

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**

1 (415)

**ҚАҢТАР – АҚПАҢ 2016 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2016 г.
JANUARY – FEBRUARY 2016**

**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 **Мангашян 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. Башов**; 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://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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. Burkhitbayev**, 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, 2016

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

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 5 – 12

**DEVELOPMENT OF A NEW TWO-STAGE METHOD
OF ELECTRODEPOSITION OF TIN SELENIDE
ON A MOLYBDENUM SUBSTRATE****M. B. Dergacheva, K. A. Urazov, A. E. Nurtazina, G. M. Khussurova, V. I. Yaskevich**

D. V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: m_dergacheva@mail.ru; u_kazhm@mail.ru; aizhana_689@mail.ru; gulnur_k@bk.ru

Key words: electrodeposition, voltammetric method, tin selenide.

Abstract. The electrochemical behavior of selenium (IV) and tin (II) ions on the Mo electrode were obtained using solution of 0.2 M sodium citrate, pH=6-8. It was shown the influence of Se (IV) concentration on the cathode current between potentials $-0,6 \div -1,0$ V. The reduction Sn (II) ions in those solutions was carried out at potentials $-0,95$ - $-1,0$ V. Sn (II) ions are strong reduction behavior and reduce the Se (IV) to amorphous state Se (0) in solution's volume. The new two-step method of electrochemical deposition of tin selenide thin films on the molybdenum substrate was developed, which consist of tin film deposition on molybdenum and followed by selenium reduction on tin from other electrolyte.

It was fabricated tin selenide samples on molybdenum with area 1.5cm^2 . The deposited samples were annealed for best crystallization of tin selenide films. The composition of deposits was closed to SnSe stoichiometric.

It was realized the characterization of deposits by methods of scanning electronic microscopy, X-ray diffraction. Tin selenide deposit was developed evenly on the surface of substrate. Type of conductivity determined as p-type.

УДК 541.13+ 621.383

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ДВУХСТАДИЙНОГО
МЕТОДА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕЛЕНИДА ОЛОВА
НА МОЛИБДЕНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ****М. Б. Дергачева, К. А. Уразов, А. Е. Нуртазина, Г. М. Хусурова, В. И. Яскевич**

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

Ключевые слова: электроосаждение, метод вольтамперометрии, селенид олова.

Аннотация. Было исследовано электрохимическое поведение ионов селена (IV) и олова (II) на молибденовом электроде из раствора цитрата натрия pH=6-8. Установлена зависимость катодного тока в интервале потенциалов $-0,6$ $-1,0$ В от концентрации ионов селена (IV). Восстановление ионов олова (II) в этих растворах происходит с пиком тока при потенциалах $-0,95$ $-1,0$ В. Олово (II) проявляет сильные восстановительные свойства и восстанавливает ионы селена (IV) до аморфного Se (0) в объеме раствора. Для электрохимического осаждения тонких пленок селенида олова на молибденовом электроде разработан новый двухстадийный метод, который заключается в осаждении тонкой пленки олова на молибденовой подложке и в последующем восстановлении селена на олове из другого электролита.

Получены образцы осадков селенида олова на молибдене с площадью 1.5 см^2 . Для лучшей кристаллизации пленок селенида олова выполнена термообработка свежесажженных образцов. Состав осадков близок к стехиометрическому SnSe.

Выполнена характеристика полученных осадков методом сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Показано, что осадок селенида олова равномерно распределен по поверхности подложки. Определен p-тип проводимости.

Подобно сере, селен образует с оловом селениды различного состава. Известны селениды двух типов для элементов IVa группы – MeSe и MeSe_2 . Моноселениды олова имеют ромбическую решетку [1].

Соединения селена находят широкое применение в полупроводниковой промышленности и электротехнике при изготовлении полупроводниковых термоэлементов, фотоэлементов и других устройств автоматизации, радиоэлектроники, телемеханики [2]. В тонкопленочных фотоэлементах слои селенид содержащих сплавов наносят на стекло, покрытое слоем молибдена, которое служит обратным контактом [3].

Согласно литературным данным процесс осаждения тонкопленочного селенида олова изучен недостаточно. Большую роль в образовании селенидов олова могут играть двухвалентные отрицательно заряженные ионы селена, которые являются сильными восстановителями. При окислении, они переходят в элементарное состояние, а при дальнейшем протекании процесса окисления образуют соединения четырехвалентного селена [4-7]. С другой стороны, ионы $\text{Sn}(\text{II})$ также являются сильными восстановителями и способны восстанавливать $\text{Se}(\text{IV})$ до элементарного состояния. Для получения соединений олова с селеном обычно используют следующие методы: химическое осаждение [8,9], твердотельные реакции [10], сольвотермальный метод [11], эпитаксию молекулярного пучка [12], вакуумное выпаривание [13], импульсное лазерное [14,15] и электрохимическое осаждения [16,17].

Энгелькен и соавторы описали процесс электроосаждения тонких пленок SnSe из кислых ($\text{pH}=3,0$) водных растворов SnCl_2 и SeO_2 методом катодного восстановления [18]. В результате получены нестехиометрические, обогащенные селеном плотные пленки. Было установлено, что ширина запрещенной зоны для них составляет 0,85 - 0,95 эВ, с повышением соотношения Se/Sn она сдвигается примерно до 1,30 эВ. Сделано предположение, что повышенное значение ширины запрещенной зоны обусловлено наличием кислорода в термически обработанных пленках. Электроосажденные пленки подвергали термической обработке с целью улучшения кристаллизации.

Целью данной работы было разработать метод электроосаждения селенида олова из водных электролитов цитрата натрия, содержащих ионы олова (II) и селена (IV) при pH , близких к нейтральным на молибденовом электроде и получить пленки, имеющие состав близкий к стехиометрическому. Определить характеристики пленок, определяющие их полупроводниковые свойства.

Экспериментальная часть

Исследование электрохимического поведения ионов $\text{Se}(\text{IV})$ проводили с помощью вольтамперометрического метода с линейной разверткой потенциала со скоростью развертки 20 мВ/с в трех электродной ячейке с помощью универсального потенциостата-гальваностата Gill ACM с компьютерной обработкой данных. Для регулирования и контроля температуры процесса был использован термостат LOIP-LT100. Для вольтамперометрических исследований в качестве рабочего электрода был использован молибденовый электрод $S=0,0785 \text{ см}^2$ и вспомогательный платиновый электрод $S = 1,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия.

