,0 МПа, температуре 380-420°C, и продолжительностью 60 мин. Началом реакции считали момент достижения автоклава соответствующей температуры 380-420°C.

Результаты гидрогенизации антрацена с использованием трех образцов нанокатализаторов приведены в табл. 2. В процессе гидрогенизации антрацена в температурном интервале 380-420°C было установлено, что при температуре 420°C в значительном количестве превалируют продукты гидрирования (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние нанокатализаторов и температуры на гидрогенизацию антрацена

Продукты реакции	Выход продуктов реакции (%) в зависимости от температуры (°C) и типа катализатора								
	β -FeOOH			Fe ₂ O ₃			Fe ₃ O ₄		
	380	400	420	380	400	420	380	400	420
Антрацен	38,24	7,03	–	34,82	4,95	–	39,3	4,01	0,33
1,2,3,4-тетрагидроантрацен	45,88	16,04	–	55,75	37,97	23,54	7,84	30,03	18,79
9,10-дигидроантрацен	14,78	23,67	59,4	9,13	43,87	55,55	45,56	51,56	64,73
Нафталин	0,1	4,67	2,15	0,3	4,31	2,43	3,9	2,72	3,08
1-метилнафталин	0,3	39,03	33,0	–	2,72	11,04	3,4	3,23	7,53
1,6-диметилнафталин	0,7	9,56	5,41	–	6,18	7,44	–	8,45	5,54

Приведенные данные каталитической гидрогенизации антрацена позволяют нам заключить, что в процессе гидрогенизации антрацена в присутствии нанокатализаторов 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. Возможно, что гидрогенизационная обработка полиароматического соединения в присутствии нанокатализаторов - это непрерывный ряд последовательно протекающих и связанных собой реакций гидрогенизации и гидрирования ненасыщенных и насыщенных соединений, где полициклические углеводороды ступенчато гидрируются, а затем идет деструкция кольца, разрыв гидрированных соединений, что приводит к различным перегруппировкам и образованию активных радикалов и водорода.

Сравнивая результаты, полученные при гидрогенизации антрацена в присутствии нанокатализаторов с ранее описанными [16] результатами гидрогенизации антрацена в присутствии гетерогенных катализаторов на основе никеля, железа можно заключить, что степень конверсии антрацена в первом случае выше, чем во втором. Так как, в процессе гидрогенизации в присутствии никельсодержащего катализатора 40,4% антрацена, а при добавлении железосодержащего катализатора 38,7% не прореагировало, а при использовании нанокатализаторов не прореагировало менее 20% [17], что наглядно демонстрирует преимущество использования нанокатализаторов в процессе гидрогенизации полиароматических углеводородов.

Как следует из полученных данных, использованные нами нанокатализаторы ведут к увеличению скорости образования гидропроизводных антрацена, преимущественно 9,10-дигидроантрацена и 1,2,3,4-тетрагидроантрацена, т.е. они выгодно отличаются от существующих каталитических добавок и поэтому могут быть использованы для гидрогенизации мультиплетных систем, таких как уголь, каменноугольная смола или ее фракции. Оптимальное количество добавляемого катализатора (1-2%) позволяет добиваться в процессе гидрогенизации полиароматических углеводородов увеличение выхода активного атомарного водорода, который препятствует реакциям конденсации и понижает стабильность ассоциатов. А нанокатализаторы по своей активности и селективности при расходе не больше 1 % не уступает известным каталитическим системам [16].

Следует отметить, что метод получения наночастиц Fe₂O₃ впервые был опубликован Южнокорейскими учеными [18], а затем был унифицирован учеными Синзянского университета (КНР) [19, 20]. На рисунке 1 показан размер наночастиц железа в синтезированном нами катализаторе Fe₃O₄. Размер наночастиц железа определяли на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400 фирмы JEOL и лазерном определителе размера частиц Nano S90, где было установлено, что размерность нанокатализаторов составляет: Fe₂O₃ – 10-20 нм; Fe₃O₄ - 5-15 нм; β -FeOOH - 90-100 нм.

Топография поверхности нанокатализатора Fe₂O₃ и β -FeOOH снималась на атомно-силовом микроскопе, полученные изображения анализировались с помощью программы Winspl Data Processing, которая позволяет строить 3D-поверхности, строить профиль изображения вдоль произвольной линии, проводить анализ гранулометрического состава, Фурье-анализ изображения. На рисунках 2, 3 представлены микрофотографии наночастиц железа Fe₂O₃ и β -FeOOH.

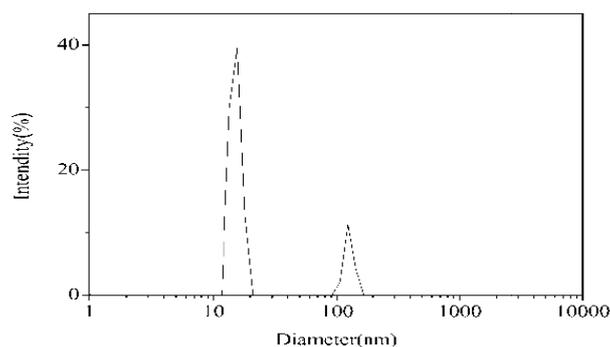


Рисунок 1 – Размер наночастиц железа в синтезированном катализаторе Fe_3O_4

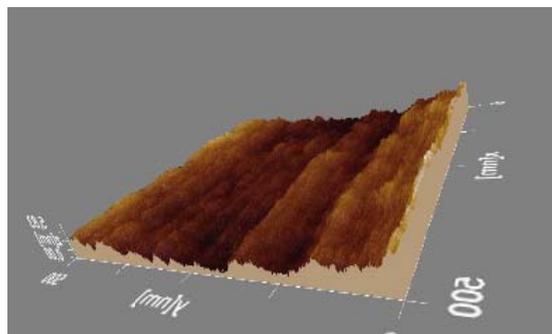
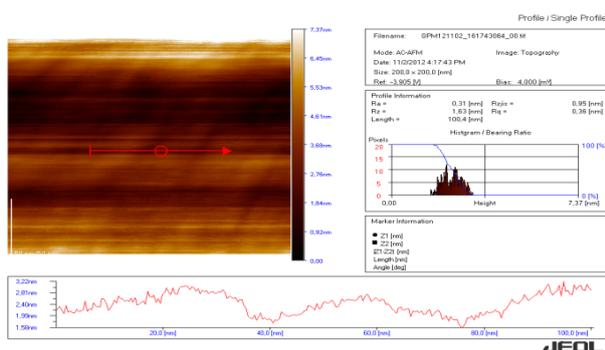


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок синтезированного нанокатализатора Fe_2O_3

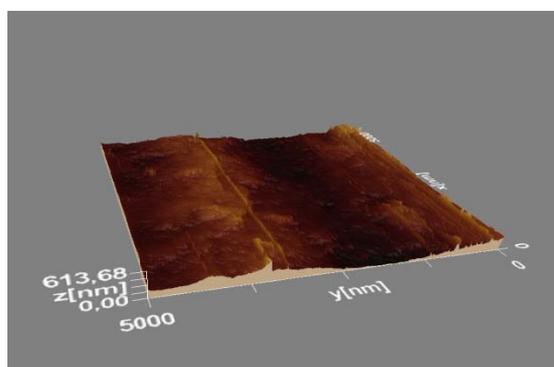
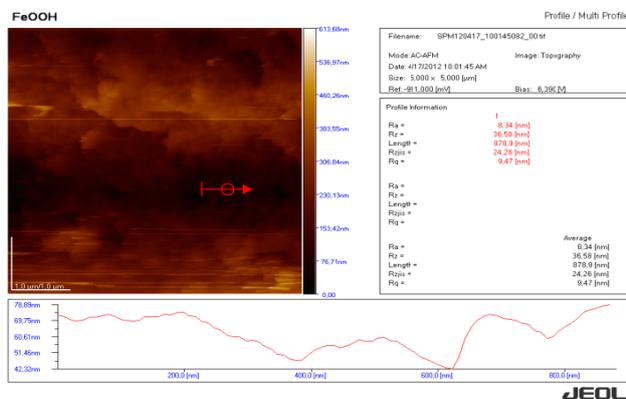


Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок синтезированного нанокатализатора β - $FeOOH$

Из анализа электронных фотографий следует, что геометрия поверхности нанокатализаторов неоднородна. На поверхности нанокатализатора β - $FeOOH$ присутствуют частицы зернистого характера. В ходе исследования определено, что средний размер зерна, рассчитанный стереологическим методом из двумерного изображения, по порядку величины соответствует среднему размеру реального трехмерного изображения зерна, и составляет размерность зернистых частиц более 100 нм. Высота точки поверхности – около 600 нм, средняя квадратичная шероховатость поверхности Rq характеризовалась размером 9,47 нм. На поверхности нанокатализатора Fe_2O_3 практически отсутствуют наночастицы сферической формы, и размер частиц составил 5,83 нм. Отдельные частицы имели неоднородности рельефа поверхности при модуляции по высоте 100 нм, а средняя квадратичная шероховатость поверхности Rq характеризовалась размером 0,36 нм.

Заключение. Хотя в настоящее время нефть является основным источником органического сырья, ограниченность ее мировых запасов и постоянный рост стоимости добычи вследствие вовлечения в эксплуатацию более труднодоступных месторождений стимулируют работы по созданию новых процессов химической переработки альтернативного органического сырья. Уголь, мировые запасы которого существенно выше, чем нефти и газа, рассматривается в перспективе в качестве одного из основных видов сырья для производства моторных топлив и продуктов органического синтеза.

Применение эффективных катализаторов и новых каталитических процессов позволит преодолеть многие недостатки, присущие традиционным способам химической переработки угля. Можно полагать, что катализ внесет в область углехимии такие же коренные преобразования, какие были осуществлены в нефтепереработке в 40-е годы этого столетия благодаря применению соответствующих катализаторов.

Рассмотренные в данной работе примеры показывают, что катализаторы позволяют повысить эффективность технологий пиролиза, газификации, ожижения углей. Развитие этих работ заложит основы нового поколения процессов химической переработки углей, для которых характерны повышенная интенсивность, селективность и экологическая чистота. При переработке такого "тяжелого" органического сырья, как каменные и бурые угли, предъявляются особые требования к используемым катализаторам по сравнению с процессами нефтепереработки и нефтехимии. Во многих случаях экономически оправданным и технически возможным представляется применение дешевых катализаторов одноразового использования. К ним относятся, в частности, различные рудные материалы, такие, как шлаки металлургической промышленности и энергетики, а также рудные концентраты и шламы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] «Концепция развития угольной промышленности Республики Казахстан на период до 2020 года». Разработана на основании протокольного решения заседания Правительства Республики Казахстан от 7 сентября 2007 года N 28.
- [2] Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля // *KazNU Bulletin. Chemical series.* – 2012. – №4(68). – С. 10-13.
- [3] Жубанов К.А. Глубокая переработка углеводородного сырья перспектива развития нефтехимической отрасли // *Промышленность Казахстана.* – 2001. – № 4. – С. 60-63.
- [4] Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К. Производство жидких продуктов из угля по технологии нового поколения // *Вестник КазНУ им. аль-Фараби.* – 2012. – №4(68) – С. 3-8.
- [5] Кричко А. А., Малолетнев А. С. Жидкое топливо из угля // *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева).* – 1997. – Т. 51, N 6. – С.16-22.
- [6] Фундаментальные исследования и инновации по химической технологии угля в Китае (по материалам междунар. конф. «Наука об угле и технологии его переработки-2007») // *Кокс и химия.* – 2008. – №3. – С. 13-15.
- [7] Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева).* – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 44-52.
- [8] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Применение соединений молибдена в качестве катализаторов ожижения углей // *Химия тверд. топлива.* – 2001. – № 5. – С. 49-56.
- [9] Кричко А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н. Углубленная переработка угля и тяжелых нефтяных остатков // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева).* – 1994. – Т. 38, № 5. – С. 100-104.
- [10] Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
- [11] Еремин В.В. УМК «Нанохимия и нанотехнология»: лекции 5-8. – М.: Педагогический университет «Первое сентября», 2009. – 96 с.
- [12] Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // *Нефтехимия.* – 2011. – Т. 51, №1. – С. 3-16.
- [13] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы // *Вестник КарГУ.* – 2013. – №1(69). – С. 44-48.
- [14] Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Изомеризация фенолов каменноугольной смолы // *Доклады НАН РК.* – 2014. – №1. – С. 70-77.
- [15] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Fengyun Ma. The hydrogenation process of model objects and the coal tar // *Мат-лы XIII междунар. науч. конф. «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии».* – М., 2014. – С. 103-107.
- [16] Гудун К.А. Каталитическая переработка полиароматических углеводородов: Дис. ... PhD. – Шымкент: Южно-Казахстанский университет, 2011.
- [17] Ахметкаримова Ж.С. Каталитическая гидрогенизация легкой фракции первичной каменноугольной смолы: Дис. ... PhD. – Алматы: КазНУ им. Аль-Фараби, 2014
- [18] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction // *Catalysis Communications.* – 2012. – № 26. – P. 231-234.

[19] Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou. Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction // Chemistry and Chemical Engineering. – 2011. – № 3. – P. 32-37.

[20] Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Жубанов К.А. и др. Влияние природы катализатора на гидрогенизацию модельных соединений антрацен-бензотиофен // Вестник КазНУ. – 2009. – №3. – С. 92-97.

REFERENCES

[1] "The concept of development of the coal industry of the Republic of Kazakhstan for the period up to 2020". *Developed based on the protocol decision of the meeting of the Government of the Republic of Kazakhstan dated September 7, 2007*, № 28 (in Russ).

[2] Messerle V.E., Volodya A.B. *Bulletin KazNU. Chemical series*, **2012**, 4(68), 10-13 (in Russ).

[3] Zhubanov K.A. *Industry of Kazakhstan*, **2001**, 4, 60 – 63 (in Russ).

[4] Kairbekov Zh.K., Aubakirov E.A., Emelyanov V.S. Myltykbaeva Zh.K. *Bulletin KazNU*, **2012**, 4(68), 3-8 (in Russ).

[5] Krichko A.A., Maloletnev A.S. *Russian Chemical Journal*, **1997**, 6, 16-22 (in Russ).

[6] Conf. "The Science of coal and its processing technology 2007". *Coke and Chemistry*, **2008**, 3, 13-15 (in Russ).

[7] Maloletnev A.S., Shpirt M. Zh. *Ros. chem. Well*, **2008**, 6, 44-52 (in Russ).

[8] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shpirt M.Zh. *Solid fuel chemistry*, **2001**, 5, 49-56 (in Russ).

[9] Krichko A.A., Maloletnev A.S., Hajiyev S.N. *Ros. chem. Well*, **1994**, 5, 100-104 (in Russ).

[10] Poole C., Owens F. *Nanotechnology*. M.: Technosphere, 2005. 336 p (in Russ).

[11] Eremin V.V. "Nanochemistry and nanotechnology" lectures 5-8. M.: Pedagogical University "First of September", 2009. 96 p (in Russ).

[12] Hajiyev S.N. *Petrochemicals*, **2011**, 1, 3-16 (in Russ).

[13] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. *Bulletin KarSU*, **2013**, 1(69), 44-48 (in Russ).

[14] Akhmetkarimova Zh.S., Feng-yung Ma, Baikenov M.I. *Reports National Academy of Sciences of Kazakhstan*, **2014**, 1, 70-77 (in Russ).

[15] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Feng-yung Ma. *Materials of XIII Int. scientific. conf. "The scientific discussion: questions of mathematics, physics, chemistry and biology"*, M., **2014**, 103-107 p. (in Eng).

[16] Gudun K.A. *Catalytic processing of polyaromatic hydrocarbons: dis ... PhD*, Shymkent: South Kazakhstan University, **2011** (in Russ).

[17] Akhmetkarimova Zh.S. *Catalytic hydrogenation of the light fraction of primary coal tar: dis ... PhD*, Almaty: Kazakh National University, Al-Farabi, **2014** (in Russ).

[18] Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. *Catalysis Communications*, **2012**, 26, 231-234 (in Eng).

[19] Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou. *Chemistry and Chemical Engineering*, **2011**, 3, 32-37 (in Eng).

[20] Feng-yung Ma, Baikenov M.I., Zhubanov K.A. et al. *Bulletin KazNU*, **2009**, 3, 92-97 (in Russ).

КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ҚАТТЫ ЖӘНЕ АУЫР КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТЫНЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ҮРДІСІНДЕГІ ПАЙДАЛАНУЫ

Ж. С. Ахметкәрімова¹, М. Г. Мейрамов¹, М. И. Байкенов²,
М. З. Молдахметов¹, А. Н. Жақыпова¹, Р. А. Тәженова¹, З. С. Даутова¹

¹ҚР органикалық синтез және көмір химия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

Тірек сөздер: көмір, мұнай, катализатор, көмірсутегі, гидрогенизация.

Аннотация. Мақалада Қазақстан көмірлерінің пайдалану эффективтілігін жоғарылату мәселелері, мемлекеттің отынды-энергетикалық теңгерімін мұнай сақтау бағытындағы мәселелер қарастырылған. Жақын және алыс шет ел өнеркәсіптердің сұйық өнімдерді көмірден алу технологиялары көрсетілген. Қатты және ауыр көмірсутегі шикізатын пайдаланудың эффективтілігін жоғарылату мәселелері, кең көлемді қатты отын шикізаттарды тиімді өнімдерге қайта өңдеу мәселелері, көмір өнеркәсібінің жұқа дисперсті шығындарын эффективті кәдеге жарату мәселелері қарастырылған. Көмір өнімдерін комплексті пайдалану мәселелері мен келешегі айқындалып, олардың жаңа келешек технологияларын өндеп, кәсіпке енгізу мәселелері қарастырылған. Эффективті катализаторлар мен каталитикалық жүйелерді көмірді химиялық дәстүрлі әдістермен қайта өңдеуде болатын кемшіліктерді еңсеруге болатыны айқындалды. Қарастырылған мысалдар пиролиз, газдандыру және көмірді сұйылту технологияларының эффективтілігін катализаторлар жоғарылататынын көрсетті. Аталған жұмыстарды дамытуы, көмірлерді химиялық қайта өңдеу үрдістерінің жоғары қарқындылық, селективтілік және экологиялық тазалық сияқты жаңа негіздерін салатыны анықталды. Көмір химия кәсіптілігін дамыту Қазақстандағы негізгі химиялық өнеркәсіпті, жұқа химия кәсіптілігін және заттар химиясын бекітіп, импорттан байланыс дәрежесін азайтуға, мұнай экономикасының әсерінен болатын депрессияның соққысу дәрежесін азайтып, кәсіптікті құрлымды реттеп және оңтайландыруға болады.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 125 – 130

**HARDENING OF CEMENT BASED
ON CARBON NANOMATERIALS****B. K. Dinistanova, Zh. O. Kalimbetova**

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: dinistanova@mail.ru, kalimbetova.zhazira@gmail.com

Keywords: hardness, nanomaterials, nanotubes, Portland cement, pyrolysis.

Abstract. The proposed article is devoted to the hardening of cement mixtures based on carbon nanomaterials. In the course of work carbon nanomaterials are synthesized by pyrolysis of benzene-chosen like better basic material. Purposely increase the yield there were considering the effect of a catalyst. Correspondingly the part of catalyst were ferrocene, like the best way to growth carbon nanomaterials. The morphology of finding carbon nanomaterials studied by means of an electron microscopic method. In the way of introduction additives to cement the functionality of carbon nanomaterials was carried out using the brominating method. Carbon nanomaterials were mixed to cement matrix by the simple way. Ready forming cement stones were tested for strength and electric resistance. By adding fillers the strength of cement mixture has increased by 1,6 times and the electric resistance conversely decreased by 1,7 times. Following, the structure of the cement stone were estimated by microphotographs and filmed IR-spectrum. The photographs of the spectrums showed that the additives decreased of calcium ions in cement stone, i.e. forming complexes with the functional groups of the filler. This allows to the same distribution of the nanomaterial through the matrix. Getting composite material can be used in buildings as an innovative new nanoconcrete instead of the usual. This composite materials may save budget due to its unique properties. Researches have shown that carbon nanomaterials a beneficial effect on the mechanical properties of cement composites.

УДК 666.966; 666.946.4

**КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕ
ЦЕМЕНТТІ БЕРІКТЕНДІРУ****Б. Қ. Діністанова, Ж. О. Қалымбетова**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: беріктілік, наноматериалдар, нанотүтікшелер, портландцемент, пиролиз.

Аннотация. Ұсынылып отырған мақала цементті қоспаларды көміртекті наноматериалдар негізінде беріктендіруге арналған. Жұмыс барысында көміртекті наноматериалдар бензолдың пиролизі арқылы синтезделінді. Алынатын өнімдердің шығымын арттыру мақсатында катализатор әсері қарастырылды. Пайда болған көміртекті наноматериалдардың морфологиясы электронды-микроскоп әдісі арқылы зерттелінді. Цементке қоспаларды енгізу барысында көміртекті наноматериалдардың функционализациясы бромдау әдісі арқылы жүзеге асты. Көміртекті наноматериалдарды цементті матрицаға қарапайым араластыру тәсілі арқылы жасалды. Дайын формаға келген цементті тасқа беріктігін және электр кедергісін анықтайтын тест өткізілді. Нәтижесінде цементті қоспаның беріктілігі толтырғыштар әсерінен 1,6 есе артып, ал электр кедергісі керісінше 1,7 есе төмендеді. Кейін цементті тастың құрылымы микросурет арқылы бағаланып, оның ИҚ-спектрі түсірілді. Алынған спектрлер бойынша қоспасы бар цементті таста кальций иондарының концентрациясы азаяды, яғни толтырғыштың функционалды топтарымен комплекс түзеді. Бұл матрица бойымен наноматериалдардың біркелкі таралуына себеп болады. Алынған композитті материал құрылыс саласында қарапайым бетонның орнына инновациялық жаңа нанобетонның қолдануына мүмкіндік береді. Зерттеулер арқылы көміртекті наноматериалдардың цементті композиттердің механикалық қасиеттеріне әсері зор екені айқындалды.

Кіріспе. Соңғы уақыттарда нанотехнологиялар аумағындағы жұмыстарға деген қызығушылық құрылыс саласында, ғылыми-техникалық әдебиеттерде түсіндірілуі кезпейтін «нанобетон» терминінің пайда болуына әкеп соқты. Нанокұрылымды бетон ол минералды байланыстырушы – цемент негізінде құрылыс композицияларын бақылау үшін қолданылатын наноматериалдардың спектрі мен әдістерінің топтары. Негізінен нанобетондар қышқыл-күл гипс негізіді болады. Нанобетондар өзінің нанодоңғейіне байланысты ерекше қасиетке ие болып келеді. Бүгінгі таңда нанокұрылымды бетонды технологияға өтудің маңыздылығы – цементті тастың нанобөлшектер, яғни наноинициаторларды енгізу арқылы өздігінен формалануы мен электрофизикалық қасиеттердің анизотропиясы болып табылады [1].

Цементті бетондарды көміртекті талшықтармен, әсіресе түрлендірілген көміртекті наноталшықтармен беріктендіру әдісі шет елдердегі нанобетондар аумағында жасалып жатқан жұмыстар қарқандылығын білдіреді [2].

Фуллерендер мен көміртекті нанотүтікшелер техникалық прогрестің символына айнала отырып, әртүрлі қасиеттерге ие, әсіресе созылыңқы құрылымдардың механикалық беріктігін береді [3].

Көміртекті наноматериалдар мен наноталшықтардың әр алуандығы, олардың қолдану аясының кеңдігі мен шексіз түрлендіру мүмкіндігі оларды жана кезеңдегі материалдардың негізі деп атауға болады. Көбінесе наноматериалдар негізіндегі композиттер мүмкіншілігі зор болатынына үміт береді. Жаңа көміртекті материалдарды матрицаға енгізу олардың механикалық қасиеттерін арттырып қана қоймай, оның төзімділігін айтарлықтай жақсартуына негіз бола алады [4-6].

Тәжірибелік бөлім. Зерттеу барысында сұйық көмірсутек шикізаты ретінде бензол, ал катализатор ретінде ферроцен қолданылды. Ал цементті шикізат көзі ретінде М-200 маркалы портландцемент (ПЦ) қолданылып, оны алдын ала 95 масс. % ПЦ және 5 масс. % ұсақталған шикі гипс қоспасы түрінде дайындалған.

Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) бензолдың пиролизі арқылы синтезделді. Реактор кварц түтікшесі ретінде, тігінен орналасқан және ішінде метал торы орналасқан болып келеді. Реакциялық зонының температурасы 1000°C жеткенде, реактор арқылы гелий ағығыны жүргізілді де, аппарат реакциялық жағдайда 20 минут ұсталынды. Сосын реакторға периодты түрде тамшы түрінде ферроценнің бензол ерітіндісі тамызылды [7-13].

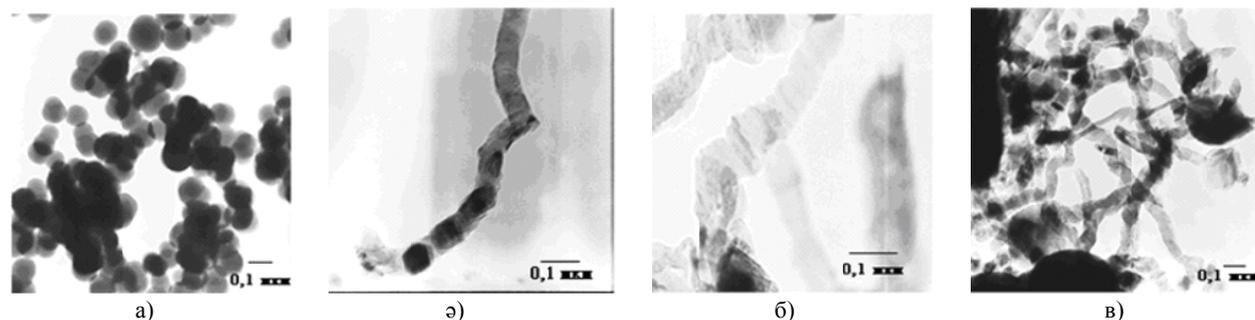
Алынған наноматериалдардың матрицамен адгезиясын жақсарту үшін бромдау бөлме температурасында бром буының әсерінде 2 апта бойы (83 % Br_2) жүргізілді. Бромды десорбциялау үшін 2-3 ай ұсталынды. КНТ 17 % азот қышқылының ерітіндісінде өңдеу 90°C температурасында 2 сағат бойы жүргізіліп, КНТ тазаланып, кептірілді [14].