Электроосаждение селенида олова выполняли на молибденовых электродах, площадью 1,0 и 1,5 см^2 в две стадии. В первой -осаждали олово из раствора 0,2М $\text{NaCit}+$ 0,1М HCit , во второй осаждали селен из раствора 0,1М сульфосалициловой кислоты $\text{pH}=1,3$ на Mo -пластину, покрытую оловом. Для приготовления растворов использовали соли SnSO_4 (ч.д.а) и NaHSeO_3 (ч.д.а). Электроосаждение выполняли при постоянном потенциале и контролируемой температуре. pH измеряли с помощью иономера Consort C931.

Полученные после электроосаждения образцы промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, затем производили отжиг при температуре 300°C, используя муфельную печь типа ЧОЛ-1,6.2,5. Спектры РФА были записаны с помощью прибора ДРОН-4 с Fe -излучением. С помощью сканирующего микроскопа JSM 6610 с рентгеновской приставкой были исследованы элементный состав и морфология поверхности осажденных пленок.

Результаты и их обсуждение

Методом вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение ионов селена (IV) при различных концентрациях из раствора 0,2М цитрата натрия при pH=7,55-8,16. На катодной части кривой (рисунок 1) наблюдается волна восстановления Se (IV) с предельным током (кривые 1-4) в области потенциалов от -0,65В до -1В. Данная область соответствует протеканию реакции (1). При высоких концентрациях селена наблюдается пик восстановления, указывающий на протекание поверхностной реакции с участием металлического селена. На выбранном электроде вероятно протекание реакций (2) и (3). На поверхности электрода наблюдалось образование красно-коричневого плотно прилегающего осадка. В области потенциалов $E = -1,1 \div -1,3В$ начинается выделение водорода.



Одновременное присутствие в электролите отрицательно и положительно заряженных ионов селена сопровождается химической реакцией (4) с выделением элементарного аморфного селена красного цвета.

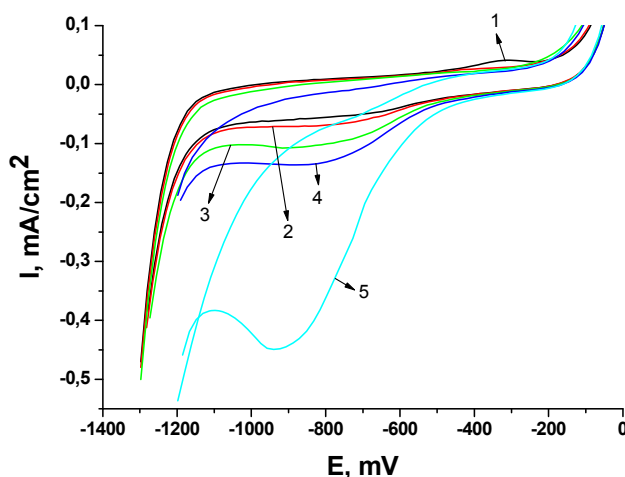


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые ионов Se (IV) на молибденовом электроде из раствора 0,2М цитрата натрия с увеличением концентрации ионов селена (IV):
1 – 0,0005; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,05 М; pH = 7,55-8,16

По мере увеличения концентрации ионов селена (IV) на два порядка наблюдается увеличение тока восстановления в 5 раз. Отмечен сдвиг потенциала восстановления Se (IV) в сторону отрицательных значений, что, вероятней всего, объясняется протеканием процесса комплексообразования с цитратом натрия.

На анодной части кривой токов окисления не наблюдается, так как область исследования ограничена потенциалами окисления молибденового электрода (+0,25В), известно, что окисление селена происходит при потенциале $E=+1,2В$ [19].

Исследование электрохимического поведения ионов олова(II) было выполнено в растворе электролита 0,2М Na_3Cit , содержащего $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}М \text{SnSO}_4$, pH = 5,36 - 7,84.

Рисунок 2 а,б показывает, что на катодной части кривой наблюдается один пик восстановления при потенциале $E = -1000 \text{ мВ}$, соответствующий реакции (5) осаждения элементарного олова на электроде:



При высоких концентрациях олова в электролите и сдвиге потенциала в отрицательную сторону (рисунок 2, б), пик восстановления сопровождается дополнительным плечом тока восстановления Sn (II). При обратной развертке пикам окисления соответствуют различные потенциалы. При малых концентрациях ионов олова (II) на анодной части кривой наблюдается один пик окисления при $E = -950$ мВ, что свидетельствует о протекании реакции (6), второй пик окисления при $E = -498$ мВ соответствует реакции (7) (рисунок 2, а):



С повышением концентрации максимум первого пика окисления сдвигается в область более положительных потенциалов до $E = -650$ мВ, а второго – до $E = -450$ мВ, обратимость процесса нарушается (рисунок 2, б). На электрохимическое поведение Sn (II) при высоких концентрациях влияют процессы образования цитратных комплексов олова (II). Известны комплексы состава $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})\text{Cit}]$, SnCit^{2-} , SnH_2Cit . Согласно ионной диаграмме в выбранных электролитах ($\text{pH} = 6-8$) преобладают ионы SnCit^{2-} (рисунок 3) [20].

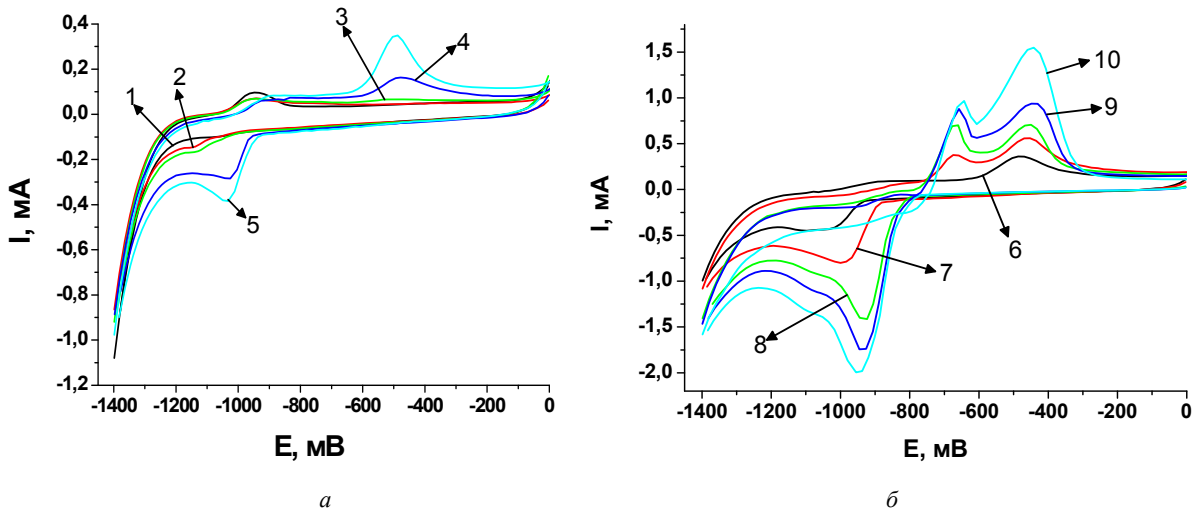


Рисунок 2 – Циклические вольтамперные кривые ионов Sn (II), на молибденовом электроде на фоне 0,2М цитрата натрия с увеличением концентрации ионов Sn (II): (а) 1 – 0,001; 2 – 0,002; 3 – 0,003; 4 – 0,005; 5 – 0,007. (б) 6 – 0,01; 7 – 0,02; 8 – 0,03; 9 – 0,04; 10 – 0,05M; $\text{pH} = 5,36-7,84$