Наноөлшемді көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) және ПЦ массасының 0,5 % үлесінде қолданылды. Кварцты ұнтақ 15 % дейін, ал метилцеллюлоза 0,4 % цемент массасынан қолданылған. Цемент метилцеллюлозаның сулы ерітіндісінде араластырылып, ара қатынасы 0,25 болды. Қоспа миксерде 5 минут араластырылды. Пайда болған цементті пасталар бір-сантиметрлі кубты фторопласт-4 формаларына салынды. Формалар 24 сағат бойы арнайы ыдыста 100 % ылғалдылық пен тұрақты бөлме температурасында (221°C) ұсталынады. Үлгілер 1, 3, 7, 28 күнде беріктігін сығу арқылы тест жасалынады.

Нәтижелер мен талқылаулар

Көміртекті наноматериалдардың шикізат көзі ретінде әрі ферроцен үшін жақсы ертікіш болып бензол таңдалды. Ферроценнің бензолдағы 0,6 % ерітіндісі кезіндегі пиролиз өнімі ретінде күйе, нафталин және КНТ қоспасы анықталды. Өнімнің тығыздығы $0,03 \text{ г/см}^3$ болғандықтан КНТ бар болуын айтады [15-19].

Түзілген көміртекті материалдардың морфологиясы әртүрлі. Электронды микроскоп арқылы жасалған түсірілімдер арқылы таза бензолдың пиролиз негізінде күйе түзілгенін көруге болады (1a-сурет). Ферроценді қосу нәтижесінде түтікшелі көміртекті формалар пайда болады (1б-сурет). Ал ферроценнің концентрациясы артқан сайын талшықтардың сапасы артып, КНТ ұзындықтары артады (1в-сурет).



а – күйе түзілімдері, б, в, г – наноөлшемді талшықтар.

1-сурет – Бензол пиролизі өнімдерінің электронды-микроскопиялық суреттері:

а) ферроценсіз; ә) 0,6 % масс. ферроцен ерітіндісімен; б, в) 1 % масс. ферроцен ерітіндісімен

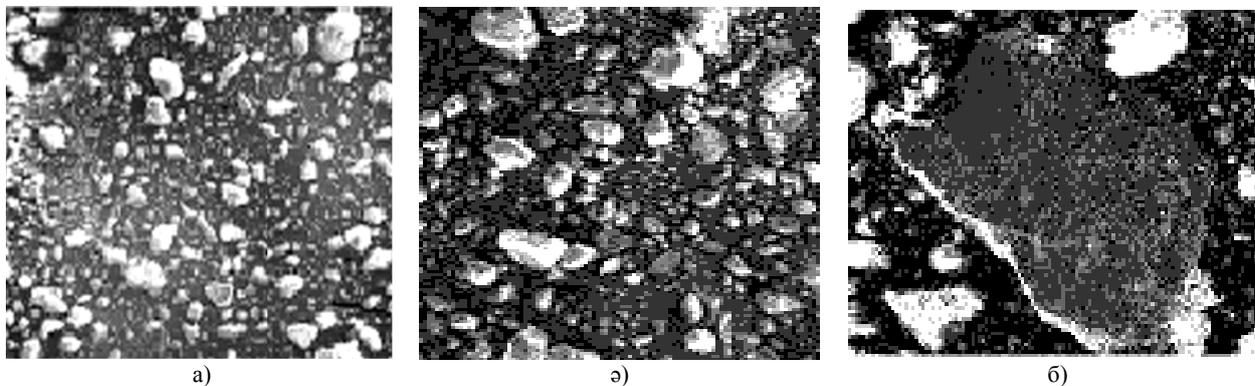
Алынған КНМ цементке армирлеуші материал ретінде енгізілді. КНМ цементтің механикалық қасиеттерін, соның ішінде беріктілігін арттыруы керек. Сұйық көмірсутектердің пиролизі арқылы синтезделген КНМ цементті қоспаға 0,5 % қатынасында қарапайым миксермен араластыру жолымен енгізілді. Кейіннен КНМ цементтің қатаю уақытына әсері зерттелді. Кестеде әртүрлі қоспасы бар цементтің электр кедергісі мен беріктігі берілген.

Әртүрлі қоспалардың цементтің беріктігі мен электр кедергісіне әсері

Цементті қоспаның құрамы	Сығылу беріктігі (28 тәул.), МПа	Электр-кедергісі, Ом·м ⁻¹
ПЦ	35,1	$1,45 \cdot 10^7$
ПЦ + МЦ (0,5 %)	45,3	$1,15 \cdot 10^6$
ПЦ + КНМ (өңдеусіз)	31,4	$1,25 \cdot 10^5$
ПЦ + КНМ (0,5 %) (броммен өңделген)	46,7	$1,82 \cdot 10^3$
ПЦ + КНМ (0,5 %) + МЦ (0,5 %)	57,5	$0,85 \cdot 10^3$

Бұл қоспалардың біртұтас қолданылуы цементтің эксплуатациялық қасиетін жақсартуына септігін тигізеді. КНМ, МЦ және ПЦ қоспасы электр кедергісін $1,45 \cdot 10^7$ -ден $0,85 \cdot 10^3$ Ом·м⁻¹ дейін төмендетеді. Ал беріктік керісінше $35,1 \pm 0,11$ -ден $57,5 \pm 0,06$ МПа дейін артты.

Композиттердің механикалық қасиеттері фазааралық шекараның қасиеті мен құрылымына тәуелді. Демек, матрица мен толтырғыш-нанотүтікше арасындағы мықты байланыс материалдың жоғары беріктігін береді. Қарапайым композициялық материалдарда фазалар микронды және субмикронды өлшемде болады. Толтырғыштың өлшемін азайтқан сайын оның макроскопиялық ақауларының төмендеуіне әкеледі [20]. 2-суретте жаңа әзірленген әртүрлі қоспасы бар цементтің микросуреті көрсетілген.

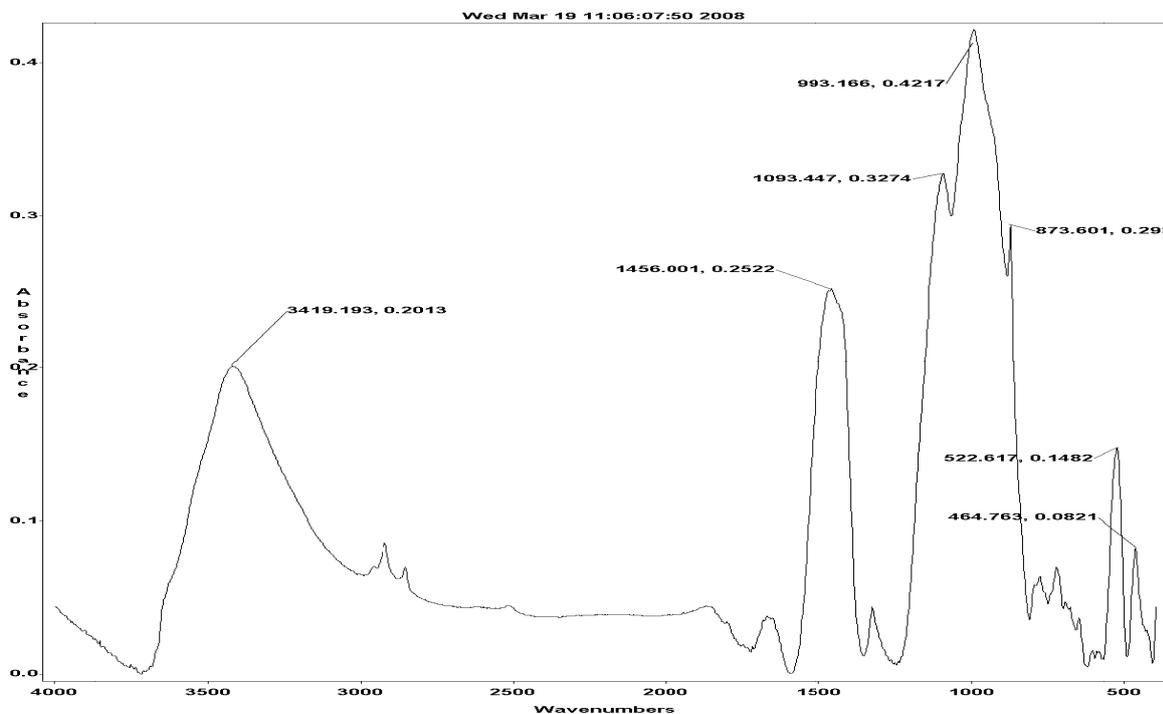


а – қоспасыз ПЦ, ә, б, в – қоспасы бар ПЦ.

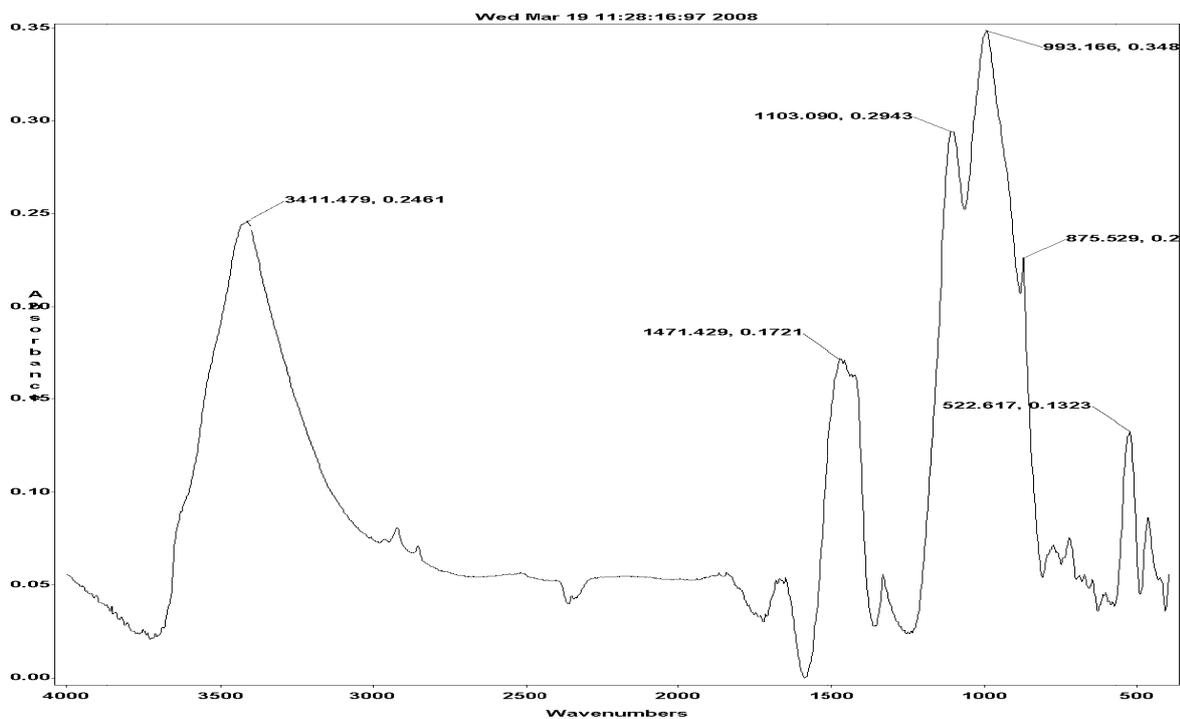
2-сурет – Цемент бетінің микросуреті (20 есе үлкейтілген)

Қоспаның түріне байланысты цемент бөлшектерінің таралуы әртүрлі болып келеді. Метилцеллюлозасы мен басқа да толтырғыштары бар цемент қоспасының құрылымы біркелкі әрң тығыз болып келетінін байқауа болады.

Қоспалардың әсерін инфрақызыл спектрлерінің әсерімен зерттелген. Цементті пасталардың қоспасыз және қоспамен үлгілерінің ИҚ-спектрлері жазылған. 3–4-суреттерде жай және қоспасы бар ПЦ ИҚ-спектрлері көрсетілген.



3-сурет – Қоспасыз ПЦ үлгілерінің ИҚ-спектрі



4-сурет – Көміртекті наноматериалдары бар ПЦ үлгілерінің ИҚ-спектрі

Қоспамен және қоспасыз жасалған цементті пасталар үшін алынған ИҚ-спектрлерін салыстыра отырып модификацияланған үлгілердің ИҚ-спектрлері өзгергенін байқауға болады. Бұл модификаторлар қатысында цементтің химиялық құрамдастарының толығымен әрекеттескенін көрсетеді. Кальций иондары толығымен цемент құрамына енетін заттармен әрекеттескен. Ол жайлы кальций иондарына сай келетін ($2820-2900 \text{ см}^{-1}$) жұтылу жолағының жоғалуы себеп. Жалпы жағдайда толтырғыштардың қатысында қатаюдың баяулауы цемент бөлшектерінің бетінде адсорбциялық қабаттың түзілуінен кальцийдің еруі төмендеуі және суда еріген кальций эктастың қанықтығын төмендеті отырып гидратацияның жоғалуы себеп болып отыр.

Қорытынды. КНТ қоспасының цементті тастың электрлік кедергісі мен беріктігіне әсері зерттелді. КНТ цементтің меншікті электр кедергісін 1,7 есеге төмендетеді де, ал беріктігін керісінше 1,6 есе арттырады. Сонымен, көміртекті наноматериалдардың композициялық материалдарға енгізу композиттік механикалық қасиеттерін арттыратыны анық көрініп отыр.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Пономарев А.Н. «Технико-экономические аспекты и результаты «практической модификации конструкционных материалов микродобавками нанодисперсных фуллероидных модификаторов» // Вопросы материаловедения. – 2003. – №3(35). – С. 49-57.
- [2] Odgen J. Herbert US Patent W02006091185, 2006-08-31.
- [3] Елецкий А.Н. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113.
- [4] Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 52-66.
- [5] Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // Applied physics letters. – 2000. – Vol. 76. – P. 2868-2870.
- [6] Баннов А.Г., Варенцов В.К., Чуканов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 1-9.
- [7] Макунин А.В., Бачурин К.Е., Воробьева Е.А., Сердюков А.А., Тимофеев М.А., Чеченин Н.Г. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 66-70.
- [8] Макунин А.В., Чеченин Н.Г., Сердюков А.А., Бачурин К.Е., Воробьева Е.А. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 38-41.
- [9] Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 1. – С. 56-63.
- [10] Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 15. – С. 12-20.
- [11] Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 45-65.
- [12] Awasthi K., Srivastava A., Srivastava O. Synthesis of carbon nanotubes // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2005. – Vol. 5, № 10. – P. 1616-1636.
- [13] Dai H. Carbon nanotubes: synthesis, integration and properties // Acc. Chem. Res. – 2002. – Vol. 35. – P. 1035-1044.
- [14] Wang Y., Santiago-Avilys J.J., Furlan R., Ramos I. Pyrolysis temperature and time dependence of electrical conductivity evolution for electrostatically generated carbon nanofibers // Trans. Nanotechnol. – 2003. – Vol. 2, № 1. – P. 39-43.
- [15] Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы: «XXI век», 2001. – 180 с.
- [16] Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения. // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 52-66.
- [17] Берлин А.А. Углеродные волокна и углекомпозиты. – М.: Мир, 1988. – 331 с.
- [18] Mansurova R.M., Mansurov Z.A. Carbon Containing Compositions // Transactions on Electrical and Electronic Materials. – 2001. – Vol. 2, № 2. – P. 5-15.
- [19] Крутиков В.А., Дидик А.А., Яковлев Г.И., Кодолов В.И., Бондарь А.Ю. Композиционный материал с наноармированием // Альтернативная энергетика и экология, 2005. – Т. 24, № 4. – С. 36-41.
- [20] Колесников Б.Я., Мансуров З.А. Физические методы исследования химии. – Алматы: Қазақ университеті. – 264 с.

REFERENCES

- [1] Ponomarev A.N. *Questions of material science*, 2003, 3, 35, 49-57 (in Russ.)
- [2] Odgen J. Herbert US Patent W02006091185, 2006, 08, 31. (in Eng.)
- [3] Yeletskiy A.N. Journal «*Successes of physical sciences*», 2000, 170, 2, 113 (in Russ.)
- [4] Frantsuzov V.K., Petrusenko A.P., Peshnev B.V., Lapidus A.L. *Chemistry of solid fuel*, 2000, 2, 52-66 (in Russ.)
- [5] Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. *Applied physics letters*, 2000, 76, 2868-2870 (in Eng.)
- [6] Makkunin A.V., Bachurin K.E., Borobyeva E.A., Serdukov A.A., Timofeev M.A., Chechenin N.G. *Physics and*

chemistry of processing metals, **2011**, 4, 66-70 (in Russ.)

[7] Makkunin A.V, Bachurin K.E., Borobyeva E.A., Serdukov A.A., Timofeev M.A., Chechenin N.G. *Physics and chemistry of processing metals*, **2011**, 4, 38-41 (in Russ.)

[8] Ezhovskiy U.K. *Soross educational journal*, **2000**, 6, 1, 56-63 (in Russ.)

[9] Rakov E.G. *Russian chemical journal*, **2004**, 48, 15, 12-20 (in Russ.)

[10] Rakov E.G. *Success of chemistry*, **2000**, 69, 1, 45-65 (in Russ.)

[11] Awasthi K., Srivastava A., Srivastava O. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2005**, 5, 10, 1616-1636 (in Eng.)

[12] Dai H.. *Chem. Res.*, **2002**, 35, 1035-1044 (in Eng.)

[13] Wang Y., Santiago-Avilys J.J., Furlan R., Ramos I. *Trans. Nanotechnol.*, **2003**, 2, 1, 39 – 43. (in Eng.)

[14] Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I. S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G. *Physical chemistry of surface and protection of metals*, 2012, 48, 2, 1-9 (in Russ.)

[15] Mansurova R.M. Physical chemistry basis of a synthesis of carbon containing composites. Almaty: «XXI vek», **2001**, 180 p. (in Russ.)

[16] Frantsuzov V.K., Petrusenko A.P., Peshnev B.V., Lapidus A.L. *Chemistry of solid fuel*, **2000**, 2, 70-75 (in Russ.)

[17] Berlin A.A. Carbon fibers and carbon composites. M.: Mir, **1988**. 331 p. (in Eng.)

[18] Mansurova R.M., Mansurov Z.A. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **2001**, 2, 2, 5-15. (in Eng.)

[19] Krutikov V.A., Didik A.A., Yakovleva G.I., Kodolov V.A. *Alternative energy and ecology*, **2005**, 24, 4, 36-41 (in Russ.)

[20] Kolesnikov B.Ya., Mansurov Z.A. Physical methods research of chemistry: Almaty, Kazakh universiteti. **2009**. 264 p. (in Russ.)

УПРОЧНЕНИЕ ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Б. К. Динистанов, Ж. О. Калимбетова

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

Ключевые слова: прочность, наноматериалы, нанотрубки, портландцемент, пиролиз.

Аннотация. Предоставленная статья посвящена укреплению цемента на основе углеродных наноматериалов. В ходе работы были синтезированы углеродные наноматериалы пиролизом бензола. С целью повышения выхода продукта было рассмотрено применения катализатора. Морфология полученных углеродных наноматериалов исследовано электронно-микроскопическим методом. При внедрении добавок к цементу, углеродные наноматериалы были функционализированы методом бромирования. Углеродные наноматериалы добавили в цементную матрицу обыкновенным методом перемешивания. Готовые формованные цементные камни были тестированы на прочность и электрическое сопротивление. В результате добавления наполнителей прочность цементной смеси увеличилось на 1,6 раз, а электрическая сопротивляемость наоборот уменьшилось на 1,7 раз. Следом, структура цементного камня было оценено микрофотографией и снимали ИК-спекры. Полученные снимки спектров показали, что в цементном камне, в которых есть добавки, уменьшается концентрация ионов кальция, то есть образовывается комплекс с функциональными группами наполнителя. Это позволяет одинаковому распределению наноматериала по матрице. Полученный композитный материал может использоваться в строительстве в качестве инновационного нового нанобетона вместо обычного. Исследования показало, что углеродные наноматериалы благотворно влияет на механические свойства цементным композитам.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 131 – 137

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF POLYOXIDE CATALYSTS BASED ON FIBERGLASS IN THE PROCESSING OF METHANE

Zh. B. Kudyarova¹, A. V. Mironenko², Z. A. Mansurov²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: zhanar_kudyarova@mail.ru

Keywords: catalyst, methane, synthesis gas, fiberglass, conversion.

Abstract. Low-percentage polyoxidic catalysts on the basis of fiber glass fabric by the "solution combustion" (SC) method are developed for process of the carbon dioxide conversion of methane (CDCM). Research of catalytic activity of samples was conducted in the flowing, made of quartz glass catalytic installation warmed by the tubular furnace. Activity of catalysts was checked by on-line with use of a gas chromatography method of the analysis on the XROMOC GH-1000 device equipped with the software (S) and data recording on the computer.

Influence of temperature of catalytic process and volume speed of supply of reagents on conversion of methane, carbon dioxide and exits of hydrogen, carbon monoxide is investigated. It is established that an optimum temperature interval for reaction of UKM are 850-900 °C. It is shown that in the range of the volume speed of supply of initial reagents is 3200-9600 h⁻¹ activity of the catalyst is practically at one level: conversion of initial products makes 98-99%, a hydrogen exit – 42-43%, and carbon monoxide – 52-53%. Processing of experimental data and results of material balance calculation allowed to receive dependences of carbon stocks and the contents in the water vapors departing from the catalytic reactor depending on concentration in catalytic system of oxides of nickel and cobalt. It is established that introduction to a sample of the catalyst of settlement concentration of NiO = 1,6% and CoO = 1,6%, results, practically, in lack of carbon deposits on a surface of samples.

УДК: 544.47-022.532:665.637-404

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОТКАНИ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА

Ж. Б. Кудьярова¹, А. В. Мироненко², З. А. Мансуров²

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

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевая слова: катализатор, метан, синтез газ, стеклоткань, конверсия.

Аннотация. Разработаны низкопроцентные полиоксидные катализаторы на основе стеклоткани методом "solution combustion" (SC) для процесса углекислотной конверсии метана (УКМ). Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью. Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) и записью данных на компьютер.

Исследовано влияние температуры каталитического процесса и объемной скорости подачи реагентов на конверсию метана, диоксида углерода и выходы водорода, монооксида углерода. Установлено, что оптимальным температурным интервалом для реакции УКМ является 850-900 °C. Показано, что в интервале

объемной скорости подачи исходных реагентов $3200-9600 \text{ ч}^{-1}$ активность катализатора находится практически на одном уровне: конверсия исходных продуктов составляет 98-99 %, выход водорода – 42-43%, а монооксида углерода – 52-53%. Обработка экспериментальных данных и результаты расчета материального баланса позволили получить зависимости накопления углерода и содержания в отходящих из каталитического реактора паров воды в зависимости от концентрации в каталитической системе оксидов никеля и кобальта. Установлено, что введение в образец катализатора расчетных концентраций $\text{NiO} = 1,6\%$ и $\text{CoO} = 1,6\%$, приводит, практически, к отсутствию углеродных отложений на поверхности образцов.

Введение. Природный газ, наряду с углем и растительным сырьем, рассматривается как основная альтернатива нефти для производства органических соединений. Сегодня природный газ, в основном, используется как топливо. Однако потенциальная ценность природного газа как химического сырья существенно выше. Поэтому проблема переработки метана в целевые продукты на сегодняшний день наиболее актуальна [1].

Одним из путей, позволяющим конвертировать природный газ – метан в ценные целевые продукты, представляющие собой газовую смесь H_2 и CO в различных соотношениях является реакция углекислотной конверсии метана (УКМ) [2]. Углекислотная конверсия метана позволяет также вовлекать в синтез диоксид углерода, запасы которого огромны, а масштабы использования в промышленности невелики. Кроме того CO_2 является парниковым газом, увеличение концентрации его в атмосфере приводит к глобальному потеплению на Земле.

В настоящее время для исследования процесса УКМ используют катализаторы на основе никеля [3-9]. При использовании никелевых катализаторов выделяется большое количество углерода, блокирующего активные центры [10-13].

В настоящей работе исследованы низкопроцентные полиоксидные каталитические системы (MgO , NiO , CoO), синтезированные на основе высокотемпературной кремнеземной стеклоткани, марки КТ-11-ТО в процессе УКМ.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани, марки КТ-11-ТО, которая может длительно использоваться при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [11-19].

Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной, изготовленной из кварцевого стекла каталитической установке, обогреваемой трубчатой печью [20].

Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного программным обеспечением (ПО) и записью данных на компьютер.

Анализ исходных компонентов и конечных продуктов реакции проводили на трех насадочных колонках заполненных молекулярными ситами NaX (2 колонки) и Porapak N . На колонках NaX проводилось определение водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода, а на колонке заполненной сорбентом Porapak N – диоксида углерода. Хроматографические колонки имели внутренний диаметр, равный 3 мм и длину – 3000 мм. Газами носителями служили Ar и He , регистрация разделенных пиков осуществлялась тремя детекторами по теплопроводности. Градуировка хроматографа проводилась методом абсолютной калибровки с использованием чистых газов и их смесей. Хроматографический анализ проводился с программированием температуры по программе: $40 \text{ }^\circ\text{C} - 6 \text{ мин}$, $10 \text{ }^\circ\text{C/мин} - 100 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ мин}$.

Подача исходной газовой смеси (CH_4 и CO_2) происходила с применением предварительно калиброванных манометров и измерителей газовых потоков ИРГ-3. Так как в процессе каталитической реакции за счет роста количества частиц наблюдалось возрастание скорости потока на выходе реактора – его регистрировали с помощью прибора «Метка», также имеющего ПО с выходом на компьютер.

Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние температуры каталитического процесса и объемной скорости подачи реагентов на конверсию и выходы продуктов реакции.