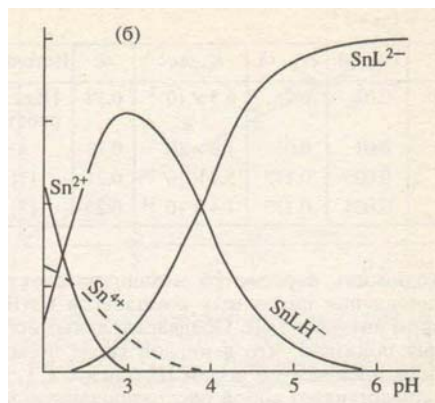
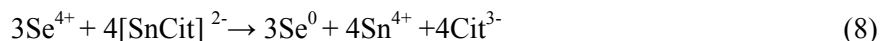


Рисунок 3 – Ионная диаграмма олова при различных pH . $L = \text{Cit}$ [14]

Одновременное присутствие ионов олова (II) и селена (IV) в цитратном электролите сопровождается химической реакцией (8).



Вследствие этого введение соли серноокислого олова в цитратный раствор селена при pH близких к нейтральным вызывало немедленное образование мелкой взвеси аморфного осадка оранжевого цвета.

Поэтому для получения электроосажденных пленок селенида олова на Mo-подложке был разработан двух ступенчатый метод электроосаждения.

Первая стадия заключается в осаждении олова на молибденовую подложку в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -1,0$ В из 0,2М цитрата натрия, подкисленного лимонной кислотой (pH = 4,84) содержащего 0,01М ионов олова (II) (таблица). Процесс ведется при комнатной температуре в течение 5 минут. Тонкий осажденный осадок олова имел светло-серую окраску и хорошую адгезию к подложке.

Вторая стадия заключается в осаждении селена (IV) на подложку с ранее осажденным оловом и проводится в растворе 0,1М сульфосалициловой кислоты, содержащей 0,01М селенит – ионов (IV) (pH = 1,3) при постоянном потенциале $E = -0,7$ В. Осаждение производится при температуре 70°C в течение 10 минут. Был получен черный плотный осадок, не отслаивающийся при промывании водой. В обеих стадиях наблюдается незначительное выделение водорода.

Отжиг образцов проводили в муфельной печи при 300°C в течение получаса для лучшей кристаллизации пленки.

В таблице приведены условия электроосаждения и результаты элементного анализа пленок селенида олова, выполненные с помощью рентгеновской приставки к электронному микроскопу JSM 6610.

Условия электроосаждения и элементный состав пленки SnSe

Стадия	Фоновый раствор	Содержание элемента	Условия электролиза	Внешний вид пленок	Химический состав покрытия, ат%.
I	0,2М NaCit + 0,1М HCit	Sn (II) - 0,01М	$E = -1,0$ В $t = \text{комн}$ $\tau = 5$ мин	Светло-серый, тонкий	Se – 48,78 Sn – 51,22
II	0,1М сульфосалициловая кислота	Se (IV) - 0,01М	$E = -0,7$ В $t = 70^\circ\text{C}$ $\tau = 10$ мин	Черный, тонкий	

Результаты анализа, выполненного с помощью сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют о содержании олова и селена в полученном образце, близком к эквивалентному и о близости состава полученного покрытия к стехиометрическому составу соединения SnSe.

Был проведен рентгенофазовый анализ тонкой пленки селенида олова (II), электроосажденной на молибденовую подложку. Для определения фазового состава с помощью полученной рентгенограммы (рисунок 4) были определены характерные межплоскостные расстояния. Наиболее ярко выраженные рефлексы SnSe приходятся на $d = 1,73$ и $2,91$.

Морфология поверхности полученных осадков после термической обработки была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5).

Из микрофотографий, полученных методом СЭМ, видно, что осадок селенида олова равномерно распределен по всей поверхности молибденовой подложки. Он состоит из хорошо ограненных кристаллов, минимальный размер которых составляет 50-70 нм.

Результаты измерения типа проводимости электрохимически осажденных пленок селенида олова на молибденовой подложке с помощью фотоэлектрического метода с полихроматическим освещением показали p-тип проводимости. Это означает, что основными носителями заряда в полупроводнике являются дырки.

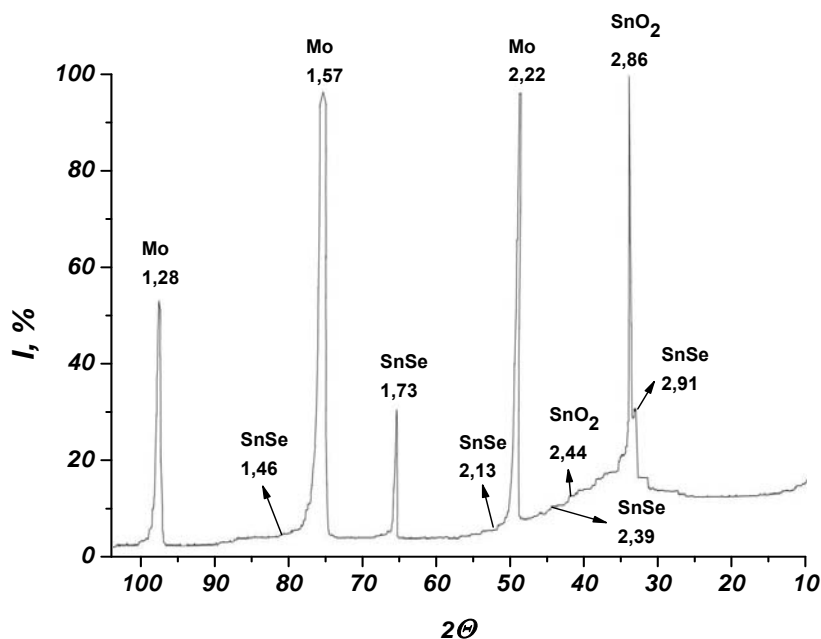


Рисунок 4 – Рентгенограмма селенида олова (II), полученного ступенчатым осаждением на молибденовой подложке

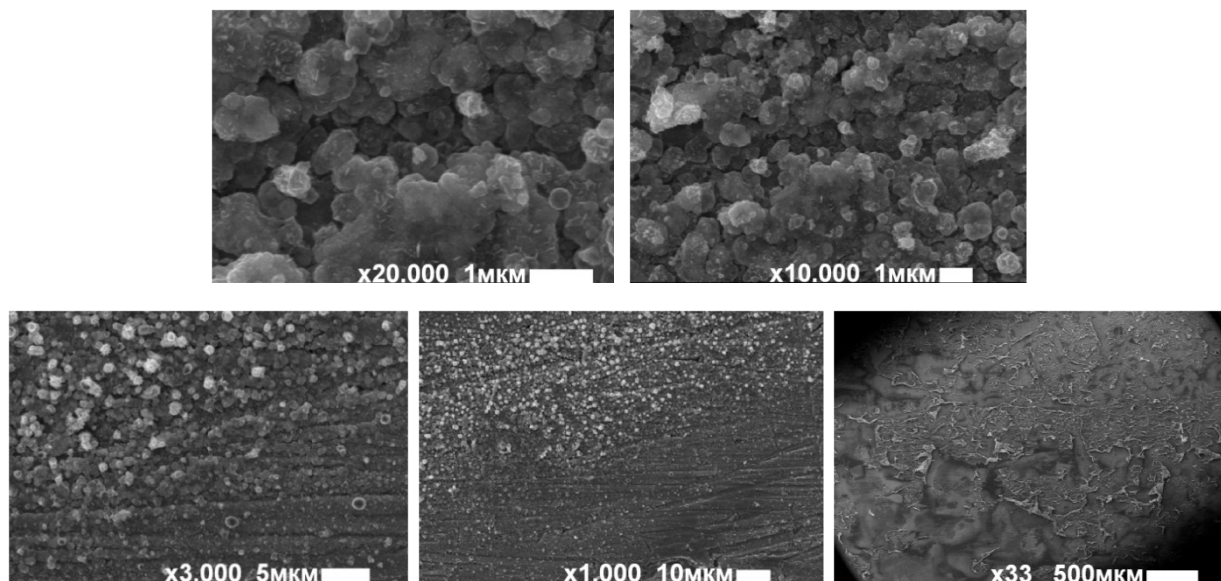


Рисунок 5 – Микрофотографии пленок SnSe, полученных ступенчатым осаждением на молибденовой подложке

Заклучение. Проведено исследование электрохимического поведения ионов селена (IV) в электролите на основе 0,2М цитрата натрия при pH = 7,55-8,16 и ионов Sn (II) на молибденовом электроде. Установлено, что при восстановлении селена (IV) на Мо возможно химическое взаимодействие селена с молибденом, приводящее к образованию на поверхности электрода красно-коричневого плотно прилегающего осадка. Олово (II) осаждается на Мо в виде плотной серой пленки, которая в дальнейшем используется как электрод для осаждения селена. В процессе двух-стадийного осаждения и дальнейшего отжига олово и селен полностью реагируют с образованием осадка селенида олова содержащего (at%) Se – 48,8 и Sn – 51,2. Разработанный двух-стадийный метода электроосаждения селенида олова позволил получить мелкокристаллический осадок SnSe с р- типом проводимости на поверхности молибденовых пластин, которые могут быть использованы в качестве обратного контакта в составе каскадных тонкопленочных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия т. 4, М., 1995. 617-618 с.
- [2] Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 16-17с.
- [3] Держачева М.Б. Тонкопленочные халькогенидные фотоэлементы. Мировые достижения и казахстанские разработки // Промышленность Казахстана. 2014. №2. 22-27 с.
- [4] Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium. I. The -2 States. // J. Am. Chem. Soc. 1948. № 70. P. 4115–4120.
- [5] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Polarography of selenium (IV). // Anal Chem. 1963. №35. P.1128–1132.
- [6] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Use of highly acid supporting electrolytes in polarography. Observed changes in polarographic waves of selenium (IV) upon standing. // Anal Chem. 1965. № 37. P. 425–427.
- [7] Zuman P., Somer G. Polarographic and voltammetric behavior of selenous acid and its use in analysis. // Talanta. 2000. № 51. P. 645–665.
- [8] Zainal Z., Saravanan N., Anuar K., Hussein M.Z., Yunus W.M.M. Solid-State Mater. Adv. Technol. // Mater. Sci. Eng. B. 2004. P. 181.
- [9] Subramanian B., Mahalingam T., Sanjeeviraja C., Jayachandran M., Chockalingam M. J. Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films // Thin Solid Films. 1999. P. 119.
- [10] Tran Quan D. SnSe thin films synthesized by solid state reactions // Thin Solid Films. 1987. P. 197.
- [11] Xie Y., Su H., Li B., Qian Y. A direct solvothermal route to nanocrystalline selenides at low temperature // Mater. Res. Bull. 2000. P. 459.
- [12] Nuriev I.R., Salaev E.Y., Sharifova A.K. ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures // Ser. Fiz.-Tekh. Mat. Nauk 3. 1982. p. 91.
- [13] Pathinettam Padiyan D., Marikani A., Murali K.R. Electrical and Photoelectrical Properties of Vacuum Deposited SnSe Thin Films // Cryst. Res. Technol. 2000. P. 949.
- [14] Xue M.Z., Yao J., Cheng S.C., Fu Z.W. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates // J. Electrochem. Soc. 2006. P. 270.
- [15] Teghil R., Santagata A., Marotta V., Orlando S., Pizzella G., Giardini-Guidoni A., Mele A. Characterization of the plasma plume and of thin film epitaxially produced during laser ablation of SnSe // Appl. Surf. Sci. 1995. P. 505.
- [16] Von Hippel A., Bloom M.C. The electroplating of metallic selenium. // J Chem Phys. 1950. № 18. P.1243–1251.
- [17] Graham A.K., Pinkerton H.L., Boyd H.J. Electrodeposition of amorphous selenium. // J. Electrochem Soc. 1959. № 106. P. 651–654.
- [18] Engelken R.D., Berry A.K., Van Doren T.P., Boone J.L., Shahnazary A. Electrodeposition and analysis of tin selenide films // J Electrochem Soc. 1986. P. 581–585
- [19] Dergacheva M.B., Urazov K.A. Electrodeposition Se(IV) and Cu(II) ions on vitreous carbon electrode // Eurasian Chem. Tech. Journal. 2009. V.11. P.7-11.
- [20] Пятницкий И.В. Комплексные соединения металлов с оксикислотами // Успехи химии. 1963. Т. XXXII. вып. 1. 93-115 с.