Исследование влияния температуры процесса УКМ во времени представлено на рисунке 1. Из рисунка видно, что ступенчатое снижение температуры реактора ведет к снижению конверсии исходных компонентов с 96 – 98% при 850 °С до 30-33% при 600 °С. На рисунке 1(а, б) показаны зависимости конверсии исходных компонентов и выходов водорода и монооксида углерода от времени при ступенчатом изменении температуры реакционной зоны (Состав катализатора: MgO – 4,0 %; NiO – 0,4 %; CoO – 1,6 %). Видно, что снижение температуры в реакторе ведет к падению как величин превращения входящих CH_4 и CO_2 , так и содержания целевых продуктов на выходе реактора.

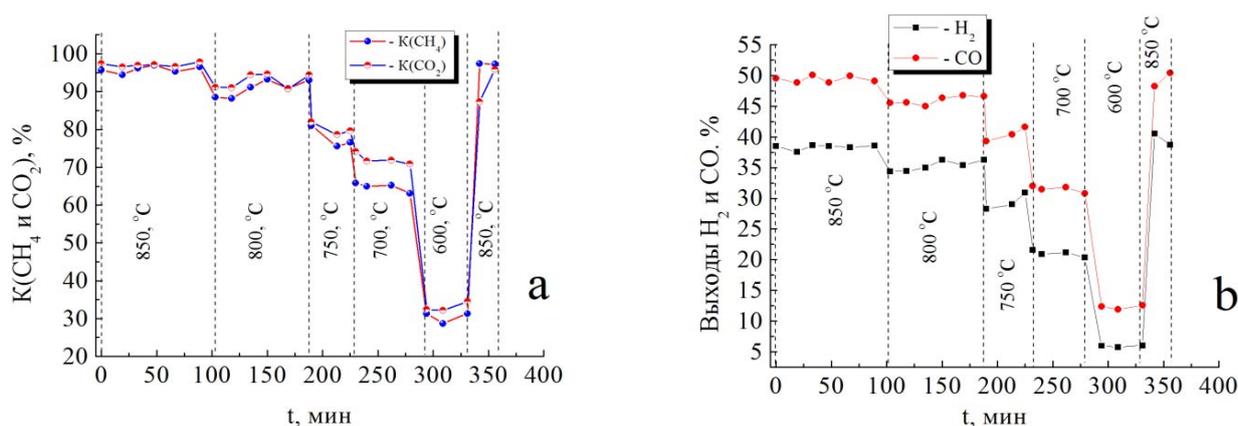
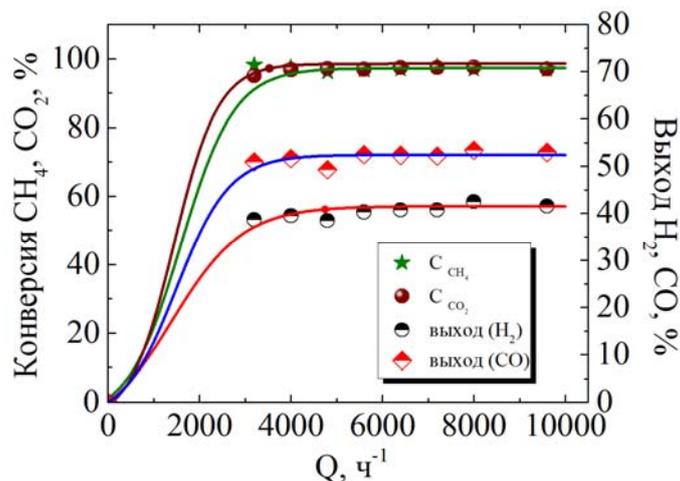


Рисунок 1 – Зависимости конверсии исходных компонентов (а) и выходов водорода и монооксида углерода (б) от времени при ступенчатом изменении температуры реакционной зоны

Возвращение к исходной температуре зоны реактора, равной 850 °С, восстанавливает параметры конверсии и выхода продуктов реакции. Из полученных экспериментальных данных следует, что оптимальным температурным интервалом для реакции УКМ является 850-900 °С

Влияние объемной скорости подачи реагентов на конверсию и выходы продуктов реакции исследовалось в интервале 3200-9600 ч^{-1} (рисунок 2).



Условия: MgO – 4,0 %; NiO – 0,4 %; CoO – 1,6 %; T – 850 °С

Рисунок 2 – Зависимости конверсии исходных компонентов, выходов водорода и монооксида углерода от объемной скорости подачи реагентов

Установлено, что в интервале 3200-9600 ч^{-1} активность катализатора находится практически на одном уровне: конверсия исходных продуктов составляет 98-99 %, выход водорода – 42-43 %, а монооксида углерода – 52-53 %.

Поиск наилучших содержаний в каталитической системе таких компонентов, как оксиды никеля и кобальта является важной задачей. Данные оксиды играют основную роль в процессах

связанных с зауглероживанием поверхности катализатора. С другой стороны, их присутствие отвечает за выход целевого продукта синтез газа. В связи с этим, выбор той или иной концентрации имеет важное значение. На рисунке 3 представлены зависимости конверсии исходных компонентов и выходы конечных продуктов реакции УКМ от концентрации оксида никеля. Видно, что наилучшие результаты наблюдаются при содержании оксида никеля равном 1,6. Так, при этих условиях конверсия метана достигает 88 %, а конверсия диоксида углерода – 95 %, а выходы целевых продуктов: водорода – 42 %, а монооксида углерода – 51 %.

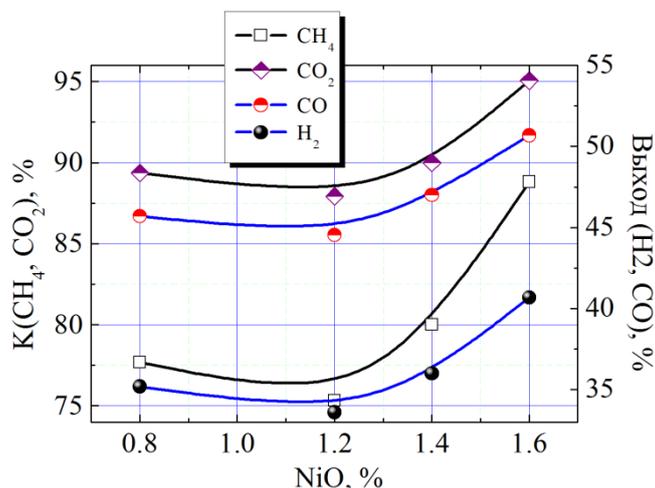


Рисунок 3 – Зависимости конверсии исходных компонентов и выходы конечных продуктов реакции УКМ от концентрации оксида никеля

Влияние содержания оксида кобальта в составе каталитической системы показано на рисунке 4. Из рисунка видно, что ход зависимостей аналогичен показанному на рисунке 3.

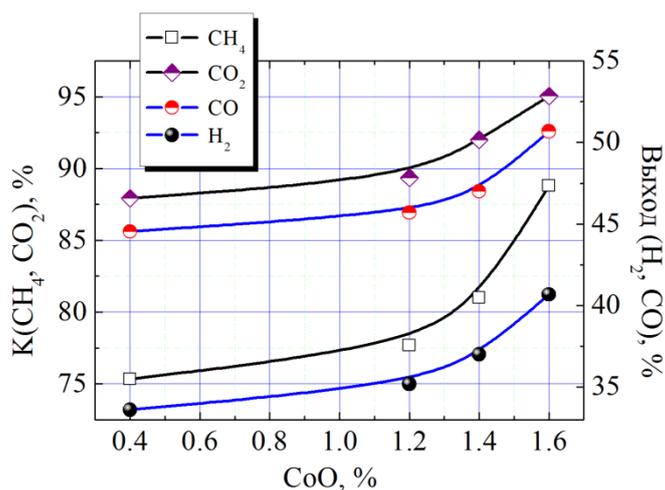


Рисунок 4 – Зависимости конверсии исходных компонентов и выходы конечных продуктов реакции УКМ от концентрации оксида кобальта

Также наибольшая активность проявляется при наивысшем содержании CoO в образце катализатора. При такой концентрации оксида кобальта в составе образца конверсия метана достигает также 88 %, а конверсия диоксида углерода – 95 %, а выходы целевых продуктов: водорода – 41 %, а монооксида углерода – 51 %. Обработка экспериментальных данных и результаты расчета материального баланса позволили получить зависимости накопления углерода и содержания в отходящих из каталитического реактора паров воды в зависимости от концентрации в каталитической системе оксидов никеля и кобальта (рисунок 5 а, б).

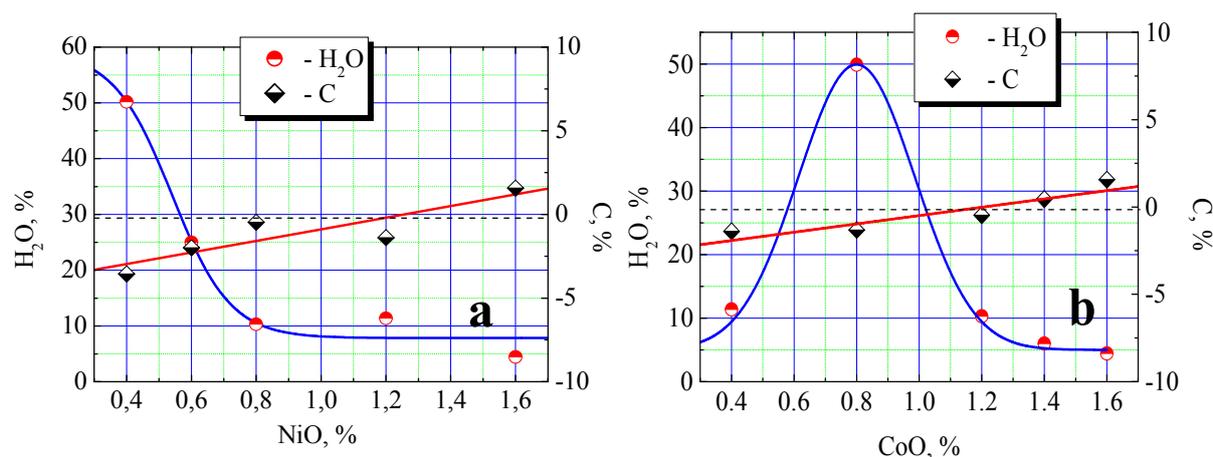


Рисунок 5 – Влияние расчетных содержаний оксидов никеля и кобальта на содержание паров воды (а) в конечных продуктах реакции и концентрации углерода (б)

Как видно из рисунка 5а содержание паров воды с повышением концентрации оксида никеля в исследованном интервале концентраций снижается до 8 %. При этом, по линейному закону, происходит уменьшение количеств образующихся углеродных накоплений, которые, в области содержаний NiO, равном 1,2 % практически отсутствуют. Однако, как показано на рисунках 3 и 4, конверсии исходных компонентов и выходы H₂ и СО значительно снижаются и процесс УКМ проходит не до конца. В связи с этим представляет интерес проведения УКМ на катализаторе с максимальным содержанием оксидов кобальта и никеля. При этом, как видно из рисунка 5 а и б, количество углерода получается недоопределенным, что может свидетельствовать о протекании на поверхности катализатора, судя по кривым, незначительного числа побочных реакций.

Концентрационная зависимость паров воды от содержания оксида кобальта в образце катализатора (рисунок 5 б) проходит через ярко выраженный максимум, приходящийся на 0,8 % CoO, а кривая, описывающая рост углеродных накоплений, пересекает нулевую отметку в интервале концентраций оксида кобальта, соответствующем 1,9 - 2 %.

Таким образом, установлено, что введение в образец катализатора расчетных концентраций NiO = 1,6% и CoO = 1,6% приводит, практически, к отсутствию углеродных отложений на поверхности образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аншиц А.Г., Воскресенская Е.Н. Окислительная конденсация метана – новый процесс переработки природного газа // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №9. – С. 38-43.
- [2] Крылов О.В. Каталитическая переработка природного газа // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 151-157.
- [3] Fei J., Hou Z., Zheng X., Yashima T. Doped Ni catalysts for methane reforming with CO₂ // Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 98, №. 4. – P. 241-245.
- [4] Liu Y., Xu Z., Cheng T., Zhou G., Wang J., Li W., Bi Y., Zhen K. Studies on Carbon Deposition on Hexaaluminate LaNiAl₁₁O₁₉ Catalysts during CO₂ Reforming of Methane // Kinetics and Catalysis. – 2002. – Vol. 43, № 4. – P. 522-527.
- [5] Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В., Курина Л.Н. и др. Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля // Журнал физической химии – 2006 – Т. 80, № 8 – С. 1403-1406.
- [6] Галактионова Л.В., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Курина Л.Н., Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г., Голобоков Н.Н. Образование продуктов уплотнения в процессе углекислотной конверсии метана на Ni-содержащем катализаторе // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1917-1920.
- [7] Hegarty M.E.S., O'Connor A.M., Ross J.R.H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metal // Catalysis Today. – 1998. – Vol. 42. – P. 225-232.
- [8] Диденко Л.П., Савченко В.И., Арутюнов В.С., Семенцова Л.А. Паровая конверсия смесей метана с этиленом на промышленном никелевом катализаторе // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 1. – С. 23-28.
- [9] Liu D., Raymond Lau, Armando Borgna, Yanhui Yang. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts // Appl. Catal. A: General. – 1 May 2009. – Vol. 358, Issue 2. – P. 110-118.
- [10] Jeong H., Kim K. J. // Mol. Catal. A. – 2006. – Vol. 246. – P. 43.
- [11] Nandini A., Pant K.K., Dhingra S.C. // Appl. Catal. A. – 2005. – Vol. 290. – P. 166.
- [12] Курина Л.Н., Аркатова Л.А., Галактионова Л.В. Каталитическая переработка природного газа для получения ценных продуктов органического синтеза // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 1. – С. 57-58.

[13] Zhen-Lin Liio, Bin Geng, Jun Bao and Chen Gao. Parallel Solution Combustion Synthesis for Combinatorial Materials Studies // *J. Comb. Chem.* – 2005. – 7. – P. 942-946.

[14] Prakash A. S., Khadar A. M. A., Patil K. C., Hegde M. S.. Hexamethylenetetramine: A New Fuel for Solution Combustion Synthesis of Complex Metal Oxides // *Journal of Materials Synthesis and Processing.* – May 2002. – Vol. 10, № 3. – P. 135-140.

[15] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, TanuMimani. Combustion synthesis: an update // *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science.* – 2002. – № 6. – P. 507-512.

[16] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, S.E. Kambaram. Combustion synthesis // *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science.* – 1997. – № 2. – P. 308-312.

[17] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Elsevier, *Journal of Energy Chemistry.* – 2013. – Vol. 22, № 5. – P. 811-818.

[18] Алдашукурова Г.Б., Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А., Шишкина Н.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Приготовление и исследование стеклотканых катализаторов в процессе переработки метана в синтез газ // *Горение и Плазмохимия.* – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 140-150.

[19] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // *J. Current Opinion in Solid St. Mater. Sci.* – 2002. – № 6. – P. 507-512.

[20] Мироненко А.В., Казиева А.Б., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А. Катализаторы на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана // *Мат-лы VIII Междунар. симп. «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия».* – Алматы, 2014. – С. 241-246.

REFERENCES

- [1] Anshits A.G., Voskresenskaya Ye.N. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1999, №9, 38-43. (in Russ.).
- [2] Krylov O.V. *Kinetika i kataliz*, 1999, 40, 1, 151-157. (in Russ.).
- [3] Fei J., Hou Z., Zheng X., Yashima T. *Catalysis Letters*, 2004, 4, (98), 241-245. (in Eng.).
- [4] Liu Y., Xu Z., Cheng T., Zhou G., Wang J., Li W., Bi Y., Zhen K. *Kinetics and Catalysis*, 2002, 4, (43), 522-527. (in Eng.).
- [5] Arkatova L.A., Kharlamova T.S., Galaktionova L.V., Kurina L.N. i dr. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2006, 8, (80), 1403-1406. (in Russ.).
- [6] Galaktionova L.V., Arkatova L.A., Kharlamova T.S., Kurina L.N., Nayborodenko YU.S., Kasatskiy N.G., Golobokov N.N. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2007, 10, (81), 1917-1920. (in Russ.).
- [7] Hegarty M.E.S., O'Connor A.M., Ross J.R.H. *Catalysis Today*, 1998, 42, 225-232. (in Eng.).
- [8] Didenko L.P., Savchenko V.I., Arutyunov V.S., Sementsova L.A. *Neftekhimiya*, 2008, 1, (48), 23-28. (in Russ.).
- [9] Liu D., Raymond Lau, Armando Borgna, Yanhui Yang. *Appl. Catal. A: General*, 2009, 358, 110-118. (in Eng.).
- [10] Jeong H., Kim K. J. *Mol. Catal. A* 2006, 246, 43. (in Eng.).
- [11] Nandini A., Pant K.K., Dhingra S.C. *Appl. Catal. A* 2005, 290, 166. (in Eng.).
- [12] Kurina L.N., Arkatova L.A., Galaktionova L.V. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii*, 2007, № 1, 57-58. (in Russ.).
- [13] Zhen-Lin Liio, Bin Geng, Jun Bao and Chen Gao. *J. Comb. Chem.* 2005, 7, 942-946. (in Eng.).
- [14] Prakash A. S., Khadar A. M. A., Patil K. C., Hegde M. S.. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2002, 3, (10), 135-140. (in Eng.).
- [15] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, TanuMimani. *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2002, 6, 507-512. (in Eng.).
- [16] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, S.E. Kambaram. *J. Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2, 308-312. (in Eng.).
- [17] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Elsevier, *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 5, (22), 811-818. (in Eng.).
- [18] Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Kud'yarova Zh.B., Mansurov Z.A., Shishkina N.V., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. *Goreniye i Plazmokhimiya*, 2013, 2, (11), 140-150. (in Russ.).
- [19] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. *J. Current Opinion in Solid St. Mater. Sci.*, 2002, 6, 507-512. (in Eng.).
- [20] Mironenko A.V., Kazieva A.B., Kudyarova Zh.B., Mansurov Z.A. *Mat-ly VIII Mezhdunar. simp. «Fizika i khimiya uglerodnykh materialov/Nanoinzheneriya»*, Almaty, 2014, 241-246. (in Russ.).

ШЫНЫ МАТА НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН МЕТАНДЫ ӨҢДЕУ ПРОЦЕСІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Ж. Б. Құдиярова¹, А. В. Мироненко², З. А. Мансұров²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: катализатор, метан, синтез газ, шыны мата, конверсия.

Аннотация. “solution combustion” (SC) әдісімен метанның көмірқышқылды конверсиясы процесіне арналған шыны мата негізіндегі төмен пайызды полиоксидті катализаторлар жасалды. Үлгілердің катали-

тикалық белсенділігін зерттеу кварцты шыныдан жасалған түтікті пешпен қыздырылатын, ағынды каталикалық қондырғыда жүргізілді. Катализаторлардың белсенділігі бағдарламалық қамсыздандырумен және мәліметтерді компьютерге жазумен жабдықталған «ХРОМОС ГХ-1000» газды хроматографында on-line режимінде тексерілді. Каталикалық процесс температурасының және реагенттердің көлемдік берілу жылдамдығының метан мен көміртегі диоксидінің конверсиясына және сутегі мен көміртегі монооксидінің шығымына әсері зерттелді. МКК реакциясы үшін оңтайлы температуралық аралық 850-900 °С екендігі анықталды. Бастапқы реагенттердің көлемдік берілу жылдамдығының 3200-9600 сағ⁻¹ интервалында катализатордың белсенділігі бір деңгейде болатындығы көрсетілді: Бастапқы өнімдер конверсиясы 98-99 %, сутегі шығымы – 42-43 %, ал көміртегі монооксидінің шығымы – 52-53 %-ды құрайды. Тәжірибелік мәліметтерді өңдеу және материалдық баланс есептеудің нәтижелері көміртегінің жиналуы мен каталикалық реактордан шығатын су буы мөлшерінің каталикалық жүйедегі никель мен кобальттың концентрациясынан тәуелділігін алуға мүмкіндік берді. Катализатор үлгісіне NiO = 1,6% және CoO = 1,6 % мөлшерде енгізгенде, үлгі бетінде көміртек түзінділерінің болмайтындығы анықталды.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 137 – 142

STUDY OF RED-OX REACTION IN CHLORIDE SOLUTION BY REMOVING TINNY POTENTIODYNAMIC POLARIZATION CURVES

A. B. Bayeshov¹, S. S. Yegeubayeva², A. K. Bayeshova³, A. A. Adaibekova¹, M. Zh. Zhurinov¹

¹Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,

²Kazakh-British University, Almaty, Kazakhstan,

³ Kazakh National University by named Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Salamat.egeubaeva@mail.ru

Key words: potential, electrode graphite, tin chlorides, polarization curve, hydrochloric acid.

Abstract. Oxidation and reduction processes occurring at the electrodes in the presence of a temperature difference in the electrode spaces cause the occurrence of EMF. It is possible to argue that as a result of the redox reactions there is transformation of thermal energy to electric. The electrochemical reaction on the graphite electrode in the presence of a redox system "Sn⁺²-Sn⁺⁴" by recording of the cyclic potentiodynamic polarization curves in a solution of hydrochloric acid are considered.

The potentiodynamic polarization measurements were carried out at the potentiostat «Autolab PGSTAT 302N» in the temperature-controlled three-electrode cell. As the working electrode graphite was used, and as an auxiliary electrode-platinum wire. In the cyclic mode in the cathode-anode direction, in the background solution of hydrochloric acid on the graphite electrode besides the currents of chlorine and hydrogen selection, no other waves were not observed. In presence of 10 g/l of chloride of tin (II) and 10 g/l of chloride of tin (IV) in solution of a 100 g/l of hydrochloric acid in the electrolyte the cyclic polarization curves of graphite electrode are recorded. At polarization of graphite electrode in a positive side there was a maximum of current of oxidization of Sn⁺² to Sn⁺⁴ in area of potentials "plus" of 300 mV, and of current of selection of chlorine - at potential "plus" of 1400 mV. At displacement of potential to the reverse cathode direction there were two waves corresponding to reduction of tin (IV) to tin (II) in area of potentials "plus" of 200 mV and - tin (II) to the metallic tin in area of potentials "minus" of 500 mV, further there is a selection of hydrogen at the graphite electrode. At reverse displacement of potential in the anodic direction a wave of oxidation of metallic tin to in bivalent tin was also observed.

It is shown that under cyclic polarization of a graphite electrode in a solution of hydrochloric acid there are the reversible oxidation and reduction processes of tin ions - Sn⁺² + 2e ↔ Sn⁺⁴.

ИССЛЕДОВАНИЕ RED-OX РЕАКЦИИ В ХЛОРИДНЫХ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Б. Башов¹, С. С. Егеубаева², А. К. Башова³, А. А. Адайбекова¹, М. Ж. Журинов¹

¹Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,

³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: потенциал, графитовый электрод, хлориды олова, поляризационная кривая, соляная кислота.

Аннотация. Рассмотрены электрохимические реакции на графитовом электроде в присутствии окислительно-восстановительной системы «Sn⁺²-Sn⁺⁴» методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых в растворе соляной кислоты. Показано, что при циклической поляризации графитового электрода в солянокислом растворе происходят обратимые процессы окисления и восстановления ионов олова - $\text{Sn}^{+2} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{+4}$.

В ряде исследований, посвященных процессам формирования электродвижущих сил, проведенных нами [1-4] показана возможность преобразования тепловой энергии в электрическую в присутствии в электролите «red-ox» систем. Установлено, что на формирование электродвижущих сил между электродами в растворах, содержащих окислительно-восстановительные системы, значительное влияние оказывает разность температур в электродных пространствах электролизера. Известно, что основу процессов формирования электродвижущих сил составляют обратимые окислительно-восстановительные электрохимические реакции, которые протекают на графитовых и других электродах [5, 6].

Целью данной работы является изучение механизма протекания окислительно-восстановительных реакции в системе «Sn⁺²-Sn⁺⁴» методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых.

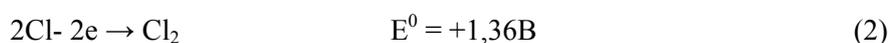
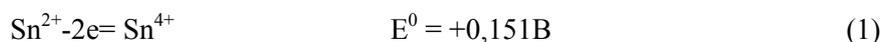
Потенциодинамические поляризационные измерения проводились на потенциостате «Autolab PGSTAT 302N» в термостатируемой трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали графит, а в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку.

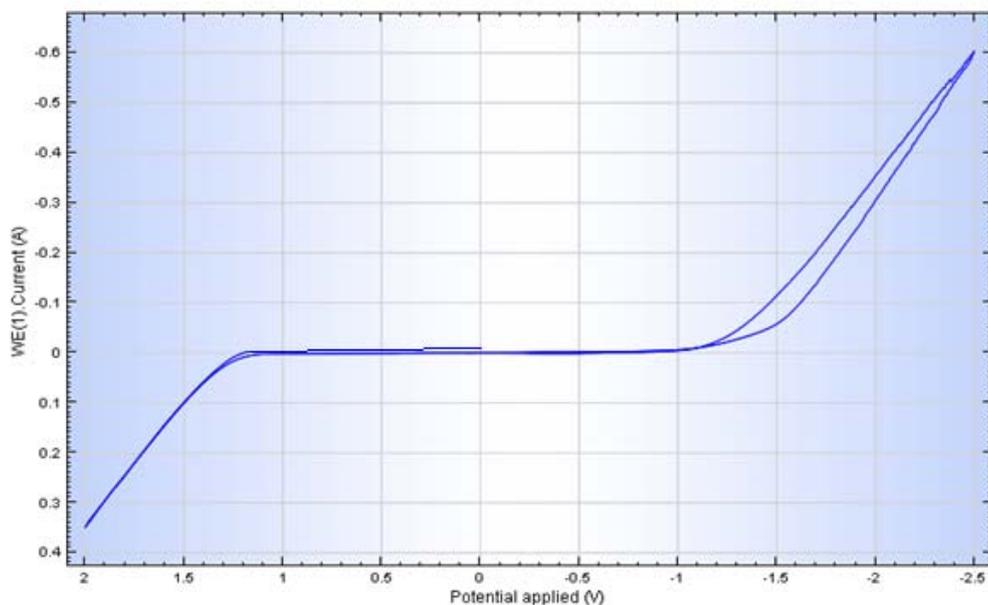
Потенциалы приведены к потенциалу хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl (E = +203 мВ).