REFERENCES

- [1] Zefirov N.S., Kulov N.N. Chemical Encyclopedia Vol. 4, Moscow, 1995. p.617-618. (in Russ.)
- [2] Nazarenko I.I., Ermakov A.N. Analytical chemistry of selenium and tellurium. M.: Nauka, 1971. p.16-17. (in Russ.)
- [3] Dergacheva M.B. Thin-film chalcogenide solar cells. World achieve development and Kazakhstan // Industry of Kazakhstan. 2014. №2. p.22-27. (in Russ.)
- [4] Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium. I. The -2 States. J. Am. Chem. Soc. **1948**. № 70. P. 4115–4120. (in Eng.)
- [5] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Polarography of selenium (IV). Anal Chem. **1963**. №35. P.1128–1132. (in Eng.)
- [6] Christian G.D., Knoblock E.C., Purdy W.C. Use of highly acid supporting electrolytes in polarography. Observed changes in polarographic waves of selenium (IV) upon standing. Anal Chem. **1965**. № 37. P. 425–427. (in Eng.)
- [7] Zuman P., Somer G. Polarographic and voltammetric behavior of selenous acid and its use in analysis. Talanta. **2000**. № 51. P. 645–665. (in Eng.)
- [8] Zainal Z., Saravanan N., Anuar K., Hussein M.Z., Yunus W.M.M. Solid-State Mater. Adv. Technol. Mater. Sci. Eng. B. **2004**. P. 181. (in Eng.)
- [9] Subramanian B., Mahalingam T., Sanjeeviraja C., Jayachandran M., Chockalingam M.J. Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films. Thin Solid Films. **1999**. P. 119. (in Eng.)
- [10] Tran Quan D. SnSe thin films synthesized by solid state reactions. Thin Solid Films. **1987**. P. 197. (in Eng.)
- [11] Xie Y., Su H., Li B., Qian Y. A direct solvothermal route to nanocrystalline selenides at low temperature. Mater. Res. Bull. **2000**. P. 459. (in Eng.)
- [12] Nuriev I.R., Salaev E.Y., Sharifova A.K. ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures. Ser. Fiz.-Tekh. Mat. Nauk 3. **1982**. p. 91. (in Eng.)
- [13] Pathinettam Padiyan D., Marikani A., Murali K.R. Electrical and Photoelectrical Properties of Vacuum Deposited SnSe Thin Films. Cryst. Res. Technol. **2000**. P. 949. (in Eng.)
- [14] Xue M.Z., Yao J., Cheng S.C., Fu Z.W. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates. J. Electrochem. Soc. **2006**. P. 270. (in Eng.)

- [15] Teghil R., Santagata A., Marotta V., Orlando S., Pizzella G., Giardini-Guidoni A., Mele A. Characterization of the plasma plume and of thin film epitaxially produced during laser ablation of SnSe. *Appl. Surf. Sci.* **1995**. P. 505. (in Eng.)
- [16] Von Hippel A., Bloom M.C. The electroplating of metallic selenium. *J Chem Phys.* **1950**. № 18. P.1243–1251. (in Eng.)
- [17] Graham A.K., Pinkerton H.L., Boyd H.J. Electrodeposition of amorphous selenium. *J. Electrochem Soc.* **1959**. № 106. P. 651–654. (in Eng.)
- [18] Engelken R.D., Berry A.K., Van Doren T.P., Boone J.L., Shahnazary A. Electrodeposition and analysis of tin selenide films. *J Electrochem Soc.* **1986**. P. 581–585 (in Eng.)
- [19] Dergacheva M.B., Urazov K.A. Electrodeposition Se (IV) and Cu (II) ions on vitreous carbon electrode. *Eurasian Chem.Tech.Journal.* **2009**. V.11.P.7-11. (in Russ.)
- [20] Piatnitski I.V. Complex metal compounds with hydroxy acids // *Russian Chemical.* 1963. Т.НННН. Issue 1. p.93-115. (in Russ.).

ҚАЛАЙЫ СЕЛЕНИДІН МОЛИБДЕН ПОДЛОЖКАСЫНА ЖАҢА ЕКІ САТЫЛЫ ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ ӘДІСІН ЖАСАУ

М. Б. Дергачева, К. А. Уразов, А. Е. Нургазина, Г. М. Хусурова, В. И. Яскевич

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

Тірек сөздер: электрохимиялық тұндыруы, вольтамперометриялық әдісі, қалайы селениді.

Аннотация. Натрий цитраты ерітіндісіндегі селен (IV) және қалайы (II) иондарының электрохимиялық қасиеті молибден электродында зерттелді рН = 6-8. Селен (IV) иондарының концентрациясына байланысты - 0,6÷-1,0 В потенциалдар аралығында катодты тоқтың өсуі анықталды. Бұл ерітінділерде қалайы (II) иондарының тотықсыздануы -0,95 -1,0 В потенциалдар аралығында жүреді. Қалайы (II) күшті тотықсыздандырғыш қасиет көрсетеді және ерітіндідегі селен (IV) иондарын аморфты селенге Se (0) дейін тотықсыздандырады. Қалайы селенид жұқа қабықтарын молибден электродында электрохимиялық тұндыру үшін жаңа екі сатылы әдіс даярланды, алдымен молибден подложкасына қалайы тұндырылып, бетіне басқа электродтан селен тұнбасы орнатылды.

Қалайы селенид тұнбасы аумағы 1.5 см² молибденде алынды. Қалайы селениді қабықтарының жақсы кристаллдануы үшін тұндырылған тұнбалар термиялық өңдеуден өткізілді. Тұнбалардың құрамы SnSe стехиометриясына жақын.

Сканерлі электронды микроскопия, рентгенофазалық анализ көмегімен алынған тұнбалардың қасиеттері анықталды. Қалайы селенид тұнбасы подложка бетінде бірқалыпты орналасқаны көрсетілді. р-типті өткізгіштігі анықталды.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 13 – 18

**TECHNOLOGY OF PROCESSING
OF THE GRANULATED SLAGS OF LEAD PRODUCTION****Zh. E. Daribayev, G. U. Abishova**

International Kazakh-Turkish University named by Kh. A. Yesevi, Turkestan, Kazakhstan.

E-mail: abish_gul@mail.ru

Keywords: lead, slag, granule, waste, processing, waste-free technology.

Abstract. The technology of processing of the granulated slags of lead production is given in this article. Research of new schemes of processing of slags of lead melting with extraction of all valuable components and use of final slags for receiving construction materials will allow to use initial raw materials completely. Use of waste of metallurgical industry for production of construction materials allows to receive a new considerable and cheap source of non-ferrous and rare metals. A problem that annually in the Southern Kazakhstan area over 180 million tons of industrial wastes and more than 100 tons of the forbidden and unsuitable pesticides concentrated in various dumps occupying the considerable spaces and polluting environment collect.

УДК 691.74

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ
ШЛАКОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА****Ж. Е. Дарибаев, Г. У. Абишова**

Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясави, Туркестан, Казахстан

Ключевые слова: свинец, шлак, гранула, отходы, переработка, безотходная технология.

Аннотация. В статье приведена технология переработки гранулированных шлаков свинцового производства. Исследование новых схем переработки шлаков свинцовой плавки с извлечением всех ценных составляющих и применение конечных шлаков для получения строительных материалов позволят полностью использовать исходное сырье. Использование отходов металлургической промышленности для производства строительных материалов позволяет получить новый значительный и дешевый источник цветных и редких металлов. Проблема в том, что ежегодно в Южно-Казахстанской области накапливается свыше 180 млн. тонн промышленных отходов и более 100 тонн запрещенных и непригодных пестицидов, сконцентрированных в различных отвалах, занимающих значительные площади и загрязняющих окружающую среду.

Производство цветных металлов из-за низкого содержания полезных компонентов в рудах сопровождается образованием большого количества техногенных отходов. Эти отходы, сконцентрированные в различных отвалах, занимают значительные площади, загрязняя окружающую среду. Одним из путей рационального использования сырья, экономии природных ресурсов является совершенствование технологии комплексной переработки минерального сырья, создание малоотходных и безотходных технологий, вовлечение в переработку бедных, забалансовых руд, отходов обогащения и металлургического производства. Использование отходов данной отрасли в республике находится в настоящее время на низком уровне [1].

В последние годы ценные свойства шлаков все больше привлекают внимание ученых и практиков во всем мире к проблеме применения шлаков в строительстве. Вместе с тем исследование

новых схем переработки шлаков свинцовой плавки с извлечением всех ценных составляющих (цинк, свинец, медь, железо и др.) и применение конечных шлаков для получения строительных материалов позволят полностью использовать исходное сырье. В этом случае свинцовые заводы не будут иметь никаких отходов, в частности, шлаковых отвалов.

В Южно-Казахстанской области накоплено свыше 180 млн. тонн промышленных отходов и более 100 тонн запрещенных и непригодных пестицидов [2]. Наибольшее количество шлаков сосредоточено в отвалах Балхашского медеплавильного завода – 35 млн. тонн, в отвалах Жезказганского медеплавильного завода – 7,5 млн. тонн, Иртышского медеплавильного завода – 9 млн. тонн, Шымкентского свинцового завода (ЗАО «Южполиметалл») – 9 млн. тонн, Лениногорского свинцового завода – 4 млн. тонн. Среднегодовой выход шлаков предприятий производства цветных металлов РК при условии их работы на проектной мощности составляет 1400 тыс. тонн. Поэтому шлаки – это техногенное сырье, в котором находится около 3,4 млн. тонн цинка, 0,5 млн. тонн меди и 0,4 млн. тонн свинца [3].

Использование отходов металлургической промышленности для производства строительных материалов позволяет получить новый значительный и дешевый источник цветных и редких металлов.

При производстве пористых заполнителей наиболее эффективным методом является метод агломерационного обжига. В этом случае расширяются допустимые пределы изменения химического состава отходов промышленности, пригодных для производства заполнителя, обеспечивается высокая производительность теплового агрегата, создаются предпосылки для полной механизации и автоматизации всего производства.

В Казахстане альтернативные переработки гранулированных шлаков цветной металлургии в строительные материалы попросту нет. Это направление является наиболее перспективным и эколого-экономически эффективным, поскольку эта проблема решается комплексно. И наша задача состоит в том, что необходимо разработать физико-химические основы и технологии производства аглопорита – пористого заполнителя для легких бетонов – из шлаков террикона свинцового завода.

Исследование кинетики горения угольной мелочи, нефтяного шлама и древесной опилки в сырцовых шлаковых гранулах проводили в два этапа: 1-ый этап исследований проводились на лабораторной установке, 2-ой этап – на укрупненной агломерационной установке.

Для получения аглопорита из шлака Шымкентского свинцового завода были приготовлены 3 состава шихты, с использованием в качестве твердого топлива: с угольной мелочью, с нефтяным шламом, с древесными опилками.

Выгорание углерода из образцов гранул с угольной мелочью в изотермических условиях при различных температурах приведено на рисунке 1.

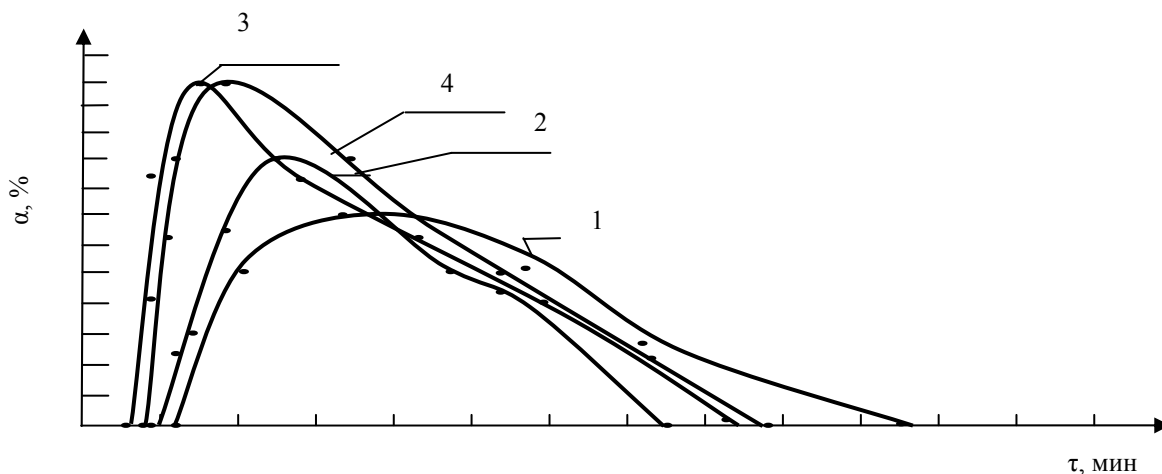


Рисунок 1 – Графическая зависимость выгорания углерода из образцов гранул с угольной мелочью, °C: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000

При равномерном повышении температуры в печи от 700 до 1000 °С продолжительность обжига гранул сокращается, так как при подъеме температуры обжига увеличивается интенсивность обжига гранул угольной мелочи. Как правило, горение угольной мелочи проходит в два этапа: сначала сгорают легколетучие составляющие угля, а затем весь коксовый остаток. Но в данной графической зависимости такая закономерность не соблюдается, так как горение угольной мелочи и реакция испарения влаги проходят одновременно. Испаряющаяся вода, образуя большое количество микропор, увеличивает поверхность соприкосновения реагирующих компонентов. Поэтому в диффузионной области процесс горения может быть интенсифицирован путем повышения температуры расплавления материала, увеличения скорости просасывания воздуха, уменьшения диаметра гранул и повышения их пористости.