Перед измерениями поверхность электрода тщательно зачищали и полировали, затем обезжиривали спиртом, промывали водой и сушили. Электрод погружали в исследуемый раствор и выдерживали до установления стационарного потенциала. После этого включалась развертка потенциала с определенной скоростью и регистрировалась соответствующая потенциодинамическая поляризационная кривая в растворе соляной кислоты.

Как видно из полярограммы, полученной в циклическом режиме в катодно-анодном направлении, в фоновом растворе соляной кислоты на графитовом электроде кроме токов выделения хлора и водорода, никаких других волн не наблюдается (рисунок 1).

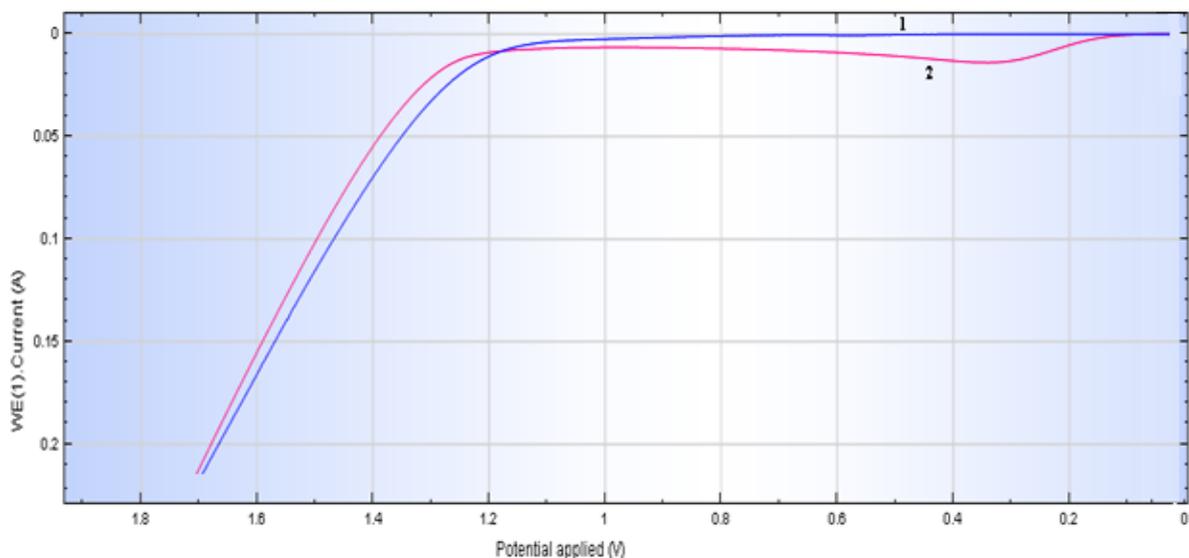
На рисунке 2 (кривая 2) приведены анодные поляризационные кривые фоновой электролита 100 г/л HCl и раствора хлорида олова (II) 10 г/л. При смещении потенциала от равновесного потенциала в анодном направлении в области потенциалов «плюс» 200 мВ наблюдается слабо-заметная волна, которая соответствует окислению ионов Sn⁺² до Sn⁺⁴ (реакция 1), далее наблюдается ток выделения хлора согласно реакции 2:





$V = 100 \text{ мВ/с}$; $t = 25^{\circ}\text{C}$; фон – 100 г/л HCl .

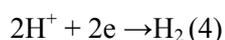
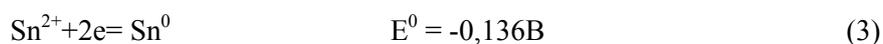
Рисунок 1 – Циклическая катодно-анодная поляризационная кривая графитового электрода в растворе соляной кислоты



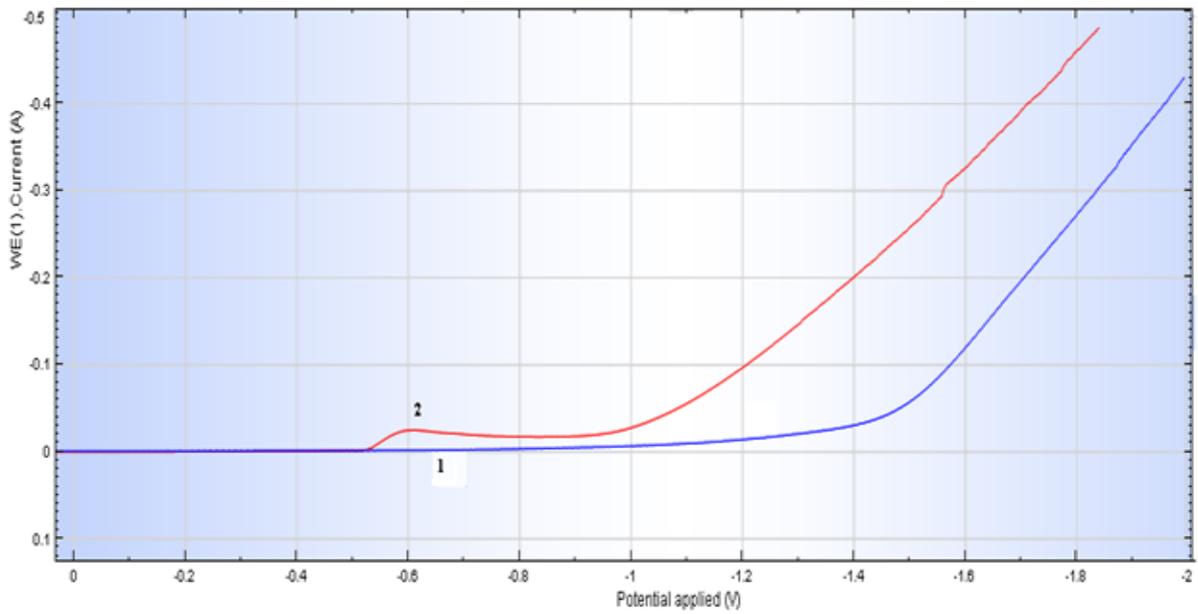
$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$; 1) – фон 100 г/л HCl ; 2) – $100 \text{ г/л HCl} + 10 \text{ г/л SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые графитового электрода в растворе соляной кислоты, в присутствии ионов олова (II)

При смещении потенциала в катодном направлении на полярограмме (рисунок 3) наблюдаем волну восстановления Sn^{+2} до элементарного состояния в области потенциалов «минус» 450 мВ , протекающего по реакции (3) и далее наблюдаем ток выделения водорода по реакции (4):

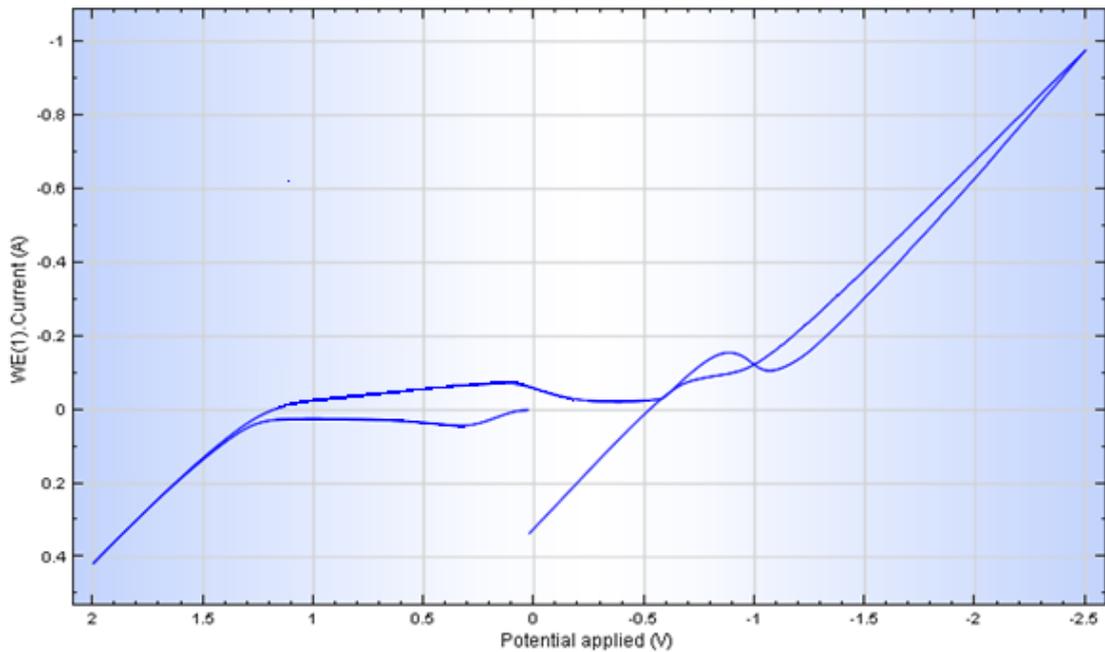


Из полярограммы видно, что на олове водород выделяется более низким перенапряжением.



$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$; 1) – фон – 100 г/л HCl; 2) – 100 г/л HCl + 10 г/л SnCl₂·2H₂O.

Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые графитового электрода в растворе соляной кислоты в присутствии ионов олова (II)



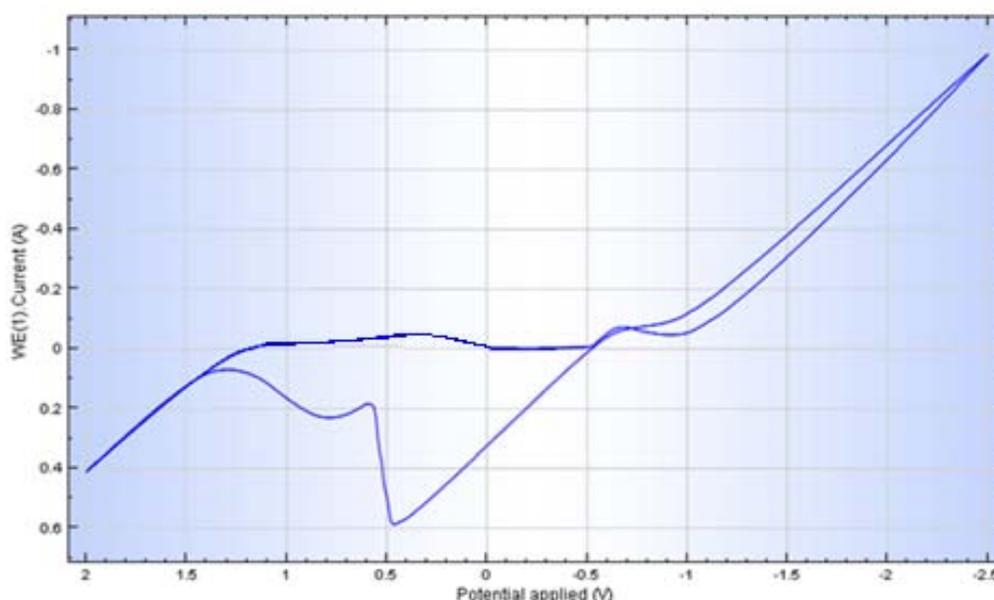
$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$; фон – 100 г/л HCl + 10 г/л SnCl₂·2H₂O + 10 г/л SnCl₄.

Рисунок 4 – Анодно-катодная циклическая потенциодинамическая поляризационная кривая графитового электрода в растворе хлоридов олова

Циклические потенциодинамические поляризационные кривые графитового электрода, полученные в присутствии в электролите 10 г/л хлорида олова (II) и 10 г/л хлорида олова (IV) в растворе 100 г/л соляной кислоты показывают (рисунок 4), что при поляризации графитового электрода в положительную сторону наблюдается максимум тока окисления Sn⁺² в Sn⁺⁴ в области

потенциалов «плюс» 300 мВ, а ток выделения хлора - при потенциале «плюс» 1400 мВ. При смещении потенциала в обратном катодном направлении наблюдаются две волны соответствующие восстановлению олова (IV) в олово (II) в области потенциалов «плюс» 200 мВ и - олова (II) в металлическое олово в области потенциалов «минус» 500 мВ, далее происходит выделение водорода на графитовом электроде. При обратном смещении потенциала в анодном направлении также наблюдается волна окисления металлического олова в двухвалентное олово согласно реакции 3 (рисунок 4).

На полярограмме (рисунок 5), отражающей поляризацию графитового электрода в катодно-анодном направлении в присутствии в электролите 10 г/л хлорида олова (II) и 10 г/л хлорида олова (IV) в растворе 100 г/л соляной кислоты также наблюдаем волну восстановления двухвалентного олова в металлическое олово, затем происходит выделение водорода. При смещении потенциала электрода в анодном направлении наблюдается два последовательных тока окисления металлического олова до двухвалентного состояния и двухвалентного олова до четырехвалентного олова, затем происходит выделение хлора. В обратном катодном направлении наблюдается волна восстановления Sn^{4+} в Sn^{2+} .



$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$; фон – 100 г/л HCl + 10 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 10 г/л SnCl_4 .

Рисунок 5 – Катодно-анодная циклическая потенциодинамическая поляризационная кривая графитового электрода в хлоридных растворах олова

Таким образом, нами исследованы процессы окисления и восстановления в системе « $\text{Sn}^{+2}-\text{Sn}^{+4}$ », в солянокислых растворах на графитовом электроде методом снятия потенциодинамических циклических поляризационных кривых и показано, что равновесие $\text{Sn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+4}$ является обратимой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Башов А.Б., Башова А.К. Электрохимическое преобразование тепловой энергии в электрическую // Энергетика и топливные ресурсы Казахстана. – 2012. – № 11. – С. 17-19.
- [2] Башов А.Б., Башова С.А., Башова А.К. Преобразование тепловой энергии в электрическую / Патент РК № 24446. Бюл. № 8, 2011.
- [3] Башов А.Б., Егеубаева С.С., Башова А.К. Электрохимическое преобразование тепловой энергии в электрическую // Доклады НАН РК. – 2013. – №3. – С. 28-34.
- [4] Yegeubayeva S.S., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. Electrochemical transformation of thermal energy of the Sun and Geothermal Waters to the electric energy alternating current // Int. J. Chem. Sci. – 2014. – 12(2). – P. 456-462.
- [5] Сонгина О.А. Амперометрическое титрование. – М.: Химия, 1967. – 388 с.
- [6] Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 251 с.

REFERENCES

- [1] Baeshov A.B., Baeshova A.K. Jelektrohimicheskoe preobrazovanie teplovoj jenerгии v jelektricheskiju. Jenergetika i toplivnye resursy Kazahstana. 2012. № 11. S. 17-19.
[2] Baeshov A.B., Baeshova S.A., Baeshova A.K. Preobrazovanie teplovoj jenerгии v jelektricheskiju. Patent RK № 24446. Bjul. № 8, 2011.
[3] Baeshov A.B., Egeubaeva S.S., Baeshova A.K. Jelektrohimicheskoe preobrazovanie teplovoj jenerгии v jelektricheskiju. Doklady NAN RK. 2013. №3. S. 28-34.
[4] Yegeubayeva S.S., Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. Electrochemical transformation of thermal energy of the Sun and Geothermal Waters to the electric energy alternating current. Int. J. Chem. Sci. 2014. 12(2). R. 456-462.
[5] Songina O.A. Amperometricheskoe titrovanie. M.: Himija, 1967. 388 s.
[6] Spivakovskij V.B. Analiticheskaja himija olova. M.: Nauka, 1975. 251 s.

**ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ
ХЛОРИДТЫ ҚҰРАМЫНДА ҚАЛАЙЫ БАР ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ
RED-OX РЕАКЦИЯЛАРЫН ЗЕРТТЕУ**

А. Б. Баешов¹, С. С. Егеубаева², А. К. Баешова³, А. А. Адайбекова¹, М. Ж. Жұрынов¹

- ¹ Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан,
² Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
³ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: потенциал, графит электроды, қалайы хлориды, поляризациялық қисық, тұз қышқылы.

Аннотация. Тұз қышқылы ерітіндісінде «Sn⁺²-Sn⁺⁴» тотығу-тотықсыздану жүйесі катысында графит электродында электрохимиялық реакциялар потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы зерттелді. Тұз қышқылы ерітіндісінде графит электродының циклді поляризациялық қисығынан «Sn⁺²+ 2e ↔ Sn⁺⁴» қалайы иондарының қайтымды тотығу-тотықсыздану процесінің жүруін байқауға болады.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 142 – 148

**ACTION OF POLYHE XAMETHYLENEGUANIDINE HYDROCHLORIDE
AND ITS COMPLEX WITH CETYLPYRIDINIUM BROMIDE
TO PLANT PATHOGENS XANTHOMONAS CAMPESTRE
AND CLAVIBACTER MICHIGANSIS**

**N. Bekturganova¹, O. Yessimova², K. Musabekov²,
M. Kerimkulova², G. Isenova³, S. Kumargalieva²**

¹Department of Applied Chemistry of Kazakh National Technical University after
K. Satpaev, Almaty, Kazakhstan,

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

³Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine, Kazakhstan.

E-mail: bektur_n@mail.ru; esimova_61@mail.ru

Key words: polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (metacide), surface tension, foaming, adsorbtion, complex.

Abstract. An integrated approach to solving the problem always has a better chance of getting a positive result. In particular, the investigations of colloid-chemical properties (foaming capacity, surface tension) of chemical

substances used in agriculture as a fungicide and bactericide substances is of great importance. In the present work examined foaming capacity, surface tension polyhexamethyleneguanidine hydrochloride PHMG (metacide), cetylpyridinium bromide and complex metacide/cetrimonium bromide. Found that compared with the individual components complex PHMG/ cetylpyridinium bromide displays a significant decrease of surface tension and good foaming capability. These data allowed the use as antibacterial agents in the preparations (in vitro) for crops. Analysis of the results showed bactericidal activity of the complex PHMG/ cetylpyridinium bromide on the plant pathogens *Xanthomonas campestre* and *Clavibacter michigansis* effectiveness of individual agents. Reduction of being infected plants compared with the standard was 0.13 ± 0.05 mm. The results suggest the possibility of using complex polyhexamethyleneguanidine hydrochloride cetrimonium bromide in agriculture as an antibacterial agent.

УДК 544.77+632.9

ДЕЙСТВИЕ МЕТАЦИДА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОМ НА ВОЗБУДИТЕЛЕЙ БОЛЕЗНЕЙ РАСТЕНИЙ *XANTHOMONAS CAMPESTRE* И *CLAVIBACTER MICHIGANSIS*

Н. Е. Бектурганова¹, О. А. Есимова², К. Б. Мусабеков²,
М. Ж. Керимкулова², Г. Д. Исенова³, С. Ш. Кумаргалиева²

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

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

³ ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений», Алматы, Казахстан

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид), поверхностное натяжение, пенообразователь, адсорбция, комплекс.

Аннотация. В представленной работе изучены пенообразующая способность, поверхностное натяжение полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (метацид) (МЦ), цетилпиридиний бромида (ЦПБ) и комплекса МЦ/ЦПБ. Установлено, что по сравнению с отдельными компонентами комплекс МЦ/ЦПБ проявляет значительное снижение поверхностного натяжения и хорошую пенообразующую способность. Эти данные позволили применить реагенты в качестве бактерицидных препаратов (в лабораторных условиях) для сельскохозяйственных культур. Анализ полученных результатов показало, бактерицидное действие комплекса МЦ/ЦПБ на возбудителей болезней растений *Xanthomonas campestre* и *Clavibacter michigansis* эффективнее отдельных реагентов. Снижение заражаемости растений по сравнению с эталоном составило 0.13 ± 0.05 мм.

Введение. В настоящее время исследования в области разработки бактерицидных, фунгицидных, пенообразующих свойств ПАВ имеет как практическое, так и теоретическое значение. Теоретическая важность проблемы заключается в разработке пенообразующих веществ на основе поверхностно-активных веществ и комплексов ПАВ/полимер, обладающих высокой дезинфицирующей эффективностью и устойчивостью. Практическая необходимость решения проблемы заключается в разработке новых препаратов против разного рода возбудителей болезней растений, зачастую не хватающих в сельском хозяйстве [1-3].

В связи с этим, целью представленной работы явилось предварительное изучение коллоидно-химических свойств (поверхностное натяжение и способность пенообразования) комплекса на основе метацида и ЦПБ на возбудители сельскохозяйственных растений (яблоко, огурец, картофель, томаты) *Xanthomonas campestris* и *Clavibacter michigansis*.

Объекты и методы исследования

В качестве основного реагента использовали синтетический полиэлектролит – метацид с $M_n=177.5$. Использование метацида в качестве бактерицидного компонента в композиции обусловлена его гуанидиновой группой. Кроме того, благодаря полимерной природе метацид усиливает вязкость между каналами образующихся пен, что придает пене значительный стабилизирующий эффект. Были исследованы концентрации метацида в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Результатами

экспериментов было установлено, что только при концентрациях $1 \cdot 10^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается слабая пенообразующая способность полимера. Поэтому для дальнейших экспериментов использовали эти концентрации полиэлектролита.

Для усиления процесса пенообразования путем смешения ПАВ и МЦ получали композиции ПАВ/МЦ. Мольные соотношения концентрации компонентов комплекса составили $n = 1 \cdot 10^{-5} \div 10^{-1}$ ($n = C_{\text{ПАВ}}/C_{\text{МЦ}}$). В качестве ПАВ использовали катионное поверхностно-активное вещество (ЦПБ) с $M_r = 396$.

Определение антибактериальной активности проводили методом диффузии в мясопептонный агар (МПА). Поверхность агара засеивали сплошным газоном определенного тест - организма. В качестве тест - культуры были выбраны: бактерии двух видов. *Xanthomonas campestris* - грам-отрицательные бактерий, аэробные, палочкообразные с длиной 1.0-1.5 и шириной 0.6-0.7 мкм. *Clavibacter michiganensis* – грамположительные, аэробные. Возбудитель рака клетки растений. Длина палочек может составлять 0.6-0.8 или 0.7-1.0 мкм. Колонии бактерии круговые. При заражении вначале бесцветны, далее проявляются в светло-желтых оттенках, далее кремового и желтого оттенков [4].

Обсуждение результатов

I. Изучение пенообразующей способности и поверхностного натяжения водных растворов регентов. Пена с точки зрения термодинамики неустойчивая система [5]. Хорошо известно, что стабильность пенообразующих композиций осуществляется за счет образования липкой, сохраняющей стабильность пены адсорбционного слоя полиэлектролита [6, 7]. В связи с этим стабильность пены можно охарактеризовать течением жидкости в каналах пены. В представленной работе изучена кинетика синерезиса пен, полученных из водных растворов ЦПБ и МЦ (рисунок 1).

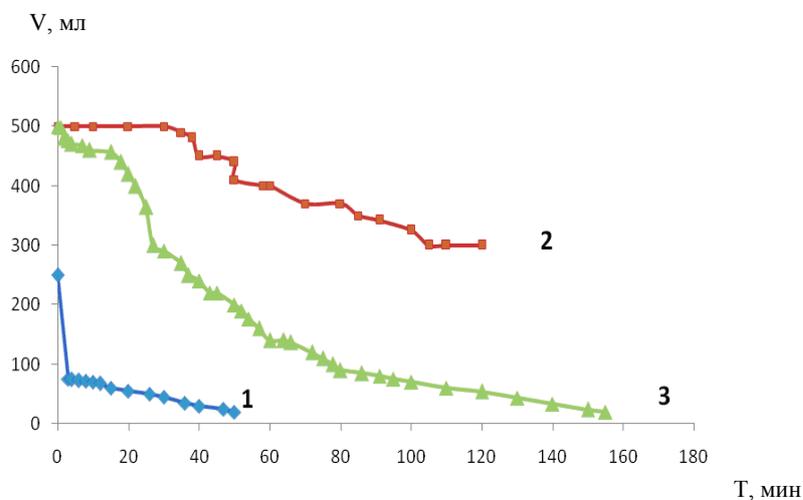


Рисунок 1 – Кинетические кривые синерезиса пен, полученных из водных растворов: 1 – МЦ; 2 – ЦПБ; 3 – МЦ/ЦПБ. $C_{\text{ПАВ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Анализ кривых рисунка 1 показывает, что комплекс МЦ/ЦПБ более пенообразующий и стабильный по сравнению с отдельными компонентами. Вероятно, это связано природой метацида, способного удерживать жидкость в каналах пены. В то время как пены, образованные ПАВом получаются более сухие. Стабильность пен, образованных комплексом МЦ/ЦПБ можно также объяснить образованием гидрофобных связей между реагентами, которое приводит к формированию поверхностно-активных ассоциатов.

Для применения композиционных ПАВ в сельском хозяйстве необходимо исследование свойств каждого компонента в отдельности и в самой композиции на межфазных границах. В связи с этим было изучено поверхностное натяжение МЦ, ЦПБ и комплекса МЦ/ЦПБ. На рисунке 2 представлены результаты исследования изотерм поверхностного натяжения МЦ, ЦПБ и композиции МЦ/ЦПБ.

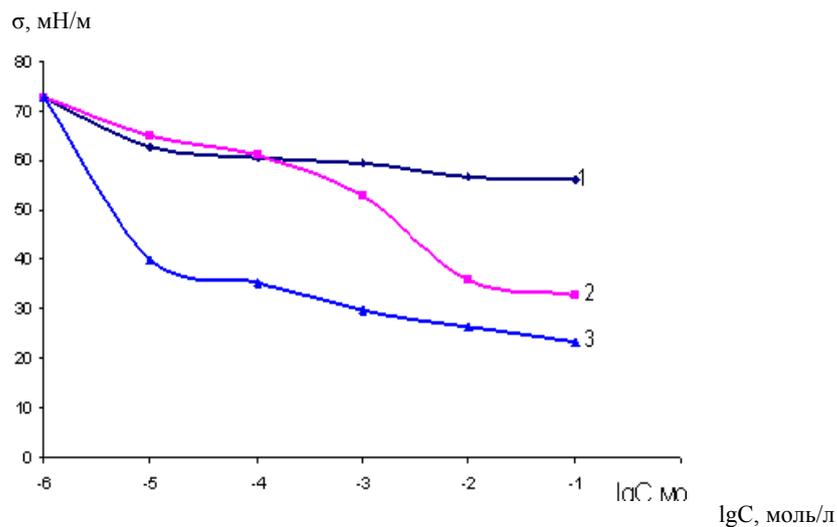


Рисунок 2 – Изотермы поверхностного натяжения:
1 – метацид (моль/л); 2 – ЦПБ; 3 – МЦ/ЦПБ

Из рисунка 2 видно, что наибольшее понижение поверхностного натяжения наблюдается у композиции МЦ/ЦПБ. Это позволяет говорить о преимуществе пенообразования у комплекса МЦ/ЦПБ. Такое поведение системы вероятно объясняется тем, что поверхностно-активное вещество адсорбируясь своими гидрофобными цепями на полиэлектролите, образует мицеллярный агрегат. Это в свою очередь, приводит снижению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [8].