Между тепловыделением (Q), температурой (T) и площадью термограмм (S) в координатах $\Delta T = f(\tau)$ существует взаимосвязь:

$$Q = \tau \int_{T_1}^{T_2} ds$$

То есть степень протекания процесса (α) за определенное время пропорциональна отношению площади термограммы к максимальной площади, соответствующей максимальному протеканию процесса. Для расчета степени протекания процесса в этом случае используется формула:

$$\alpha_{\tau_i} = Si/S_{max} \cdot q_c/q_b \cdot 100,$$

где α_{τ_i} – степень протекания процесса ко времени τ ; Si – площадь термограммы, соответствующая времени τ ; q_n – начальная масса углерода в грануле, г; q_k – конечная масса углерода в грануле, г.

После проведения термообработки обожженные гранулы с угольной мелочью, древесными опилками и нефтяным шламом прокаливаются в муфельной печи при t^0 1000°С 1 час для определения остаточного несгоревшего углерода.

На рисунке 2 приведены кривые степени выгорания коксового остатка от температуры и от продолжительности обжига. Анализируя кривые, можно заметить, что при обжиге предварительно термообработанной гранулы степень выгорания коксового остатка из влажной гранулы начиная

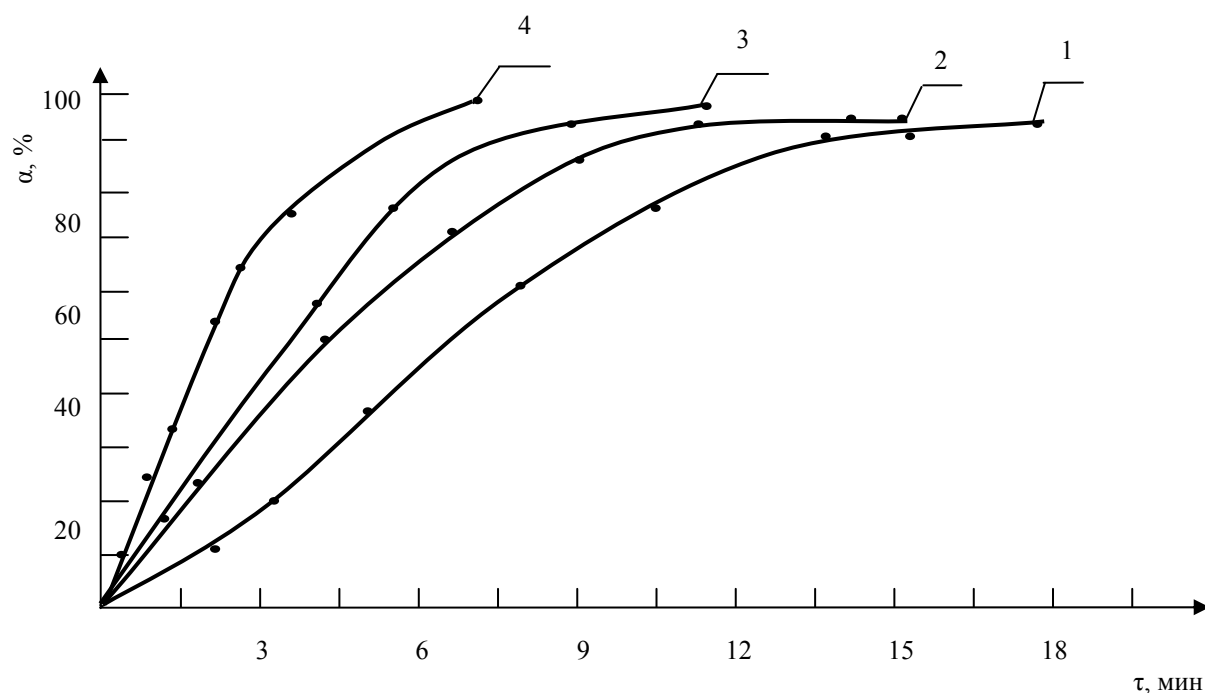
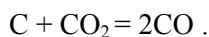
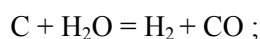


Рисунок 2 – (Угольная мелочь), °С: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000

с температуры 700 °С составила 97%, при температуре 800 и 900 °С – 98% и при температуре 1000 °С достигла 99%. Выгорание коксового остатка из гранул связано со значительными трудностями, особенно во время образования жидкой фазы, так как доставка кислорода воздуха, необходимого для выгорания этого остатка, из-за спекания шихты будет затруднена. Однако выжигание его возможно при наличии паров воды и CO₂, способствующих пирогенетическому разложению коксового остатка по реакциям:



Далее оксид углерода, выходя на поверхность гранулы, в окислительной среде сгорает гомогенно. По кривым 1-4, полученным при обжиге гранул в фиксированных температурах, соответственно 700, 800, 900 и 1000 °С, можно отметить, что с ростом уровня температуры обжига повышается степень выгорания коксового остатка из гранул.

Процесс горения коксового остатка в грануле является гетерогенным, где участвуют твердые, жидкие и газообразные вещества, которые обуславливают скорость протекания реакции окисления и полноты его выгорания. Для детального изучения процесса горения коксового остатка, с точки зрения химической кинетики, рассчитывали кажущиеся энергии активации выгорания коксового остатка при фиксированных температурах.

Для описания экспериментальных кинетических кривых для гетерогенных реакций, где наряду с твердой и газовой фазой в реакционной среде присутствует и жидкая фаза в виде минерального расплава использовалось уравнение Колмогорова-Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp \{ - K \tau^n \},$$

где τ – продолжительность; K – константа, связанная с константой скорости (K) химической реакции; n – параметр, зависящий от механизма реакции.

Логарифмируя это уравнение, получаем следующее линейное уравнение:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln K + n \ln \tau$$

Построив графическую зависимость степени выгорания коксового остатка от продолжительности обжига в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln K + n \ln \tau$ (рисунок 3), можно определить параметры k и n .