В ходе исследования представляло интерес также выявление возможности пролонгирования действия поликомплекса. С этой целью семена пшеницы выдерживались в течение 40 минут в 0,1%-ном растворе поликомплекса, после чего хранились в обычных условиях. После хранения сравнивали энергию прорастания опытных и не обработанных (контроль) семян. Как видно, из данных рисунка, энергия прорастания значительно выше у обработанных поликомплексом семян по сравнению с контрольным вариантом.

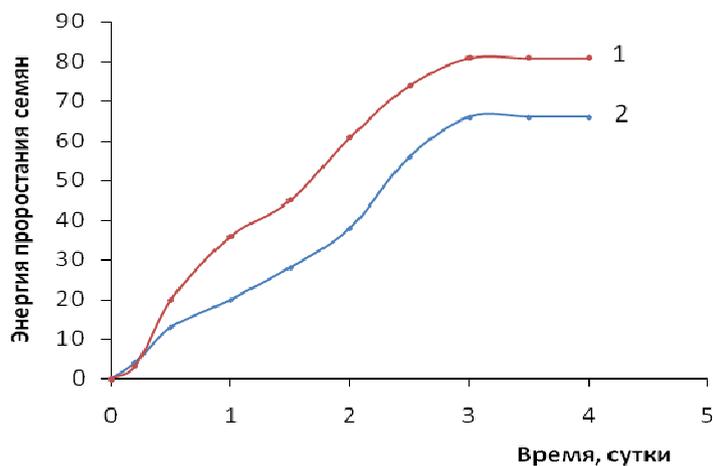


Рисунок 3 – Пролонгирующее действие метацида на прорастание семян пшеницы:
1 – метацид; 2 – контрольная проба

II. Изучение бактерицидных свойств композиции. Поскольку конечной целью работы было изучение получения бактерицидных препаратов для обеззараживания сельскохозяйственных культур возникла необходимость изучения бактерицидного действия МЦ, ЦПБ и комплекса МЦ/ЦПБ. Оптимально благоприятная температура для распространения инфекций растений является 25–30 °С при относительной влажности воздуха более 90%. Кроме того, большой объем осадков в период вегетации усиливает эффект заражения. Такие условия благоприятны и для

возбудителя болезней сельскохозяйственных культур *Xanthomonas campestris* и *Clavibacter michiganensis*.

Оба возбудителя неприемлемы для получения здорового, качественного сельскохозяйственного продукта. В связи с этим было изучено бактерицидное действие исследованных МЦ, ЦПБ и их композиций на семена огурцов, яблок, томатов, картофеля. Результаты исследований представлены на таблицах 1–3.

Таблица 1 – Влияние реагентов на возбудитель болезней растений *Xanthomonas campestris*

Образец	Анализ пробы, воспроизведение, мм			Среднее значение	Стандартные отклонения	Эффективность препаратов против <i>Xanthomonas campestris</i>
	I-повторение	II-повторение	III-повторение			
Контроль	–	–	–			
Ридомил (гранула)	0.3	0.4	0.5	0.35	0.07	0.35±0.07
Метацид (0.1н)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.1	0.6±0.1
ЦПБ (0.1н)	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2±0.1
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/1 объема)	0.5	0.5	0.5	0.4	0.1	0.4±0.1
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/3 объема)	0.2	0.3	0.2	0.23	0.05	0.23±0.05

Таблица 2 – Влияние реагентов на возбудитель болезней растений *Clavibacter michiganensis*

Образец	Анализ пробы, воспроизведение, мм			Среднее значение	Стандартные отклонения	Эффективность препаратов против <i>Clavibacter michiganensis</i>
	I-повторение	II-повторение	III-повторение			
Контроль	–	–	–			
Ридомил (гранула)	0.5	0.4	0.4	0.43	0.05	0.43±0.05
Метацид (0.1н)	0.5	0.5	0.4	0.63	0.11	0.63±0.11
ЦПБ (0.1н)	–	–	–	–	–	–
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/1 объема)	0.3	0.5	0.4	0.4	0.1	0.4±0.1
Метацид (0.1н) / ЦПБ (0.1н) (1/3 объема)	0.5	0.5	0.4	0.46	0.05	0.46±0.05

Таблица 3 – Результаты лабораторных анализов действия препаратов на рост возбудителей растений (средний диаметр зоны роста бактерий 15 мм)

Образец	Норма потери, г/мл, мл/см ²	Зона ослабления роста бактерий мм	
		<i>Xanthomonas campestris</i>	<i>Clavibacter michiganensis</i>
Контроль	–	–	–
Ридомил (гранула)	0.01	0.35±0.07	0.33±0.05
Метацид (0.1н) + ЦПБ (0.1н), (1/1 объема)	0.5	0.4±0.1	0.4±0.1
Метацид (0.1н) + ЦПБ (0.1н), (1/3 объема)	0.5	0.4±0.1	0.46±0.1

Как показывают результаты обработки зараженных *Xanthomonas campestris*, *Clavibacter michiganensis* сельскохозяйственных культур ранее исследованными реагентами комплекс МЦ/ЦПБ дают положительные результаты. Эффективность комплекса по сравнению с эталоном составляет 0.13±0.05 мм.



Фото 1а – Рост бактерий *Xanthomonas campestris* без обработки

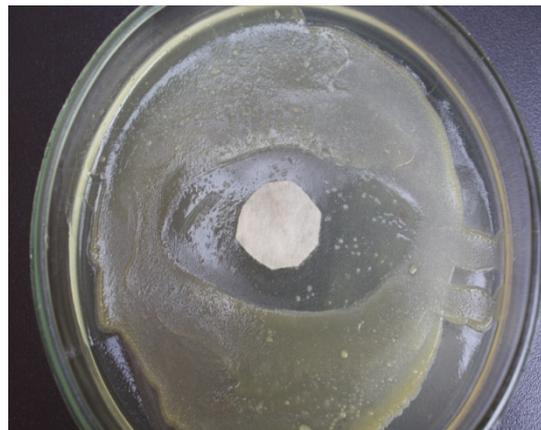


Фото 1б – Действие композиции МС/СРВ на рост бактерий *Xanthomonas campestris* после обработки



Фото 2а – Рост бактерий *Clavibacter michiganensis* без обработки

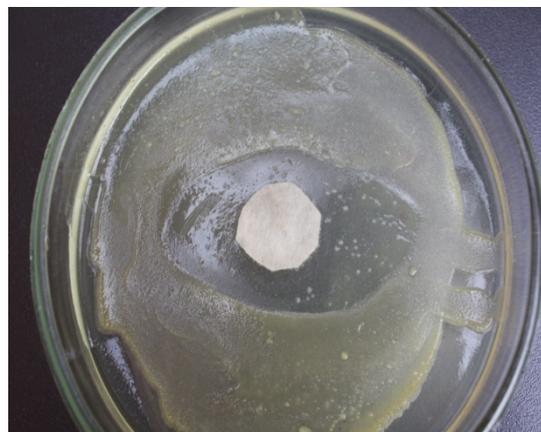


Фото 2б – Действие композиции МС/СРВ на рост *Clavibacter michiganensis*

Таким образом на основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

- пенообразующая способность комплекса МС/СРВ больше способности МС и СРВ. Такое поведение системы вероятно объясняется природой метацида, способного удерживать жидкость в каналах пены. А также формированием поверхностно-активных ассоциатов за счет гидрофобных связей комплекса;

- комплекс МС/СРВ понижает поверхностное натяжение до 22 мН/м, тогда как МС до 59 мН/м, СРВ до 36 мН/м соответственно;

- действие комплекса МС/СРВ при $C=0.1n$ (для обоих реагентов) при 1/1 и 1/3 объема показало снижение заражаемости на $0,13 \pm 0,05$ мм по сравнению с этанолом.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Серикова Л.В. Влияние гуминовых кислот на активность пероксидазы // Химический журнал Казахстана. – 2009. – №1. – С. 10-12.

[2] Патент №2400039. Способ стимуляции роста и развития масляных культур. Оpubл. 20.01.2010.

[3] Патент РФ №2329647. Стимулятор роста и развития овощных культур и способ стимуляции роста и развития овощных культур. Оpubл. 27.07.2008.

[4] Комарова Г.Н., Сорокина А.В. Влияние регулятора роста и развития растений гуминовой природы Гумостим на овес // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – №5. – С. 27-29.

[5] Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Н. С. Егорова. – М.: Изд-во Московского университета, 1983. – 215 с.

[6] Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Изд-во «Лань», 2010. – 416 с.

[7] Кругляков П.М., Ровин Ю.Г., Дерягин Б.В., Пена и пенные пленки. – Химия, 1990. – 432 с.

[8] Мусабеков Қ.Б., Оспанова Ж.Б., Мұхамедиева Ә.С., Айдарова С.Б., Ахметова Ш.С., Кусаинова Ж.Ж. Бактерицидтік және жансыздандырғыш қасиеттері бар композициялық көбіктер // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2007. – №1(45).

[9] Ezerova D., Kolatarov T., Esipova N.E., Yankov R., Zorin Z.M. Foam and wetting films from aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions electrostatic stability // Coll. J. – 2001. – Vol. 63, №1. – P. 50-56.

REFERENCES

[1] Serikova L. Influence of humic acid on the activity of peroxidase. Chemical Journal of Kazakhstan, 2009, №1, p. 10-12.

[2] Patent №2400039. A method of promoting the growth and development of oilseeds. Publ. 20.01.2010.

[3] RF patent №2329647. Stimulator growth and development of vegetable crops and a method for stimulating the growth and development of vegetable crops. Publ. 27.07.2008.

[4] Komarova G.N., Sorokin A.V. Influence of control plant growth and development humic nature Gumostim on oats. Advances in science and technology agriculture, 2012, №5, p. 27-29.

[5] Guide to practical training in microbiology. Under ed. N. S. Egorov. M.: Publishing House of the Moscow University, 1983, 215 p.

[6] Fridrihsberg D.A. Colloid chemistry course. Publishing house "Lan", 2010, 416 p.

[7] Kruglyakov P.M., Raven Y.G., Deriagin B.V. Foam and foam film. Chemistry, 1990, 432 p.

[8] Musabekov K.B., Ospanova J.B., Muhamadiev A.S., Aidarova S.B., Akhmetov S.S., Kusainova Zh. Zh. Composite foam with antibacterial and analgesic properties. Almaty Herald treasury. Chemical series, 2007, №1 (45), p. 1214-128.

[9] Ezerova D., Kolatarov T., Esipova N.E., Yankov R., Zorin Z.M. Foam and wetting films from aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions electrostatic stability. Coll. J., 2001, Vol. 63, №1. P. 50-56.

МЕТАЦИД ЖӘНЕ ОНЫҢ ЦЕТИЛПИРИДИЙ БРОМИДІМЕН КОМПЛЕКСІНІҢ ӨСІМДІК АУРУЛАРЫН ҚОЗДЫРҒАШТАРЫНА *XANTHOMONAS CAMPESTRE* AND *CLAVIBACTER MICHIGANSIS* ӘСЕРІ

Н. Е. Бектұрғанова¹, О. А. Есимова², К. Б. Мұсабеков²,
М. Ж. Керімқұлова², Г. Д. Исенова³, С. Ш. Құмарғалиева²

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

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

³«Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми-зерттеу институты» ЖШС, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: полигексаметиленгуанидин гидрохлориді (метацид), беттік керілу, көбіктүзгіш, адсорбция, комплекс.

Аннотация. Ұсынылған жұмыста метацидтің (МЦ), цетиридииний бромидының (ЦПБ) және МЦ/ЦПБ комплексінің беттік керілуі, көбіктүзу қабілеті зерттелген. МЦ/ЦПБ-ның беттік керілуі белгілі дәрежеде төмендеп, көбіктүзу мүмкіндігі артады. Бұл мәліметтер ауылшаруашылық дақылдарына бактерицидті препарат ретінде қолдануға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Алынған сараптамалардың нәтижесі МЦ/ЦПБ комплексінің *Xanthomonas campestris* және *Clavibacter michiganensis* өсімдіктерінің қоздырғыштарына тиімді. Өсімдіктердің эталонмен салыстырғандағы зақымдануының мөлшері 0.13 ± 0.05 мм.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 149 – 154

LIQUID PRODUCTS HYDROPROCESSING TAR

Zh. K. Kairbekov, N. T. Smagulova, A. Esengeldieva

Al-Farabi University, Almaty, Kazakhstan,
Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan
E-mail: nazym2011@inbox.ru**Key words:** coke tar, motor fuel, suspended catalyst, slate, gasoline fraction.

Abstract. The ways of processing the primary catalytic coke the resin obtained from Shubarkol coal for production produce liquid products. It was shown the possibility of liquid product from the resin at 400 °C in the presence of a catalytic active substance $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In have been found that at 400 °C the yield of liquid was 65.2 wt. %, and the yield of gasoline fractions made 14.7 wt. %.

It was shown that in the composition of the obtained gasoline fraction in the presence of 0,05 wt.% of the catalyst active phase the aromatics content has increased from 17,2 wt.% to 37,6 wt.%, and the isoparaffins from 10,14 to 31,3 wt. %. These changes contributed to the increase octane number of gasoline fractions motor method to 83, according to the research method to 93. It was found that the optimum content of the catalyst $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for production of liquid fuels from coking resin made 0,05 wt.% and the optimum temperature was 400 °C.

At first the primary resin obtained by semi-coking coal Shubarkol field was studied systematically, their physical and chemical properties and the group hydrocarbon composition were defined, the possibility of liquid fuels production was demonstrated.

УДК 662.74:552

КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДЫ ГИДРОӨНДЕУ

Ж. К. Қайрбеков, Н. Т. Смағұлова, А. Есенгелдиева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: коксохимиялық шайыр, мотор отындары, суспензияланған катализатор, сланец, бензин фракциясы.

Аннотация. Шұбаркөл көмірінен алынған біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық өнімдер алу бағытында оны катализдік өңдеу жолы ұсынылды. 400°C температурада $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катализдік активті қоспа қатысында шайырдан сұйық өнімдерді алу бағыты көрсетілді. Процесс барысында 400°C температурада сұйық өнімдердің шығымы 65,2 мас. %, оның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % құрайды. 0,05 мас. % катализдік активті қоспа қатысында алынған бензин фракциясының құрамындағы ароматты көмірсутектер 17,2 мас.% -дан 37,6 мас.% -ға, ал изопарафин 10,14 мас.%-дан 32,3 мас.%-ға артқан. Бұл өзгерістер, өз кезегінде бензиннің октан санын мотор әдісі бойынша 83-ке, зерттеу әдісі бойынша 93-ке дейін арттырды. Біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуға оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ және температура 400°C болатындығы анықталды.

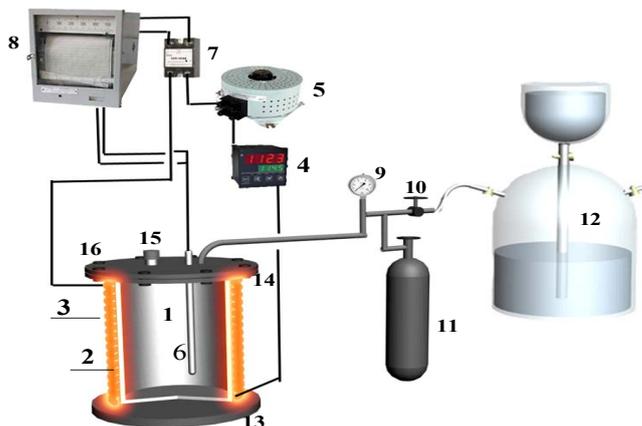
Алғаш рет Шұбаркөл кен орнының тас көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырды жүйелі түрде зерттеп, олардың физика-химиялық көрсеткіштері, жеке көмірсутектік құрамы анықталып, одан сұйық отын алуға болатындығы көрсетілді.

Кіріспе. Гидрогенизация процесі барысында көмірлі заттардың радикалды фрагменттерін сутекпен тұрақтандыру арқылы төмен молекулалы сұйық өнімдер алу катализатордың эффективтілігіне тәуелді. Сондықтан мұнайға баламалы шикізаттарды катализдік гидрогендеу процесіне активті катализатор таңдау маңызды болып табылады. Сұйық фазалы гидрогендеу

процесін қарқындатуда гетерогенді катализаторлар қолданылады. Атап айтқанда, молибден құрамды катализаторлар көмірді сұйылту процесін төмен қысымда және аз катализатор шығымында жүргізуге мүмкіндік береді. Бұл катализаторларды қолданудағы ерекшелік, олардың процесс соңында қайта регенерациялануында. Катализатордың регенерациялануы нәтижесінде процеске жіберілетін катализатор мөлшері үнемделеді. Осы бағытта, молибден құрамды катализаторлар қатысында шайырды гидрогендеуде төмен температурада реакциялық қабілетті қосылыстарды активті тұрақтандыру арқылы сұйық отындар алуда Ресей ғалымдарының жұмыстары қарқынды жүргізілуде [1, 2].

Эксперименттік бөлім

Коксохимиялық шайырды гидрогендену қондырғысы 1-суретте берілген. Қондырғының негізгі бөлігі – көлемі $0,25 \text{ дм}^3$ таттанбайтын болаттан жасалған «үйрек» металл реакторы (1). Реакторды қыздыру ауыспалы тоқты қыздырғыш (3) арқылы жүзеге асырылды. Тоқ күші амперметр (4) және трансформатор (5) арқылы реттелді. Реактордың ішіндегі температура хромель-копель термодарасы (6) және КСП-4 қондырғымен бақыланды. КСП-4 шкаласы су қайнау температурасы (73), қалайы (41), қорғасын (154) және мырыш (200) балқу температуралары арқылы калибрленді. Гидрогендеу процесінде қысым тудыру үшін балондағы техникалық аргон (немесе сутек) қолданылды. Жүйедегі қысымның ауытқуы манометр (9) арқылы бақыланды.



1-сурет – Коксохимиялық шайырды гидрогендеуге арналған жоғары қысымдағы қондырғы:
1 - реактор; 2 - салма-стакан; 3 - қыздырғыш; 4 - амперметр; 5 - кернеу регуляторы; 6 - термодара (хромель - копель);
7 - реле; 8 - КСП-4; 9 - манометр; 10 - жұқа реттеу вентилі; 11 - инертті газ немесе сутек бар балон; 12 - газометр;
13 - араластырғыш қондырғы; 14 - тығыздатқыш қондырғы; 15 - бекіткіш; 16 - тығыздатқыш болттар

Алдын ала шайыр, катализатор және пастатүзгіш тоттанбайтын болаттан жасалынған стаканға салынып, реакторға орналастырылды, үш рет аргонмен өңделді, $0,4-0,5 \text{ МПа}$ қысым жасалынып, герметикалығы тексерілді, содан соң қыздырғыш қондырғы мен КСП-4 қосылды. 150°C жеткенде, режимге өткенге дейін араластырғыш қондырғыны іске қосады. Манометр арқылы температура артуы, сұйылту нәтижесіндегі ұшқыш қосылыстар мен газдар әсерінен қысымның артуы бақыланды. Тәжірибеден кейін реактордың қыздыруын өшіріп, $30-32$ дейін суытылды. Қысым айырымы арқылы ($P-P_{\text{баст}}$) пайда болған газ мөлшері анықталды. Газ жұқа реттеу вентилі арқылы қаныққан тұз ерітіндісі толтырылған калибрленген газометрге жиналды. Ары қарай, гидрогенizat $0-320^\circ\text{C}$ температура аралығында фракциялар бойынша айдалады. Ал, қалған қатты, кеуекті қалдық реактордың ішінен алынып, таразыда өлшенді.

Зерттеу нәтижелері

Аталалған жұмыстар негізінде Қарағанды облысындағы «Сарыарқа Спецкокс» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде өңделетін Шұбаркөл кен орнының көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырданмотор отындарын алу мақсатында зертханалық қондырғыда $5,0 \text{ МПа}$ сутек

қысымында, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ каталитикалық активті қоспа қатысында шайырды гидрогендеу процесі жүргізілді. Коксохимиялық шайырды гидрогендеудің оптималды жағдайларын анықтау мақсатында процеске температураның және катализатор массасының әсері зерттелінді. Коксохимиялық шайырды супензириленген катализаторлар және сутек доноры қатысында гидрогендеу нәтижелері 1-кестеде берілген. Сутекті тасымалдағыш донор ретінде қайнау температурасы $>320^\circ\text{C}$ құмкөл мұнайының дистилляттық фракциясы қолданылды.

1-кесте – Сұйық өнімдер шығымына катализатордың пайыздық мөлшерінің әсері

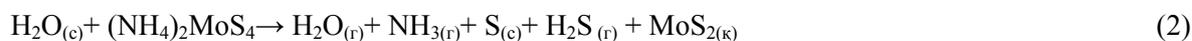
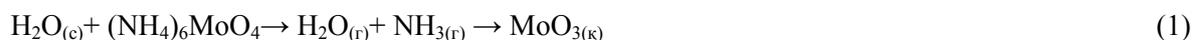
Катализатор	Температура, °C	Сұйық өнімдер шығымы, мас. %			Σ С.ө.	Газ шығымы, мас. %	Қалдық, мас. %	Шығын, мас. %
		180°C дейін	180 – 250°C	250 – 320°C				
Катализаторсыз	400	7,80	15,3	24,0	47,1	7,25	27,0	17,5
0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	4,25	6,45	23,3	34,0	4,00	44,2	15,8
	400	14,7	18,7	31,7	65,2	10,8	17,5	6,00
	450	10,3	7,60	13,7	31,6	27,0	27,3	13,0
0,1 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	3,90	5,81	22,32	32,03	4,20	46,68	15,89
	400	10,6	22,0	29,0	60,1	4,60	11,2	23,4
	450	6,29	7,13	11,6	25,0	26,0	33,0	16,0

Кестеден көрінгендей, 400°C температурада катализатор қатысынсыз алынған сұйық өнімдер шығымын 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ қатысында алынған сұйық өнімдер шығымымен салыстырғанда 47,1 мас. %-дан 65,2 мас. % -ға артқан. Катализатор мөлшерін 0,05 мас. %-дан 0,1 мас. % -ға арттырған сайын 400°C температурада жалпы сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. %-дан 60,10 мас. % -ға, ал 450°C температурада 31,60 мас. %-дан 25,02 мас. % -ға төмендеген. Сұйық өнімдер шығымының процесс температурасын арттырған сайын төмендеуін газтәрізді өнімдердің түзілуін арттыратын крекинг процесінің терең жүруімен түсіндіруге болады.

Сонымен, эксперименттік талдау нәтижелері бойынша біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуда оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ және температура 400°C болатындығы анықталды.

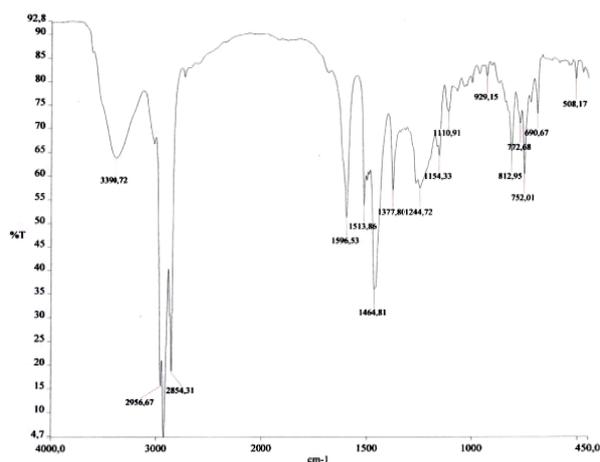
Никельдің, кобальттың және темірдің сульфидтері көмірді гидрогендеуде және көмірдің, мұнайдың ауыр фракцияларын гидрокрекингтеуде кеңінен қолданылады. Біздің жағдайда шикізатты тәжірибе температурасына дейін қыздырғанда қатты бөлшектер газ фазасының компоненттерімен (сутек және күкіртсутек) әрекеттесіп, нәтижесінде катализдік активті фаза молибден сульфиді түзіледі.

Процесс жағдайында жүретін реакциялар:

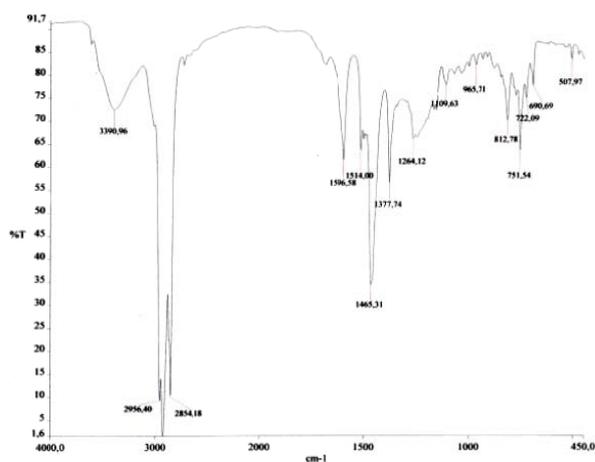


Катализдік гидрогендеу технологиясындағы кемшіліктердің бірі мұнай өңдеу өндірістерінде құны қымбат катализаторларды қолдану болып табылады. Сондықтан мұнай және мұнай өнімдерін, көмірді өңдеу процестерінде қолданылатын дәстүрлі гетерогендік катализаторлардың орынына псевдогомогенді катализаторларды пайдалану көмірсутектік шикізатты мотор отындарына және химиялық өнімдерге өңдеу технологиясының эффективтілігін арттырады [3, 4].

Инфрақызыл спектрлік анализ нәтижелерінің көмегімен процесс барысында алынған бензин фракциясының химиялық құрамы зерттелінді. Коксохимиялық шайырдан тікелей айдалған бензинфракциясының және катализатор қасытысында алынған бензин фракциясының инфрақызыл спектрлері 1-суретте көрсетілген.



1-сурет – Катализатор қатысынсыз алынған 180°C-қа дейінгі фракцияның ИҚ-спектрі



2-сурет – Мо құрамды катализаторы қатысында алынған 180°C -қа дейінгі фракцияның ИҚ-спектрі

2-сурет – Бензин фракциясының ИҚ-спектрлері

Біріншілік шайырдан катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясының құрамында 1034,3 және 113,0 cm^{-1} аймағында (COC) жай эфирлердің, 1230-1160 cm^{-1} аймағында ароматты альдегидтердің, жұтылу жолағы көрінсе, катализатор қатысында алынған бензин фракциясының ерекшелігі ароматты көмірсутектердің ішінен 1464,81 cm^{-1} аймағында ассимметриялы деформациялық тербелістері тән алкилбензол туындыларының, 1377,4 cm^{-1} аймағында симметриялы деформациялық ауытқулар тән $-\text{CH}_2$ метилденген бензол туындыларының, сонымен қатар 1596,53 cm^{-1} , 1513,86 cm^{-1} аймақтарында $-\text{CH}$ ароматты топтардың интенсивті жұтылу жолақтары байқалады. Сондай-ақ 812,95 cm^{-1} аймағында деформациялық тербелістері тән 1,2,4 үш орын алмастырған бензол туындыларының, 772,0 cm^{-1} , 752,01 cm^{-1} аймақтарында 1,3 екі орын алмасқан бензол туындыларының интенсивтілігі орташа жұтылу жолақтары анықталды.

Сонымен біріншілік шайырдан $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамында ароматты көмірсутектердің және оттек құрамды қосылыстардың мөлшері төмендегенімен мотор отынына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды. Сол себептен шайырдан алынған сұйық өнімдерді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды. Сондықтанда шайыр дистилляттары одан әрі химиялық өңдеуді қажет етеді.

Алынған өнімдердің топтық көмірсутектік құрамы туралы мәліметтер катализдік гидрогендеу процесінің жүру бағыты туралы қосымша мағлұматтар береді. Суспензияланған Мо құрамды катализаторында гидрогенделген шайыр дистилляттарының топтық көмірсутектік құрамы және физика-химиялық қасиеттері 2-кестеде берілген.

Кестеде көрсетілгендей, шайыр дистилляттарынан алынған бензин фракциясы көмірсутектердің күрделі қоспасы болып табылады. Катализатор қатысынсыз шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгеріске ұшырамауымен байланысты.

Коксохимиялық шайырды тікелей айдаудан алынған 80-180°C аралығындағы фракциясын 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катализаторында алынған дистиллятпен салыстырғанда бензин фракциясында ароматты көмірсутектер 17,2 мас.%-дан 37,6 мас.%-ға, ал изопарафин 10,14 мас.%-дан 32,3 мас.% - ға артқан, ал нафтен 1,4 мас.%-дан 0,68 мас.% - ға, қанықпаған көмірсутектер 2,3 мас.%-дан 1,42 мас.%-ға төмендеген. Бұл өзгерістерді 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катализаторында гидрокрекинг, изомеризация, циклизация реакцияларының жүруімен түсіндіруге болады. Бұл өзгерістер 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамы үлкен өзгеріске ұшырағандығын көрсетеді. Бұл өзгерістер, өз кезегінде бензиннің октан санының мотор әдісі бойынша 83-ке, зерттеу әдісі бойынша 93-ке дейін артуына әсер етеді.

2-кесте – Шайыр дистилляттарының топтық құрамы және физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Дистилляттық фракциялар		
	80 - 180°C	180 - 250°C	250 - 320°C
Катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясы			
Тығыздық, 20°C, г/см ³	1,01	1,08	1,23
Сыну көрсеткіштері n_d^{20}	1,6558	1,5923	1,6725
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	55,4	16,02	16,42
Изопарафин	10,14	14,65	13,75
Ароматты	17,2	55,40	47,40
Нафтен	1,4	10,85	11,98
Олефиндер	2,3	3,08	1,443
Күкірт мөлшері, %	0,07	0,09	0,11
Иоттық сан $J_2/100$ отын	43,5	42,35	10,47
0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$			
Тығыздық, 20°C, г/см ³	0,90	1,00	1,12
Сыну көрсеткіштері n_d^{20}	1,48	1,43	1,55
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	10,22	20,94	17,82
Изопарафин	32,3	27,23	25,36
Ароматты	37,6	35,5	40,40
Нафтен	0,68	15,25	16,03
Олефиндер	1,42	1,08	0,388
Күкірт мөлшері, %	0,02	0,08	0,03
Иоттық сан $J_2/100$ отын	42,67	36,57	32,51
80 - 180°C фракция			
Октан саны	Катализатор қатысынсыз		Катализатор қатысында
Мотор әдісі бойынша	63		83
Зерттеу әдісі бойынша	67		93

Қорытынды. 400°C температурада және 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ каталитикалық активті қоспа қатысында сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. %. Соның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % құрайды. 0,05 мас. % Алынған бензин фракциясының құрамындағы ароматты көмірсутектер мөлшері 37,6 мас.%, изопарафин мөлшері 32,3 мас.%.

Сонымен, зерттеулер нәтижесі негізінде біріншілік шайырды 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ каталитикалық активті қоспа қатысында гидрогендеу арқылы одансұйық отындарды алу мүмкінділігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – № 3. – С. 23-32.
- [2] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал. – 1973. – № 1. – С. 9-12.
- [3] Мололетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 129 с.
- [4] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Мололетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности. – 2007. – № 2. – С. 30-36.
- [5] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал. – 1973. – № 1. – С. 9-12.

REFERENCES

- [1] Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekell L.A., Shpirt M.Ya. idr. Use of pseudo-homogeneous catalysts for deep processing of oil and coke-chemical raw materials. [Primenenie psevdogomegennykh katalizatorov dlya glubokoi pererabotki neftyanogo i koksokhimicheskogo syrya]. Catalysis in the industry, 2007. N 3. P. 23-32.

- [2] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shprits M.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotkaugleidyapolucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine, 1973. N 1. – P. 9-12.
- [3] Maloletnev A.C., Krichko A.A., Garkusha A.A. Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal. [polucheniya sinteticheskikh gitkogo topliva gidrogenizatsiyglya]. M.: Nedra, 1979. 344 p.; M., 1992. 129 p.
- [4] Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Maloletnev A.C. i dr. Pseudo-homogeneous catalysts, synthesis and features of formation. [Psevdogomogenyye katalizatory, sintez i osobennostiformirovaniya]. Catalysis in the industry. 2007. N 2. P. 30-36.
- [5] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shprits M.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotkaugleidyapolucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine. 1973. N 1. P. 9-12.

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Ж. К. Каирбеков, Н. Т. Смагулова, А. Есенгелдиева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: коксохимическая смола, моторное топливо, суспензированный катализатор, сланец, бензиновая фракция

Аннотация. Предложены пути каталитической переработки первичной коксохимической смолы, полученной из Шубаркольского угля для получения жидких продуктов. Показана, возможность получения жидких продуктов из смолы при температуре 400°C в присутствии каталитического активного вещества $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что при температуре 400°C выход жидких продуктов составляет 65,2 мас. %, а выход бензиновых фракции 14,7 мас. %.

Показано в составе бензиновой фракции полученной в присутствии 0,05 мас.% каталитической активной фазы содержание ароматических углеводородов увеличилось от 17,2 мас.% до 37,6 мас.%, а содержание изопарафинов от 10,14 до 31,3 мас. %. Эти изменения способствовали увеличению октановых чисел бензиновых фракции по моторному методу до 83, по исследовательскому методу до 93. Установлено, что оптимальным содержанием катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для получения жидкого топлива из коксохимической смолы 0,05 масс.% и оптимальной температурой является 400°C.

Впервые систематически исследована первичная смола, полученная путем полукоксования каменного угля Шубаркольского месторождения, определены их физико-химические показатели, групповой углеводородный состав и показана возможность получения жидкого топлива.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 154 – 159

THE PHASE COMPOSITION AND DISPERSION OF COPPER HYDRAZINE REDUCTION PRODUCTS

G. T. Orozmatova¹, A. S. Satyvaldiev²

¹The Republic Of Kyrgyzstan, Osh State University,

²The Republic Of Kyrgyzstan, Kyrgyz State University named after I. Arabaev.

E-mail: gultnura11@list.ru, satyvaldiev1948@mail.ru

Keywords: phase composition, dispersion, nanoparticles, copper, reduction, hydrazine, gelatin, PAA.

Abstract. In work on the basis of literature data analysis concluded that the reduction of the ions Cu_2^+ in the aqueous hydrazine hydrate solution recovered copper mainly to Cu_2O , and the resulting nanoparticles honeys

surfactant significantly oxidized. In the presence of small amounts of cuprous oxide in the composition of our product line indicates the diffraction intensity of small.

The main method of obtaining copper nanoparticles is a chemical recovery from solutions that do not require sophisticated equipment and allows you to control the size and morphology of the particles formed. Therefore the aim of this study is to establish the optimal conditions for the synthesis of nanoparticles of copper ions from aqueous solutions of copper (II) using hydrazine in the presence of a stabilizer.

By the methods of X-ray diffraction analysis and electron microscopy it was revealed that in the process of chemical reduction of copper from ammoniacal and alkalisolutions by hydrazine in the presence of gelatin and PAA copper nanoparticles sized 3-5nm are formed.

УДК 541.182:546.56

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ГИДРАЗИНОМ

Г. Т. Орозматова¹, А. С. Сатывалдиев²

¹Ошский государственный университет, Кыргызская Республика,

²Кыргызский государственный университет им. И. Арабаева, Кыргызская Республика

Ключевые слова: фазовый состав, дисперсность, наночастицы, медь, восстановление, гидразин, желатин, ПАК.

В работе на основе анализа литературных данных сделан вывод о том, что при восстановлении ионов Cu^{2+} в водном растворе гидрат гидразином медь восстанавливается, в основном, до Cu_2O , а полученные наночастицы меди значительно поверхностно окислены. На присутствие незначительного количества оксида одновалентной меди в составе наших продуктов указывает линия небольшой интенсивности на дифрактограммах.

Основным методом получения наночастиц меди является химическое восстановление из растворов, что не требует сложного оборудования и позволяет контролировать размер и морфологию образующихся частиц. Поэтому целью данного исследования является установление оптимальных условий синтеза наночастиц меди из водных растворов ионов меди (II) с помощью гидразингидрата в присутствии стабилизатора.

Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении меди из щелочных и аммиачных растворов гидразином в присутствии желатины и ПАК происходит образование наночастиц меди с размерами 3–5 нм.

Материалы в наноразмерном состоянии обладают специфическими свойствами, которые обусловлены особенностями формирования структуры и наличием большого количества атомов, находящихся на поверхности частиц. Вследствие нескомпенсированности связей атомов, находящихся а приповерхностных слоях наноразмерных частиц, нарушается симметрия распределения сил, действующих на них. Это приводит к увеличению свободной энергии их поверхности и что определяет уникальные физико-химические свойства наночастиц [1]. Особые свойства нанодисперсных порошков металлов, в том числе меди, представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Нанодисперсные медные порошки имеют широкие перспективы применения в качестве катализаторов для таких процессов, как конверсия тяжелых фракций нефти, превращение спиртов в альдегиды, окисление CO , преобразование солнечной энергии, изомеризация хлоролефинов, а также в микроэлектронике, при создании жидко- и газофазных датчиков и сенсоров [2]. Антибактериальные свойства наночастиц меди могут быть использованы для создания препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве [3].

Основным методом получения наночастиц меди является химическое восстановление из растворов, что не требует сложного оборудования и позволяет контролировать размер и морфологию образующихся частиц. Поэтому целью данного исследования является установление оптимальных условий синтеза наночастиц меди из водных растворов ионов меди (II) с помощью гидразингидрата в присутствии стабилизатора.

Методами рентгенофазового анализа и электронной Для получения растворов, содержащих ионов меди, использован гидросульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «ч». Из этой соли был изготовлен раствор, содержащий определенное количество металла в 1 мл раствора. В качестве восстановителя использован гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известно, что редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и более отрицательное значение имеет в щелочной области (-1.15 В при pH = 14) [4]. Поэтому гидразин является активным восстановителем в щелочной среде. При окислении гидразина выделяется газообразный азот, который не загрязняет восстановленный металл:



Восстановление меди гидразином протекает по следующей схеме:



В качестве стабилизатора высокодисперсных частиц меди использованы кислотная желатина марки «фото-А» и полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^4$. Концентрация растворов стабилизаторов составляла 0,4%. Желатина и ПАК используются для предотвращения агрегации и снижение среднего размера наночастиц [5, 6].

Синтез нанопорошков меди проводился в щелочных и аммиачных средах по следующей методике. В раствор, содержащий определенное количество меди, для проведения синтеза в щелочной среде, добавлялся насыщенный раствор NaOH до pH = 11. Для получения нанопорошка меди в аммиачной среде в раствор меди добавляется 10% раствор аммиака до образования аммиачного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, что подтверждает интенсивно синий цвет раствора. В полученные растворы добавляется такое количество 0,4%-раствора стабилизатора, чтобы в конечном растворе концентрация стабилизатора была 0,2%. Полученная смесь нагревается в водяной бане до 60°C и в этот раствор добавляется 30% раствор гидратгидразина. Реакция заканчивается, когда перестает выделяться газ. Осадок отделяется на центрифуге и промывается водой до нейтральной реакции, затем спиртом и высушивается при $50\text{-}60^\circ\text{C}$.

Определение фазового состава продуктов восстановления меди проводился методом дериватографического анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированной наноразмерной меди использован метод электронной микроскопии. Микрофотографии высокодисперсных частиц меди снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOELJSM-7600F и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2000FX.

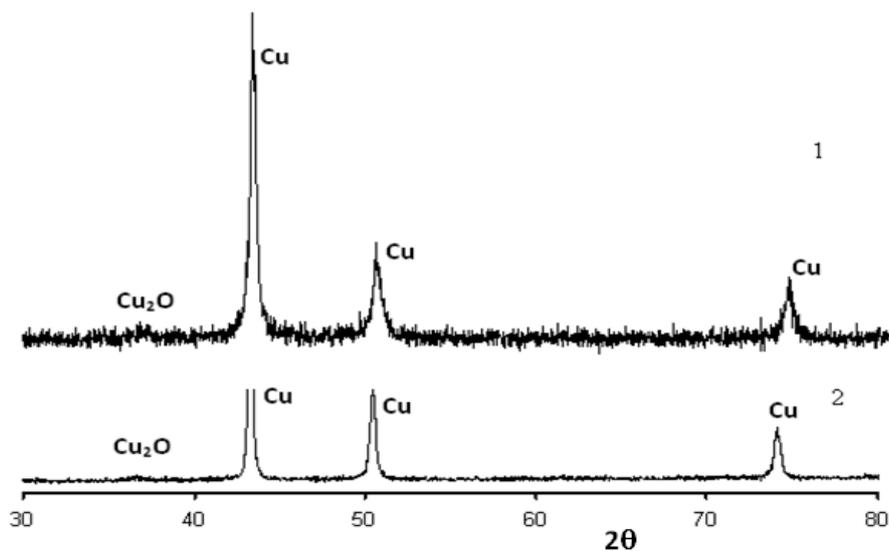


Рисунок 1 – Дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии желатины в щелочной (1) и аммиачной (2) средах

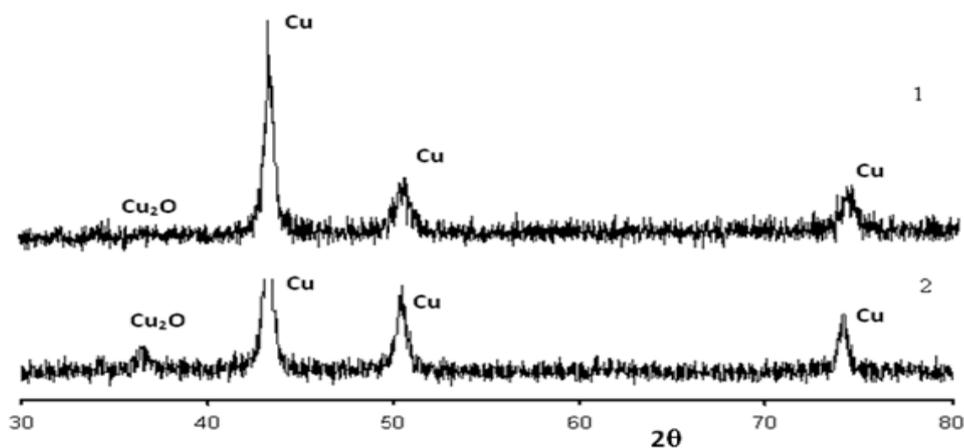
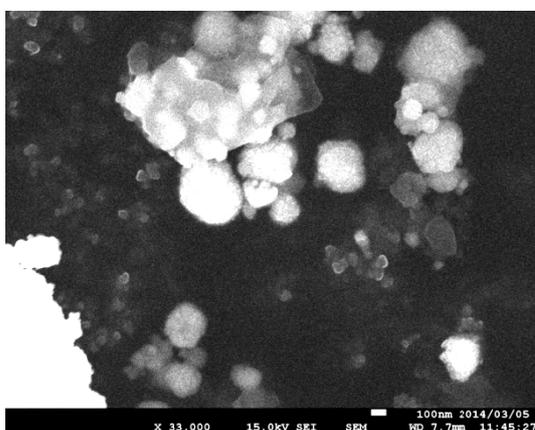
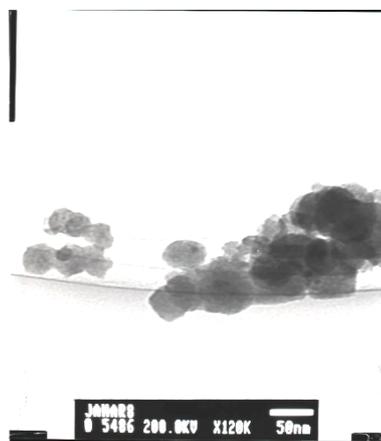


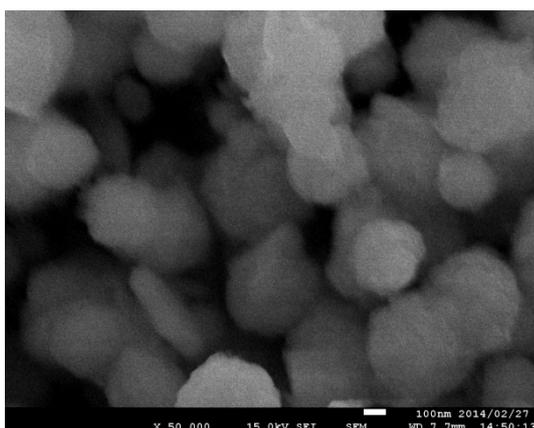
Рисунок 2 – Дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии ПАК в щелочной (1) и аммиачной (2) средах



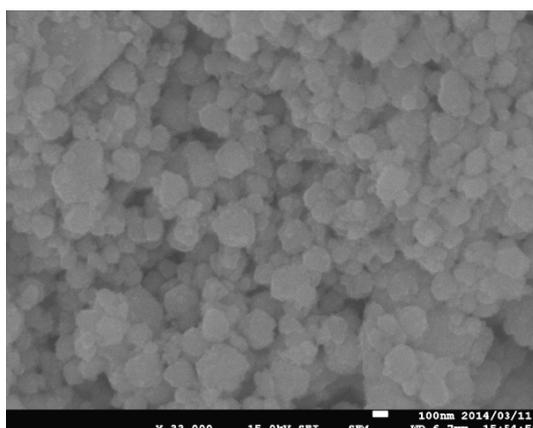
а



б



в



г

Рисунок 3 – Микрофотографии нанопорошков меди, синтезированных методом химического восстановления в присутствии желатины (а, б) и ПАК (в, г) в щелочной (а, в) и аммиачной (б, г) средах. Микрофотографии «а», «в» и «г» сняты на сканирующем, а микрофотография «б» на просвечивающем электронном микроскопе

На рисунках 1, 2 представлены дифрактограммы продуктов восстановления меди в присутствии желатины, ПАК. На основе анализа дифрактограмм можно сделать вывод о том, что восстановление ионов меди гидразином в присутствии желатины и ПАК в щелочной и аммиачной средах, протекает до конца с образованием металлической меди. Поэтому на дифрактограммах присутствуют интенсивные линии, характерные для меди. В работе [7] на основе анализа литературных данных сделан вывод о том, что при восстановлении ионов Cu^{2+} в водном растворе гидрат гидразином медь восстанавливается, в основном, до Cu_2O , а полученные наночастицы меди значительно поверхностно окислены. На присутствие незначительного количества оксида одновалентной меди в составе наших продуктов указывает линия небольшой интенсивности на дифрактограммах.

На рисунке 3 представлены микрофотографии нанопорошков меди, полученных в присутствии желатины и ПАК. Из микрофотографий видно, что при восстановлении ионов меди гидразином происходит образование наноразмерных частиц меди, которые образуют агрегаты, в основном, сферической формы и различных размеров в зависимости от природы стабилизатора. Эти агрегаты свою очередь состоять из частиц с размерами 3–5 нм. На это указывает анализ микрофотографии наночастиц меди, полученной на просвечивающем электронном микроскопе.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что при химическом восстановлении ионов меди гидразином из щелочных и аммиачных растворов в присутствии желатины и ПАК происходит образование нанодисперсной меди.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – Т. 1. – К.: Академ-периодика, 2001. – 588 с.
- [2] Королева М.Ю., Коваленко Д.А., Шкинев В.М., Катасонова О.П. и др. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана // Ж. неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 1. – С. 8-12.
- [3] Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.Н. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вест. Моск. ун-та. – 2001. – Т. 42, №5. – С. 332-338.
- [4] Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Минск: Университетское, 1978. – 392 с.
- [5] Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Изв. Том. ПУ. – 2006. – №5. – С. 60-64.
- [6] Лопатина Л.И., Сергеев В.Г. Влияние молекулярной массы и строение полиакриловой кислоты на образование «синего серебра» // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. – Химия, 2010. – Т. 51, № 5. – С. 398-401.
- [7] Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Ж. общей химии. – 2010. – Т. 80, вып. 6. – С. 952-957.

REFERENCES

- [1] Shpak A.P., Kunickij Ju.A., Karbovskij V.L. Klasternyye i nanostrukturnyye materialy. T. 1. K.: Akademperiodika, 2001. 588 s.
- [2] Koroleva M.Ju., Kovalenko D.A., Shkinev V.M., Katasonova O.P. I dr. Sintez nanochastich medi, stabilizirovannyh monooleatom polioksijetilensorbitana. Zh. neorganicheskoy himii. 2011. T. 56, № 1. S. 8-12.
- [3] Egorova E.M., Revina A.A., Rostovshhikova T.N., Kiseleva O.N. Baktericidnyye i kataliticheskie svojstva stabil'nyh metallicheskih nanochastich v obratnyh micellah. Vest. Mosk. un-ta. 2001. T. 42, №5. S. 332-338.
- [4] Sviridov V.V. Vorob'eva T.N. Gaevskaja T.V. Stepanova L.I. Himicheskoe osazhdenie metallov iz vodnyh rastvorov. Minsk: Universitetskoe, 1978. 392 s.
- [5] Vegera A.V., Zimon A.D. Sintez i fiziko-himicheskie svojstva nanochastich serebra, stabilizirovannyh zhelatinom. Izv. Tom. PU. 2006. №5. S. 60-64.
- [6] Lopatina L.I., Sergeev V.G. Vlijanie molekulyarnoj massy i stroenie poliakrilovoj kisloty na obrazovanie «sinogo serebra». Vest. Mosk. un-ta. Ser. 2, Himija. 2010. T. 51, № 5. S. 398-401.
- [7] Sajkova S.V., Vorob'ev S.A., Nikolaeva R.B., Mihlin Ju.L. Opredelenie uslovij obrazovanija nanochastich medi pri vosstanovlenii ionov Cu^{2+} rastvorami gidrata gidrazina. Zh. obshhej himii. 2010. T. 80, vyp. 6. S. 952-957.

**МЫСТЫ ГИДРАЗИНМЕН ҚАЙТА ҚАЛПЫНА КЕЛТІРЕТІН
ЭЛЕМЕНТТЕРДІҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ДИСПЕРЛІГІ****Г. Т. Орозматова¹, А. С. Сатывалдиев²**¹Ош мемлекеттік университеті, Қырғызстан Республикасы,²И. Арабаев атындағы Қырғыз мемлекеттік университеті, Қырғызстан Республикасы

Тірек сөздер: фазалық құрам, дисперлілік, нанобөлшектер, мыс, қайта қалпына келу, гидразин, желатин, ПАК.

Аннотация. Мақалада әдебиеттерге талдау жасай келе Cu^{2+} иондарын гидразиндік гидратты судың ерітіндісінде қайта қалпына келтіру барысында Cu_2O дәрежесіне дейін келеді, ал алынған мыстың нанобөлшектерінің сырты сілтіленген. Біздің қосылыстарымызда бірвалентті мыстың бар екендігін дифрактограммадағы жиілік арқылы байқауға болады.

Мыстың нанобөлшектерін алудың негізгі әдісі химиялық ерітіндіні қайта өңдеу, сондай-ақ, бұл күрделі құрылымы қажет етпейді және түзілетін бөлшектердің морфологиясы мен көлемін бақылауға мүмкіндік береді. Сондықтан, бұл зерттеудің басты мақсаты стабилизатордың қатысымен гидразингидраттың көмегімен (II) мыс иондарының су ерітіндісінде мыс нанобөлшектері синтезінің тиімді шарттарын анықтау.

Рентгенофаздық анализ және электрондық микроскопия әдістері арқылы ПАК пен желатиннің қатысымен гидразиннің аммиактік және сілтілік ерітінділерден мысты қайта қалпына келтіруде мыстың 3–5 нм көлемдегі нанобөлшектері құрылатындығы дәлелденілді.

Поступила 03.06.2015г.

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 159 – 164

**OBTAINING AND RESEARCH OF SORBENTS
OF THE IONS HEAVY METALS BASED
ON POLYVINYLPIRROLIDONE AND BENTONITE CLAY****N. S. Yerzhanova, S. B. Serikpayeva, M. M. Beisebekov,
R. S. Iminova, Sh. N. Zhumagaliyeva, M. K. Beisebekov, Zh. A. Abilov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: sany2994@mail.ru

Key words: sorbent, bentonite clay, polymer-clay compositions, sorption, ions of heavy metals.

Abstract. In this paper were synthesized homo- and composite gels based on non-ionic polymer polyvinylpyrrolidone and bentonite clay of the deposit Manyrak with using the process of intercalation. By atomic force microscope the morphology of the obtained compositions was studied, and evaluated their swellable and sorption capacity in relation to heavy metal ions. It is shown that with increasing content of bentonite clay in gels the swelling degree decreases, and the amount of adsorption of metal ions is substantially increased.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТОВ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Н. С. Ержанова, С. Б. Серикпаева, М. М. Бейсебеков,
Р. С. Иминова, Ш. Н. Жумагалиева, М. К. Бейсебеков, Ж. А. Абилов

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

Ключевые слова: сорбент, бентонитовая глина, полимер-глинистые композиты, сорбция, ионы тяжелых металлов.

Аннотация. В работе получены гомо- и композиционные гели на основе неионогенного полимера поливинилпирролидона и бентонитовой глины Манракского месторождения с применением метода интеркаляции. Методом атомно-силовой спектроскопии исследована морфология полученных композиций, оценена их набухающая и сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов. Показано, что с повышением содержания бентонитовой глины в гелях степень набухания уменьшается, а количество сорбции ионов металла существенно увеличивается.

Антропогенное загрязнение атмосферы, почвы и воды достигло, особенно в промышленных регионах, чрезвычайно больших масштабов, и решение этих проблем связано с разработкой и производством нового вида сорбционных материалов многофункционального назначения [1]. Интерес к полимер-глинистым композиционным материалам, обусловлен тем, что такие комплексы, наряду с ценными свойствами самих составляющих обладают улучшенными термическими, механическими и сорбционными свойствами [2]. Кроме этого полимер-глинистые нанокompозиты в настоящее время являются новыми перспективными материалами, обладающими высокими сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам и тяжелым металлам [3].

Для достижения существенного улучшения свойств полимерного материала, необходимо достигнуть равномерного распределения наночастиц силиката в полимерной матрице. Перспективным в этом отношении является радикальная интеркаляционная полимеризация *in situ* мономера на поверхности глинистых силикатов [4]. Непрерывной фазой в композитах могут служить синтетические полимеры, а в качестве наполнителя бентонитовые глины (БГ), с преимущественным содержанием минерала монтмориллонит [5]. Стоит отметить, что Казахстан располагает крупными месторождениями глинистых высококачественных минералов, что позволяет использовать их как местное, доступное сырье в различных сферах деятельности [6].

Цель настоящей работы заключается в попытке использования отечественной бентонитовой глины Манракского месторождения (Восточно-Казахстанская область) в качестве наполнителя при создании химически сшитых композиционных гелей неионогенного полимера поливинилпирролидона (ПВП) и изучение возможностей использования их в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. Совмещение неионогенного полимера и отрицательно заряженных частиц БГ может привести к образованию композита с улучшенными сорбционными способностями в отношении ионов тяжелых металлов. Так, ранее [7-9] была показана их перспективность в качестве носителя лекарственного вещества рихлокаина. Было установлено, что полученные композиты за счет БГ приобретают полиэлектролитный характер и по набухающим, сорбционным свойствам занимают промежуточное между гомополимерами и БГ положение. Причем, по набухающей способности близки к полимерным гелям, а по сорбционной способности – к БГ.

В настоящей работе получены гомо- и композиционные гели на основе ПВП и БГ Манракского месторождения, исследована морфология и оценена набухающая, сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Композиционные гели на основе ПВП и БГ получали радикальной полимеризацией с применением метода интеркаляции. Методика синтеза подробно описана в работе [7]. Морфологию и

структуру бентонитовой глины, полимеров и композиционных гелей исследовали с помощью фотографий атомно-силовой микроскопии (АСМ), полученных на зондовом микроскопе фирмы Ntegra Therma (Россия). Степень набухания исследуемых полимер-глинистых гелей исследовали гравиметрически и рассчитывали по общепринятым формулам [8]. Количественное определение сорбции ионов металлов композитами осуществляли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра ASS Shimadzu 6200 (Япония). Для этого готовили растворы солей металлов разной концентрации в пределах 1-100 мкг/мл, погружали навески образцов и через определенный период времени брали аликвоты. Калибровочные кривые растворов ионов металлов были сняты прибором автоматически. В работе использовали растворы солей: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат свинца (II), $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – гидробромид кадмия (II), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гидросульфат цинка (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гидрхлорид железа (III) без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

В ранних работах [9, 10] данные полимер-глинистые композиции с содержанием БГ 1-3 % от массы мономера были предложены в качестве носителя лекарственного вещества рихлокаина. В данной работе синтезированы композиты с содержанием БГ 1-4 масс. % от общего объема, для улучшения сорбционных характеристик. Установлено, что повышение содержания БГ способствует увеличению выхода гель-фракции, зольности и плотности исследуемых гелей.

Для определения морфологической структуры полученных композиционных гелей была изучена поверхность поперечного сечения гелей с помощью АСМ (рисунок 1). Как видно из анализа снимка АСМ глины, она имеет хлопьевидную слоистую структуру, основной состав приходится на оксиды кремния, алюминия и магния. Для геля ПВП очевидна гладкая, однородная структура, а глинистые композиции полимеров представляют собой в разной степени интеркалированную структуру в результате проникновения мономеров в межслоевое пространство глины и распределения глинистых частиц в полимерной матрице различной агрегатной природы, верхний слой полученных глинистых гелей неровный, заметны пики высотой 1 нм. В композиционном геле после сорбции Pb^{2+} наблюдается уменьшение высоты пиков до 0,8 нм. Это вероятно связано с образованием комплекса между композицией и ионами металла за счет электростатического связывания и координационной связи, в результате чего происходит сжатие и раздробление поверхности композита.

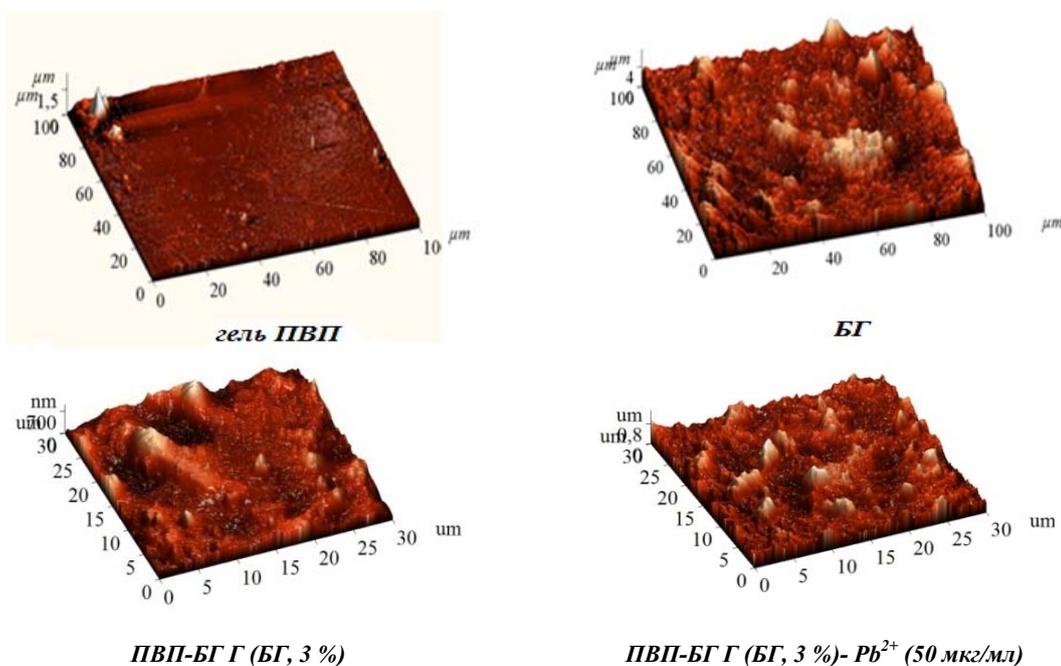
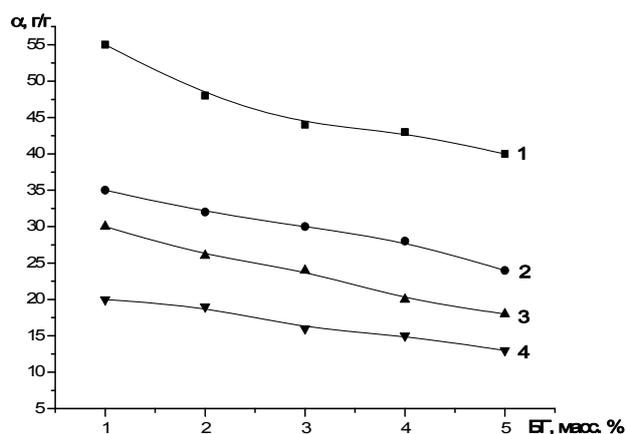


Рисунок 1 – Снимки атомно-силовой микроскопии

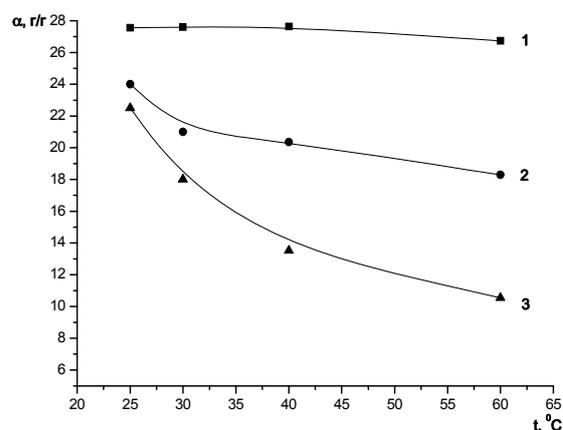
При исследовании набухающей способности в воде, при разной температуре и ионной силе установлено, что взаимодействие компонентов композиций происходит за счет водородных связей, стабилизированных гидрофобными взаимодействиями полимерной цепи ПВП.

Исследования в растворах солей металлов показали (рисунок 2), что набухающая способность полученных композиционных гелей ПВП-БГ уменьшается с увеличением концентрации БГ в составе геля, также наблюдается тенденция к большему сжатию геля в растворе Cd^{2+} . При этом из данных видно, что повышение концентрации ионов Me^{2+} в растворе приводит к уменьшению объемов композиционных гелей. Например, степень набухания в растворе Cd^{2+} с увеличением концентрации 10–50 мкг/мл снижается от 35 до 15 г/г. Постепенное сжатие геля в растворе металла, вероятно, происходит в результате нейтрализации заряда и уменьшения плотности сетки за счет электростатического связывания, также следует отметить, что происходит уплотнение сетки с увеличением содержания БГ, что дополнительно препятствует увеличению объема геля.



$t = 25^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ ч;
 Вода – 1; $[\text{Cd}^{2+}] = 10$ (2); 30 (3); 50 (4) мкг/мл;
 $[\text{ДАК}] = 0,5$ мол. %; $[\text{МБАА}] = 1$ мол. %.

Рисунок 2 – Зависимость степени набухания гелей ПВП-БГ в растворах металла от содержания глины



$\tau = 6$ ч;
 $[\text{Zn}^{2+}] = 10$ мкг/мл, 1 – ПВП Г; 2 – ПВП-БГ Г (БГ, 1%); 3 – ПВП-БГ Г (БГ, 4%)
 $[\text{ДАК}] = 0,5$ мол. %; $[\text{МБАА}] = 1$ мол. %.

Рисунок 3 – Зависимость степени набухания гелей от температуры

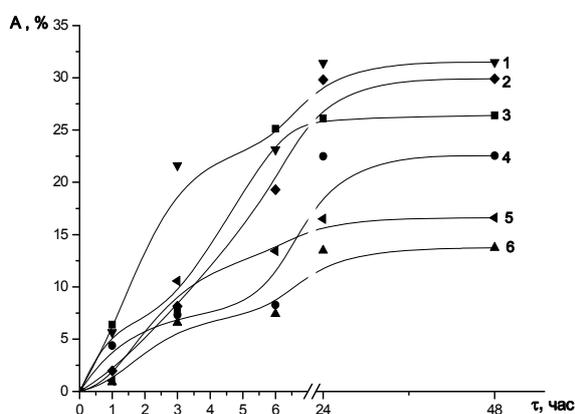
На рисунке 3 представлена температурная зависимость степени набухания гелей ПВП и ПВП-БГ, из которой видна некоторая термочувствительность композиций. При увеличении температуры среды от 25 до 60 °С наблюдается снижение степени набухания в растворе Me^{2+} для всех гелей, это объясняется тем, что с повышением температуры происходит существенное увеличение коэффициента диффузии и в результате происходит интенсификация сорбции и ускорении диффузии ионов Me^{2+} в фазу геля.

По литературным данным [11] водонабухающая способность полимер-глинистых гелей благоприятствует сорбции и связыванию высоко- и низкомолекулярных лигандов. Поэтому с целью оценки сорбционной способности полученных полимер-глинистых материалов проведены исследования сорбции катионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . Исследования проводились методом атомно-адсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра AAS Shimadzu 6200.

Из данных кинетических кривых сорбции ионов Fe^{3+} (рисунок 4) видно, что предельные значения сорбции устанавливаются в течение суток и с увеличением содержания БГ во всех композитах происходит существенное увеличение количества сорбции ионов металла, по сравнению с гомогелем ПВП. Это можно объяснить тем, что происходит дополнительное электростатическое взаимодействие активных центров частиц глины с ионами Me в композициях. Также возможны взаимодействия ионов металлов с композиционными гелями за счет координационной связи между неподеленными парами реакционных центров полимера и свободными орбиталями металлической решетки. Вследствие чего можно заметить непрерывное увеличение степени

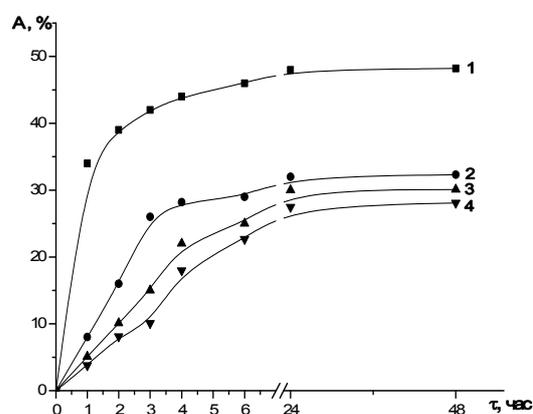
сорбции металла композитом (кривые 1, 2, 5) вплоть до суточного значения, после которого наступает равновесие. Для гомогеля наблюдается ступенчатый характер сорбции (кривые 3, 4, 6), что связано, вероятно, с полимолекулярным процессом поглощения ионов металлов полимеров по эстафетному механизму [12]. Из рисунка 4 также видно, что повышение концентрации Me^{2+} в растворе приводит к уменьшению значения сорбции в %-тах, так, например значение сорбции ионов Fe^{3+} на гелях ПВП-БГ 3 % за сутки в растворе 10 мкг/мл достигает 29 %, 30 и 50 мкг/мл 23 и 13 %, соответственно.

Особый практический интерес, вызывает изучение сорбционной способности сорбента в условиях приближенных к естественным, например в водоемах, где в состав воды одновременно входят ионы нескольких тяжелых металлов. Так с целью исследования селективности композиционных гелей был приготовлен комбинированный раствор тяжелых металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} (10-50 мкг/мл). Результаты, показали, что полимер-глинистые гели могут сорбировать одновременно несколько металлов из комплексного раствора. На рисунке 5 приведена сорбция ионов металлов на композиции ПВП-БГ 3 % в комплексном растворе. Численные значения сорбции ионов металлов из комплексного раствора намного меньше, чем в растворах ионов металлов по отдельности. Это связано с тем, что металлы конкурируют между собой, так за 24 часа композиция ПВП-БГ 3 % сорбирует ионы свинца 48 %, меди 32 %, кадмия 30 %, цинка 28 %.



$t = 25^{\circ}C$; $[Fe^{3+}]$:
10 мкг/мл – 1, 3; 30 мкг/мл – 2, 4; 50 мкг/мл – 5, 6;
[ДАК] = 0,5 мол.%; [МБАА] = 1 мол.%; [БГ] = 3 %.

Рисунок 4 – Кинетика сорбции Fe^{3+}
на гелях ПВП Г (3, 4, 6) и ПВП-БГ (1, 2, 5)



$t = 25^{\circ}C$;
1 – Pb^{2+} ; 2 – Cu^{2+} ; 3 – Cd^{2+} ; 4 – Zn^{2+} .

Рисунок 5 – Сорбция ионов тяжелых металлов
из комбинированного раствора композитом ПВП-БГ
(БГ, 3%)

Таким образом, была оценена сорбционная способность химически сшитых полимер-глинистых композиционных гелей на основе неионогенного полимера ПВП и БГ месторождения Манырак (Восточно-Казахстанской области) в отношении катионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . Установлены набухающие и сорбционные свойства полученных гелей, морфология исследуемых композиций. Выявлено, что полученные композиционные гели обладают термочувствительностью. Доказано, что с увеличением содержания БГ в гелях их набухающая способность закономерно снижается, а количество сорбции ионов металла существенно увеличивается. Результаты показывают принципиальную возможность использования синтезированных композитов в качестве сорбентов катионов тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Акназаров С.Х. Наноструктурированные композиционные сорбенты на основе модифицированных силикатных систем для очистки сточных вод // Водоочистка. – 2011. – № 3. – С. 53.
[2] Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерально сырья. – Алматы: Print-S, 2007. – 373 с.

- [3] Федоренко Ю.Г., Розко А.Н. Синтез глинополимерных нанокомпозитов с использованием минеральных смесей // Пошукова та екологічна геохімія. – 2012. – Т. 12, № 1. – С. 33-36.
- [4] Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 52-57.
- [5] Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электр. журн. «Исследовано в России». – 2004. – № 2. – С. 1365-1390.
- [6] Сакипова З.Б., Дильбарханов Р.Д., Тулегенова А.У. Bentonитовые глины в технологии лекарственных форм // Фармация Казахстана. – 2009. – № 7. – С. 57-61.
- [7] Арыкова Г.Б., Ешатова А.С., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Поливинилпирролидон және бентонит сазы негізінде композициялық гельдерді синтездеу // Мат-лы II-ой междунар. Каз.-Рос. конф. по химии и химической технологии. – Караганда, 2012. – С. 72-75.
- [8] Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А. Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2002. – № 5. – С. 802-808.
- [9] Серикпаева С.Б., Ешатова А.С., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Изучение сорбционных свойств композиционного носителя рихлокаина на основе поливинилпирролидона и бентонитовой глины // Наука Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 7-11.
- [10] Ешатова А.С., Серикпаева С.Б., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Поливинилпирролидон және бентонит сазы негізінде композициялық тасымалдағыштары алу және зертеу // Мат-лы междунар. симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». – Алматы, 2013. – С. 64-66.
- [11] Клименко Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – № 11. – С. 20-25.
- [12] Zhumagaliyeva Sh.N., Kudaibergenova B.M., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Properties of bentonite and local anesthetic composition // J. of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 106. – P. 1601-1605.

REFERENCES

- [1] Mansurov Z.A., Mofa N.N., Aknazarov S.H. *Water Treatment*, **2011**, 53 (in Russ.).
- [2] Yergozhin E.E., Akimbayeva A.M. Organomineral sorbents and multifunctional systems based on natural aluminosilicate and carbon-mineral raw materials. *Almaty: Print-S*, 2007, 373 p. (in Russ.).
- [3] Fedorenko Y.G., Rozka A.N. *Poshukova that ekologichna geohimiya*, **2012**, 1, 33-36 (in Russ.).
- [4] Chvalun S.N., Novokshonova L.A., Korobko A.P., Brevnov P.N. *Russ. chem. j*, **2008**, 5, LII, 52-57 (in Russ.).
- [5] Mikitaev A.K., Kaladzhyan A.A., Lednev O.B., Mikitaev M.A. *Electronic Journal "Investigated in Russia"*, **2004**, 2, 1365-1390 (in Russ.).
- [6] Sakipova Z.B., Dilbarkhanov R.D., Tulegenov A.U. *Pharmacy of Kazakhstan*, **2009**, 7, 757-61 (in Russ.).
- [7] Arykova G.B., Eshatova A.S., Beysebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh. N., Beysebekov M. K. *Materials II-nd international. Kaz.-Russ. Conference on chemistry and chemical technology, Karaganda*, **2012**, 72-75 (in Kaz.).
- [8] Evsikova O. V., Starodubtsev S.G., Khokhlov A. R. *High-molecular compounds*, **2002**, 5, 802-808 (in Russ.).
- [9] Serikpayeva S.B., Eshatova A.S., Beysebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh. N., Beysebekov M. K., Abilov Zh.A. *Science of Kazakhstan*, **2014**, 2, 7-11 (in Russ.).
- [10] Eshatova A.S., Serikpayeva S.B., Beysebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagaliyeva Sh. N., Beysebekov M. K., Abilov Zh.A. *Proceeding of the international symposium «Modern challenges of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering»*, *Almaty*, **2013**, 64-66 (in Kaz.).
- [11] Klimenko T.V. *Modern scientific research and innovation*, **2013**, 20-25 (in Russ.).
- [12] Zhumagaliyeva Sh.N., Kudaibergenova B.M., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. *J. of Applied Polymer Science*, **2007**, 106, 1601-1605 (in Eng.).

ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН ЖӘНЕ БЕНТОНИТ САЗЫ НЕГІЗІНДЕГІ АУЫР МЕТАЛДАР ИОНДАРЫНЫҢ СОРБЕНТТЕРІН АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Н. С. Ержанова, С. Б. Серикпаева, М. М. Бейсебеков, Р. С. Иминова,
Ш. Н. Жұмағалиева, М. Қ. Бейсебеков, Ж. А. Әбілов

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сорбент, бентонит сазы, полимер-сазды композиттер, сорбция, ауыр металл иондары.

Аннотация. Жұмыста интеркаляция әдісін қолданып бейионогенді поливинилпирролидон полимері мен Маңырақ жерінің бентонит сазы негізінде гомо- және композициялық гельдер алынды. Алынған композициялардың морфологиясы атомды-күшті микроскопия әдісімен зерттелді. Ауыр металл иондары қатысында ісіну және сорбциялық қабілеттері бағаланды. Гельдердегі бентонит сазының концентрациясы артқан сайын, ісіну дәрежесі төмендейді, ал ауыр металл иондарының сорбция мөлшері өсетіні көрсетілді.

Поступила 03.06.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 165 – 168

**QUANTUM AND CHEMICAL
ASSESSMENT OF REACTIVITY OF REDOXONS
WITH NITROGEN COMPOUND ORGANIC COMPOUNDS**

B. D. Sarybaeva¹, F. V. Pishchugin²

¹Talas State University, Talas, Kyrgyzstan,

²Institute of Chemistry and Chemical Technologies of National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan.

E-mail: baktygul_1@mail.ru

Key words: L-ascorbic acid, dehydro-L-ascorbic acid, a quantum-chemical evaluation, geometric parameters, reactive centers, reactive molecules.

Abstract. The work is devoted a quantum and chemical assessment of reactivity of redoxons with azotso-derzhashchy organic compounds. Power, geometrical parameters, charges on the reactionary centers of the reacting molecules and optimum conditions of their carrying out are determined.

L-Ascorbic acid (vitamin c) plays a vital role in many biochemical processes in humans and animals. This acid is a vitamin for humans, apes and some other representatives of warm-blooded animals. It comes in the body with food. Some animals have the ability to its biosynthesis. With a lack of L-Ascorbic acid is scurvy, gum disease, characterized by a loss of teeth, bones and cartilage structural changes eventually leading to death. L-Ascorbic acid contributes to the formation of connective tissue.

Thus, for the purpose of targeted new compounds interact with L-Ascorbic acid and dehydro-L-Ascorbic acid (c) nitrogen-containing reagents, to reduce the cost, time, increase the purity and yield of products should take into account all the parameters of the reactions.

УДК 547.965+577.16

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВИТАМИНОВ С
С АЗОТОСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Б. Д. Сарыбаева¹, Ф. В. Пищугин²

¹Таласский государственный университет, Талас, Кыргызстан,

²Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан

Ключевые слова: L-аскорбиновая кислота, дегидро-L-аскорбиновая кислота, квантово-химическая оценка, геометрические параметры, реакционные центры, реагирующие молекулы.

Аннотация. Работа посвящена квантово-химической оценке реакционной способности витаминов С с азотсодержащими органическими соединениями. Определены энергетические, геометрические параметры, заряды на реакционных центрах реагирующих молекул и оптимальные условия их проведения.

L-аскорбиновая кислота (витамин С) играет исключительно важную роль во многих биохимических процессах в организме человека и животных. Эта кислота является витамином для человека, обезьян и некоторых других представителей теплокровных животных. Она поступает в их организм с пищей. Ряд животных обладают способностью к ее биосинтезу. При недостатке L-аскорбиновой кислоты возникает цинга, характеризующаяся заболеванием десен, выпадением зубов, структурными изменениями хрящей и костей в итоге приводящая к летальному исходу. L-аскорбиновая кислота способствует образованию соединительной ткани.

L-аскорбиновая кислота в организме может находиться в свободном состоянии или окисленной форме (дегидро-L-аскорбиновая кислота); например, в печени, мышцах, молоке, крови. Основной биологической функцией, известной сейчас, витамин С является переносчиком водорода во многих окислительно-восстановительных, ферментативных реакциях, протекающих в живых клетках. Способность к окислительно-восстановительным реакциям связана с наличием в ее структуре ен-диольной группировки, которая стабилизирована находящейся в цикле соседней карбонильной группой и способствующей перенесением атомов водорода к акцепторам.

В настоящее время известно большое количество работ [1-3] посвященных изучением химической и биохимической роли витамина С. Подавляющая часть работ посвящена окислительно-восстановительным превращениям его с различными химическими веществами и биохимическими объектами. Имеется небольшое количество работ по изучению взаимодействия L аскорбиновой и дегидро- L-аскорбиновой кислот с аммиаком и его производными, диазометаном, аминокислотами, йодом и другими реагентами для установления и доказательства истинной структуры витамина С.

Анализ литературных данных показал, что L-аскорбиновая и дегидро-L-аскорбиновая кислоты, обладая несколькими реакционными центрами, могут взаимодействовать с большим числом азот-, серо-, кислородсодержащими соединениями. Скорости и направления путей взаимодействия этих реакций зависит от многих факторов.

1. Структуры витаминов L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот.
2. Энергетических и геометрических параметров реагирующих молекул.
3. Величин зарядов на реакционных центрах витаминов С и атакующих реагентов.
4. Пространственных факторов субстратов и реагентов.
5. Внешних условий (температура, растворитель, рН-среды).

Для целенаправленного синтеза продуктов взаимодействия витаминов С с различными веществами, увеличения чистоты и выхода конечных продуктов необходимо методами кинетики изучение влияния каждого из этих факторов на скорости и направлении протекания реакций.

По компьютерной программе Нурер Chem методом ММДОЗ нами определены энергетические и геометрические параметры, заряды на узловых реакционных центрах витаминов С, и реагентов, а также продуктов возможных их химических превращений.

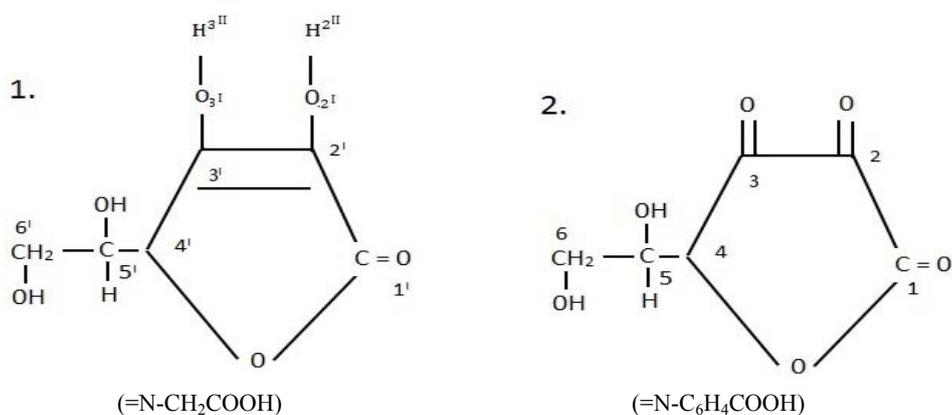


Рисунок 1 – Структуры L-аскорбиновой кислоты и L-аскорбен-глицина (1) и дегидро-L-аскорбиновой кислоты и дегидро-L-аскорбен-ПАБК (2) и нумерация их узловых атомов

Критический анализ литературных, наших экспериментальных и расчетных данных свидетельствуют о возможном участие витаминов С не только в окислительно-восстановительных процессах, но и взаимодействии с азот-, серо-, и кислородсодержащими реагентами с образованием новых биологически активных соединений.

Подавляющее количество литературных данных посвящено изучению взаимодействия дегидро-L-аскорбиновой кислоты с аммиаком, амином, аминокислотами. Взаимодействие L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот с этими реагентами протекает путем взаимодействия OH- или C=O –групп с азотсодержащими реагентами с образованием в качестве конечных продуктов соответственно их солей или оснований Шиффа [2]. Структуры полученных соединений

Таблица 1 – Энергии и величины зарядов на узловых атомах L-аскорбиновой(1) и дегидро-L-аскорбиновых кислот (2) и продуктов их взаимодействия с глицином(1) и ПАБК (2)

L-аскорбиновая кислота	L-дегидроаскорбиновая кислота
$C_1(-0,788)$ $O_1(-0,517)$ $C_2(-0,026)$ $O_2(-0,394)$ $C_3(-0,264)$ $O_3(-0,405)$ $H''_2(-0,247)$ $H''_3(-0,265)$	$C'_1-0,723$ $C_2-0,312$ $O'_2(-0,347)$ $C_3-0,403$ $O_3(-0,399)$
$E = -63400,32$ ккал/моль $RMS = 0,08518$	$E = -62692,02$ ккал/моль $RMS = 0,09188$
Аскорбен- глицина	Аскорбен-п-аминобензойная кислота
$C_1(-0,473)$ $N_1(-0,276)$ $C_2(-0,061)$ $H''_2(-0,240)$ $O_2(-0,405)$ $C_3(-0,230)$ $H''_3(-0,259)$ $O_3(-0,415)$ $E = -81909,71$ ккал/моль $RMS = 0,09612$	$C_1(-0,467)$ $C_2(-0,051)$ $O'_2(-0,403)$ $C_3(-0,242)$ $O'_3(-0,406)$ $E = -97198,125$ ккал/моль $RMS = 0,09844$

доказаны методами элементного анализа. Однако эти работы были проведены без учета современных представлений и возможностей, использования современных физико-химических и компьютерных методов. Нами была произведена критическая оценка взаимодействия обеих форм витамина С с нуклеофильными реагентами. Рассмотрим влияние каждого из условий на вероятность и пути протекания реакций нуклеофильного присоединения и замещения, с учетом определения энергетических, геометрических параметров, величин зарядов на узловых реакционных центрах:

1. По энергетике и геометрическим параметрам, представленных в таблице оба витамина близки друг другу.

2. а) Величины зарядов на возможных реакционных центрах (C_1, C_2 и C_3) резко отличаются друг от друга. Наибольшей вероятностью к нуклеофильной атаке имеют C_1 (0,788 в L-аскорбиновой кислоте и 0,723 в дегидро-L-аскорбиновой кислоте), т.е. по реакционной способности три атома углерода располагаются в ряд $C_1 > C_3 > C_2$. По кислотным свойствам гидроксилы при C_3 –ОН Н(0,265) более кислые их по сравнению с C_2 -ОН Н(0,247), поэтому вероятность солеобразования с азотсодержащими реагентами у атома водорода при C_3 будет несколько больше по сравнению с атомом водорода при C_2 . Это подтверждается и величинами положительных зарядов на C_3 (0,403) и C_2 (0,312) атомах углерода. Вероятность нуклеофильной атаки в дегидро-L-аскорбиновой кислоте по C_3 и C_2 -углеродном, атом, будет выше по сравнению с C_2 и C_3 L-аскорбиновой кислоты. б) Чем больше отрицательный заряд (рКа реагента), тем большая вероятность протекания реакций взаимодействия двух форм витамина С с азотсодержащими реагентами.

3. Влияние пространственных факторов играет большую роль на скорости и направление протекания химических процессов. Анализ рассмотрения структур двух форм L-аскорбиновой кислоты на компьютерных и модельных образцах показал, что реакционный центр при C_1 обладает более благоприятными пространственными возможностями для его нуклеофильной атаки по сравнению с C_3 и C_2 . У L-аскорбиновой кислоты ОН-группа при C_5 препятствует присоединению нуклеофила по C_3 , а в дегидро-L-аскорбиновой кислоте возникает препятствие со стороны кето-группы при C_2 и ОН-группы при C_5 .

4. Условия проведения реакций (рН-среды, температура, растворитель) нуклеофильного присоединения и замещения оказывают в ряде случаев огромное влияние на скорости, механизм и направление протекания реакций. Результаты проведенных нами кинетических измерений [3, 4] показали, что в слабокислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода воздуха и окислителей реакции взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с азотсодержащими нуклеофильными реагентами протекает по C_1 –реакционному центру с образованием оснований Шиффа. В присутствии кислорода воздуха или следов окислителя происходит окисления гидроксильных групп L-аскорбиновой кислоты с образованием системы сопряженных связей при этом растворы окрашиваются в красный цвет с λ_{max} 350 и 510 нм. Щелочные среды и повышенные температуры способствуют разрушению витаминов С с образованием многих промежуточных и конечных продуктов.

Таким образом, для целенаправленного получения новых соединений взаимодействия L-аскорбиновой и дегидро-L-аскорбиновой кислот с азотсодержащими реагентами, для снижения затрат, времени, увеличения чистоты и выхода конечных продуктов необходимо учитывать все представленные в работе параметры проведения реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Березовский В.М. Химия витаминов. – М., 1973. – 632 с.
- [2] Метцлер Д. Биохимия. Химические реакции в живой клетке. – В 3 томах. – М.: Мир, 1980.
- [3] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости взаимодействия L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами // Наука и новые технологии. – Бишкек, 2006. – № 1. – С. 149-152.
- [4] Пищугин Ф.В., Сарыбаева Б.Д. Влияние среды на скорости гидролиза продукта конденсации L-аскорбиновой кислоты с аминокислотами // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. – Бишкек, 2007. – Т. 1, сер. 5, вып. 1. – С. 284-287.

REFERENCES

- [1] Berezovskiy V.M. Vitamin chemistry. M., 1973. 632 p. (in Russ).
- [2] Metzler D. Biochemistry. The chemical reactions of living cells. In 3 volumes. M.: Mir, 1980. (in Russ).
- [3] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of interaction of L-ascorbic acid with amino acids. Science and New Technologies. 2006. №1. P. 149-152. (in Russ).
- [4] Pishchugin F.V., Sarybaeva B.D. Effect of environment on the rate of hydrolysis of the condensation product of L-ascorbic acid with amino acids // Bulletin of the KNU n/a Zh. Balasagyn. 2007. Vol. 1, series 5, issue 1. P. 284-287. (in Russ).

АЗОТТЫ ОРГАНИКАЛЫҚ АРАЛАСТЫРМАЛАР МЕН С ВИТАМИНДЕРІНІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ЖӨНІНДЕ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ БАҒА БЕРУ

Б. Д. Сарыбаева¹, Ф. В. Пищугин²

¹Талас мемлекеттік университеті, Талас, Кыргызстан,

²Қырғыз Республикасының ғылыми ұлттық академиясының химия және
химиялық технологиясының институты, Бишкек, Қырғызстан

Аннотация. С витаминдерінің азотты органикалық қосылыстар мен реакциялық ынта кванттық-химиялық баға беруге арналады. Энергетикалық, геометриялық параметрлер реакцияға кіруші молекулалардың реакциялық айналардың заряды және оны жүргізудің оптималды шарттары анықталады.

Поступила 03.06.2015г.

МАЗМҰНЫ

Нозербеков Б.Ю. , Баешов Ә.Б., Абдувалиева У.А., Әбіжанова Д.Ә., Жұрынов М.Ж., Кучма А.А. Селен (IV)-тің күкірт қышқылды ерітіндісінде катодты импульсті ток арқылы поляризациялау кезінде селен ұнтақтарының қалыптасуы.....	5
<i>Алтынбекова М.О., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Абжалов Б.С., Абдувалиева У.А.</i> Мұнай өнімдеріне күкірт қосылыстарының әсері және оларды залалсыздандыру.....	10
<i>Жұмағалиев С.Ж., Сағынаев А.Т., Әбілхайров А.И., Серіков Т.П.</i> Кейбір 2-орынбасқан тиофендердің масс-спектрлері және фрагментация ерекшеліктері.....	17
<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Егізбаева Р.И.</i> Табиғи газды өңдеу процестерінде мыс құрамды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері.....	26
<i>Маратқызы А., Аппазов Н.О., Жақсылықова Г.Ж., Абызбекова Г.М., Сүйербаев Х.А.</i> Изовалериан қышқылын <i>l</i> -ментолмен микротолқынды сәулелену жағдайында этерификациялау.....	34
<i>Төлөндіұлы С., Байдельдинова А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Ксандопуло Г.И., Мартиросян К.С., Фоменко С.М., Акимхан А.М.</i> Жоғары температуралы центрифугада өздігінен таралатын жоғарғы температуралы синтез арқылы магний диборидін алу.....	40
<i>Әліпбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Көркембай Ж., Фоменко С.М., Зарко В.Е., Мансұров З.А.</i> Жоғары қысымда азот газы қатысында ӨЖС әдісімен алынған титан нитридін негіздегі композиттер.....	44
<i>Егемова С.С., Бакайкина Н.В., Калиханов К.К., Алимжанова М.Б.</i> Топырақ құрамындағы органикалық ластанушыларды қатты фазалы микроэкстракция әдісімен анықтау.....	50
<i>Мұхамметжанова А.А., Шаяхметова Р.Ф., Козлов В.А., Капралова В.И., Көбекова Ш.Н.</i> Сәтбаев кен орнының кендік құмарының байыту кезіндегі қалдықтарын тауарлы өнімдерге қайта өңдеуді зерттеу.....	62
<i>Керімқұлова А.Р., Сейтжанова М.А., Керімқұлова М.Р., Мәмбетова М.Ж., Мансұров З.А.</i> Карбонизациялау арқылы өрік сүйегінен, күріш қауызынан, сексеуілден, терек ағашынан және жүгері сотысынан активтелген көмір алу.....	67
<i>Чернякова Р.М., Қайынбаева Р.А., Қожабекова Н.Н., Бержанов К.Д., Ағатаева А.А., Жүсіпбеков Ө.Ж., Түсіпқалиев Е.А.</i> Марганец және фосфордан тұратын қоспаларды күкірт және фосфор қышқылының қоспасымен ыдырату үрдісіне уақыттың әсері.....	77
<i>Жүсіпбеков Ө.Ж., Қожабекова Н.Н., Қайынбаева Р.А., Чернякова Р.М., Бержанов К.Д., Ермеков Қ.Е.</i> Марганец және фосфордан тұратын қоспаларды күкірт және фосфор қышқылының қоспасымен ыдырату үрдісіне температураның әсері.....	85
<i>Чернякова Р.М., Қайынбаева Р.А., Қожабекова Н.Н., Жүсіпбеков Ө.Ж., Бержанов К.Д., Құсайынова М.Е., Ағатаева А.А.</i> Марганец және фосфордан тұратын қоспаларды күкірт және фосфор қышқылының қоспасымен ыдырату үрдісіне қатынастарының әсері.....	92
<i>Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Тоқтар Г., Баешова А.К., Қоңырбаев А.Е.</i> «Күкірт(графит)» – «қорғасындиоксиді» гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтары.....	97
<i>Қолдасбекова М.М., Сейдуалиева А.Ж., Абдулкаримова Р.Г.</i> Хром боридінің өздігінен таралатын жоғары температуралы синтезі.....	102
<i>Накипеева А.А., Құдайбергенова Б.М., Иминова Р.С., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.Қ.</i> ПВС және желатин негізінде криогельдер алу және олардың сорбциялық қасиеттерін зерттеу.....	108
<i>Ахметкәрімова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Молдахметов М.З., Жақыпова А.Н., Тәженова Р.А., Даутова З.С.</i> Катализаторлардың қатты және ауыр көмірсутекті шикізатының гидрогенизация үрдісіндегі пайдалануы.....	116
<i>Діністанова Б.Қ., Қалымбетова Ж.О.</i> Көміртекті наноматериалдар негізінде цементті беріктендіру.....	125
<i>Құдиярова Ж.Б., Мироненко А.В., Мансұров З.А.</i> Шыны мата негізіндегі полиоксидті катализаторлардың каталитикалық белсенділігін метанды өңдеу процесінде зерттеу.....	131
<i>Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Баешова А.К., Адайбекова А.А., Жұрынов М.Ж.</i> Потенциодинамикалық поляризациялық кысықтар түсіру әдісі арқылы хлоридты құрамында қалайы бар ерітінділеріндегі red-ox реакцияларын зерттеу.....	137
<i>Бектұрғанова Н.Е., Есимова О.А., Мұсабеков К.Б., Керімқұлова М.Ж., Исенова Г.Д., Құмарғалиева С.Ш.</i> Метацид және оның цетилпиридий бромидімен комплексінің өсімдік ауруларын қоздырғаштарына <i>Xanthomonas campestris</i> and <i>Clavibacter michiganensis</i> әсері.....	142
<i>Қаирбеков Ж.К., Смағұлова Н.Т., Есенгелдиева А.</i> Коксохимиялық шайырды гидроөңдеу.....	149
<i>Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С.</i> Мысты гидразинмен қайта қалпына келтіретін элементтердің фазалық құрамы мен дисперлігі.....	154
<i>Ержанова Н.С., Серикпаева С.Б., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жұмағалиева Ш.Н., Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.А.</i> Поливинилпирролидон және бентонит сазы негізіндегі ауыр металдар иондарының сорбенттерін алу және қасиеттерін зерттеу.....	159
<i>Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В.</i> Азотты органикалық араластырмалар мен С витаминдерінің реакциялық жөнінде кванттық-химиялық баға беру.....	165

СОДЕРЖАНИЕ

Ногербеков Б.Ю. , Баешов А.Б., Абдувалиева У.А., Абижанова Д.А., Журинов М.Ж., Кучма А.А. Формирование порошков селена при поляризации катодным импульсным током в сернокислном растворе селена (IV).....	5
Алтынбекова М.О., Баешов А.Б., Джумадуллаева С.А., Абжалов Б.С., Абдувалиева У.А. Влияние серосодержащих соединений на свойства нефтепродуктов и их обезвреживания.....	10
Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Абилхайров А.И., Сериков Т.П. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых 2-замещенных тиофенов.....	17
Туктин Б. Т., Шановалова Л.Б., Егизбаева Р.И. Каталитические и физико-химические свойства медьсодержащих катализаторов в процессах превращения природного газа.....	26
Мараткызы А., Аппазов Н.О., Жаксылыкова Г.Ж., Абызбекова Г.М., Суербаев Х.А. Этерификация изовалериановой кислоты 1-ментолом в условиях микроволнового облучения.....	34
Төлөндүлү С., Байдельдинова А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Ксандопуло Г.И., Мартиросян К.С., Фоменко С.М., Акимхан А.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез диборида магния в высокотемпературной центрифуге.....	40
Алипбаев А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Көркембай Ж., Фоменко С.М., Зарко В.Е., Мансуров З.А. Композиты на основе нитрида титана, полученного методом СВС в условиях высокого давления азота.....	44
Егемова С.С., Бакайкина Н.В., Калиханов К.К., Алимжанова М.Б. Разработка методики определения органических загрязнителей в почве методом твердофазной микроэкстракции.....	50
Мухаметжанова А.А., Шаяхметова Р.А., Козлов В.А., Капралова В.И., Кубекова Ш.Н. Исследование возможности переработки отходов обогащения рудных песков сатпаевского месторождения на товарные продукты.....	62
Керимкулова А.Р., Сейтжанова М.А., Керимкулова М.Р., Мамбетова М.Ж., Мансуров З.А. Получение активированных углей с помощью карбонизации рисовой шелухи, тополя, саксаула, стержней кукурузных початков (кочерыжки) и абрикосовых косточек.....	67
Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Кожабекоева Н.Н., Бержанов К.Д., Агатаева А.А., Джусипбеков У.Ж., Тусупкалиев Е.А. Влияние времени на процесс разложения смеси марганцевого и фосфорсодержащего шламов смесью серной и фосфорной кислот.....	77
Джусипбеков У.Ж., Кожабекоева Н.Н., Кайынбаева Р.А., Чернякова Р.М., Бержанов К.Д., Ермекова К.Е. Влияние температуры на процесс разложения смеси марганцевого и фосфорсодержащего шламов смесью серной и фосфорной кислот.....	85
Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Кожабекоева Н.Н., Джусипбеков У.Ж., Бержанов К.Д., Куаинова М.Е., Агатаева А.А. Влияние соотношения марганцевого и фосфорсодержащего шламов на процесс их разложения смесью серной и фосфорной кислот.....	92
Баешов А.Б., Адайбекова А.А., Токтар Г., Баешова А.К., Конурбаев А.Е. Закономерности образования электродвижущей силы в гальванической паре «сера (графит)» – «диоксид свинца».....	97
Колдасбекова М.М., Сейдуалиева А.Ж., Абдулкаримова Р.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов хрома.....	102
Накипеева А.А., Кудайбергенова Б.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К. Получение криогелей на основе ПВС и желатина и изучение их сорбционных свойств.....	108
Ахметкаримова Ж.С., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Мулдахметов М.З., Жакупова А.Н., Таженева Р.А., Даутова З.С. Применение катализаторов в процессах гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья.....	116
Динистанова Б.К., Калимбетова Ж.О. Упрочнение цемента на основе углеродных наноматериалов.....	125
Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Мансуров З.А. Исследование каталитической активности полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани в процессе переработки метана.....	131
Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Баешова А.К., Адайбекова А.А., Журинов М.Ж. Исследование red-ox реакции в хлоридных оловосодержащих растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых.....	137
Бектурганова Н.Е., Есимова О.А., Мусабеков К.Б., Керимкулова М.Ж., Исенова Г.Д., Кумаргалиева С.Ш. Действие метацида и его комплекса с цетилпиридиний бромидом на возбудителей болезней растений <i>Xanthomonas campestris</i> и <i>Clavibacter michiganensis</i>	142
Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Есенгелдиева А. Гидропереработка коксохимической смолы.....	149
Орозматова Г.Т., Сатывалдиев А.С. Фазовый состав и дисперсность продуктов восстановления меди гидразином.....	154
Ержанова Н.С., Серикпаева С.Б., Бейсебеков М.М., Иминова Р.С., Жумагалиева Ш.Н., Бейсебеков М.К., Абилов Ж.А. Получение и исследование сорбентов ионов тяжелых металлов на основе поливинилпирролидона и бентонитовой глины.....	159
Сарыбаева Б.Д., Пищугин Ф.В. Квантово-химическая оценка реакционной способности витаминов С с азотсодержащими органическими соединениями.....	165

CONTENTS

[Nogerbekov B.Yu.] , Bayeshov A.B., Abduvaliyeva U.A., Abizhanova D.A., Zhurinov M.Zh., Kuchma A.A. The formation of selenium powder by cathodic polarization with pulse current in a sulfuric acid solution of selenium (IV).....	5
Altynbekova M.O., Bayeshov A.B., Dzhumadullaeva S.A., Abzhalov B.S., Abduvaliyeva U.A. Influence on the properties sulfur compounds oil and decontaminating them.....	10
Zhumagaliev S.Zh., Saginayev A.T., Abilkhairov A.I., Serikov T.P. Mass spectrums and features of fragmentation of some 2-replaced tiofens.....	17
Tuktin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I. Catalytic and physico-chemical properties of copper-containing catalysts in the natural gas conversion.....	26
Maratkyzy A., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh., Abyzbekova G.M., Suerbaev Kh.A. Isovaleric acid esterification with <i>l</i> -menthol in the microwave irradiation conditions.....	34
Tolendiuly S., Baideldinova A.N., Abdulkarimova R.G., Ksandopulo G.I., Martirosyan K.S., Fomenko S.M., Akimkhan A.M. Self-propagating high-temperature synthesis of magnesium diboride in high temperature centrifuge.....	40
Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Korkembay Zh., Fomenko S.M., Zarko V.E., Mansurov Z.A. Composites based on titanium nitride prepared by SHS in condition of high pressure nitrogen.....	44
Yegemova S.S., Bakaikina N.V., Kalikhanov K.K., Alimzhanova M.B. Screening for organic pollutants in soil using headspace solid-phase microextraction.....	50
Muchametzhanova A.A., Shayachmetova R.A., Kozlov V.A., Kapralova V.I., Kubekova Sh.N. The study of the possibility of the processing tailings ore sand of satpaev deposits in the commercial product.....	62
Kerimkulova A.R., Seitzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Mambetova M.Zh., Mansurov Z.A. Preparation of activated carbons using carbonation rice husks, poplar tree, saxaul, corncob and apricot stones.....	67
Chernyakova R.M., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Berzhanov K.D., Agataeva A.A., Jussipbekov U.Zh., Tusupkaliev E.A. Influence of time on the process decomposition of a mixture of manganese and phosphorus sludge mixture of sulfuric and phosphoric acid.....	77
Jussipbekov U.Z., Kozhabekova N.N., Kaiynbayeva R.A., Chernyakova R.M., Berzhanov K.D., Yermekova K.Y. Extraction of useful components from the mixture of manganese and phosphorus waste in sulfuric-phosphoric solution.....	85
Chernyakova R.M., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Jussipbekov U.Z., Berzhanov D.S., Kussainova M.Zh., Agataeva A.A. Effect of the ratio of manganese and phosphorus sludge on the process of their decomposition of a mixture of sulfuric and phosphoric acid.....	92
Bayeshov A.B., Adaybekova A.A., Toktar G., Bayeshov A.K., Konyrbaev A.E. Regularities of electrochemical force formation in galvanic couple of sulfur(graphite) and plumbun dioxide.....	97
Koldasbekova M.M., Seydualyeva A.J., Abdulkarimova R.G. Self-propagating high temperature synthesis of chromium boride.....	102
Nakipekova A.A., Kudaybergenova B.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Beysebekov M.K. Obtaining of cryogels based on PVA and jelatin and research their sorption properties.....	108
Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Baikenov M.I., Muldachmetov M.Z., Zhakupova A.N., Tazhenova R.A., Dautova Z.S. Using a catalyst in the hydrogenation process solid and heavy hydrocarbon feedstock.....	116
Dinistanova B.K., Kalimbetova Zh.O. Hardening of cement based on carbon nanomaterials.....	125
Kudyarova Zh.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A. Investigation of the catalytic activity of polyoxide catalysts based on fiberglass in the processing of methane.....	131
Bayeshov A.B., Yegeubayeva S.S., Bayeshova A.K., Adaibekova A.A., Zhurinov M.Zh. Study of red-ox reaction in chloride solution by removing tinny potentiodynamic polarization curves.....	137
Bekturganova N., Yessimova O., Musabekov K., Kerimkulova M., Isenova G., Kumargaliyeva S. Action of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride and its complex with cetylpyridinium bromide to plant pathogens <i>Xanthomonas campestris</i> and <i>Clavibacter michiganensis</i>	142
Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Esengeldieva A. Liquid products hydroprocessing tar.....	149
Orozmatova G.T., Satyvaldiev A.S. The phase composition and dispersion of copper hydrazine reduction products.....	154
Yerzhanova N.S., Serikpayeva S.B., Beisebekov M.M., Iminova R.S., Zhumagalieva Sh.N., Beisebekov M.K., Abilov Zh.A. Obtaining and research of sorbents of the ions heavy metals based on polyvinylpyrrolidone and bentonite clay.....	159
Sarybaeva B.D., Pishchugin F.V. Quantum and chemical assailment of reactivity of redoxons with nitrogen compound organic compounds.....	165

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

chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 15.06.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
10,75 п.л. Тираж 300. Заказ 3.