Для расчета $E_{\text{каж}}$ необходимо, в соответствии с поправкой В. Г. Саковича [4], определить параметры константы скорости реакции из выражения:

$$K = K^{1/n}$$

Определение $E_{\text{каж}}$ графическим методом можно осуществить, используя зависимость $\ln K = f(1/T)$, когда известно значение константы скорости при трех четырех температурах. Зависимость K – константы скорости реакции углерода в изотермическом режиме показан на рисунке 3 в правом верхнем углу.

По $\text{tg } \varphi$ прямой определяется параметр « n », например, $\text{tg } \varphi_1 = n_1$, $\text{tg } \varphi_2 = n_2$, $\text{tg } \varphi_3 = n_3$. Отрезки Ol , Om , On характеризуют значение $\ln K_1$, $\ln K_2$, $\ln K_3$, соответственно, для температур T_1 , T_2 , T_3 . Антилогарифмированием из графических значений $\ln K_i$ необходимо определить K_1 , K_2 , K_3 .

Расчет $E_{\text{каж}}$ проводится по формуле:

$$E_{\text{каж}} = 8,314 \cdot \text{tg } \varphi \text{ (дж/моль)}, \text{ где } \text{tg } \varphi = OB/OA$$

После определения $E_{\text{каж}}$, по ее значениям устанавливаем режим протекания реакции окисления коксового остатка угля в термообработываемых гранулах.

Таким образом, $E_{\text{каж}}$ в случае введения в состав шихты угольной мелочи равна 1,995 кДж/моль.

Было выявлено, что $E_{\text{каж}}$ в случае введения в состав шихты угольной мелочи равна 1,995 кДж/моль. Выявленные кажущиеся энергии активации позволили сделать вывод о том, что процесс горения протекает в диффузионной области. Это объясняется низкой вязкостью шлакового расплава, что кислород воздуха легко прорывается сквозь жидкотекучего расплава шлака к

горящим частицам углерода, тем самым освобождая путь и к выходу продуктам реакции окисления углерода, к реакционной поверхности.

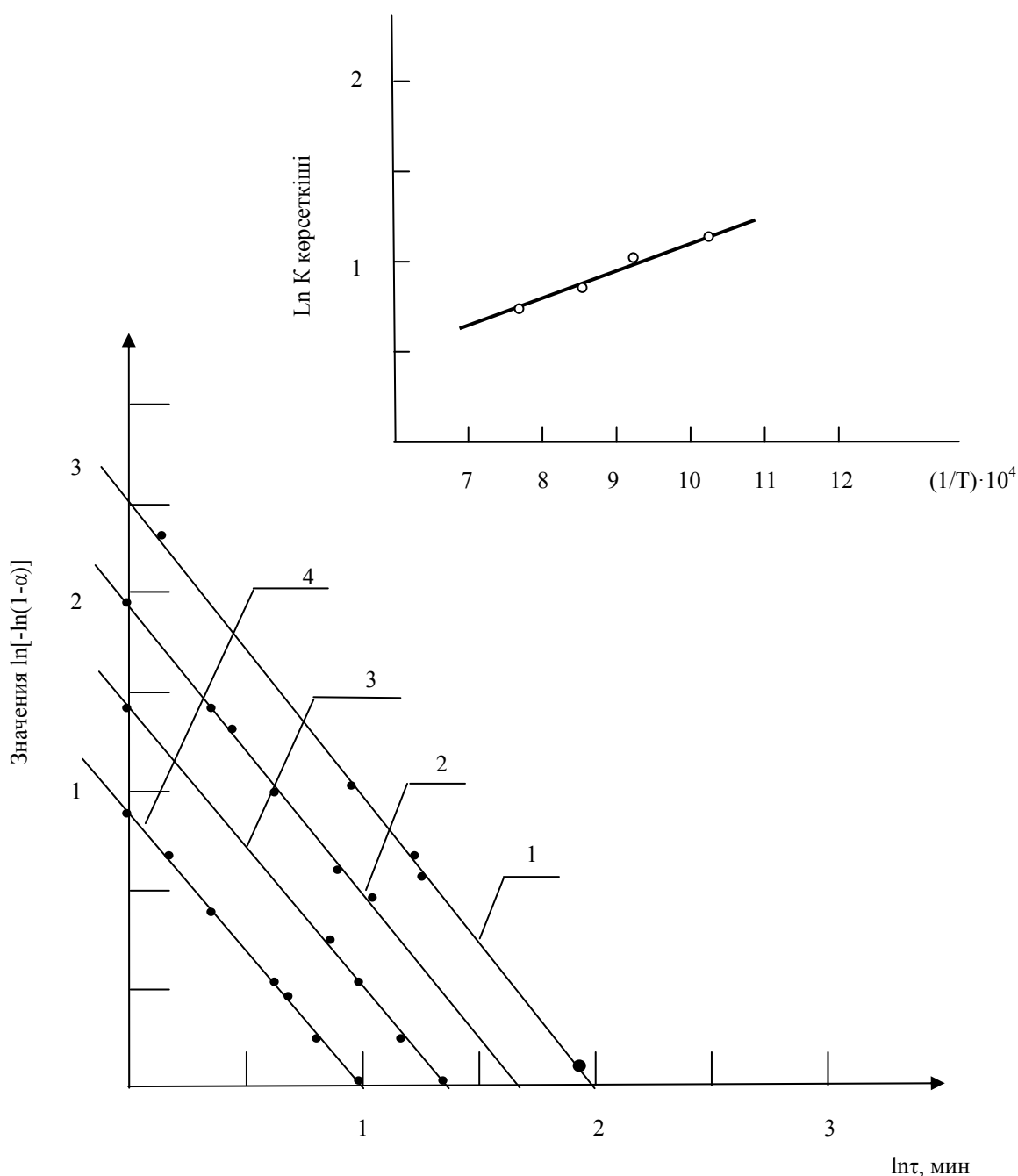


Рисунок 3 – (Угольная мелочь), °С: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 1000.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сырьевой потенциал Казахстана / Жаркенов М.И. //Горный журнал.- 1997.-№10.-С.14-17.
- [2] Акбасова А.Ж, Саинова Г.А., Акбасова А.Д. Почвоведение. Алматы, 2006. Учебное пособие. 170 стр.
- [3] Разработка физико-химических основ и технологии извлечения Cu, Zn и Pb из оксидно-сульфидного сырья хлоридной продувкой. // Автореферат д.т.н. Айткулов Д.К. Алматы, 2001, 50 стр.
- [4] Сакович В.Г. Ученые записи ТГУ // Серия «Химия».-1955, № 26.-С.101-103.

REFERENCES

- [1] Raw potential Kazakhstan / Zharkenov M. I.//Mountain magazine. - 1997.-№10. - Page 14-17.
[2] Akbasova A.Zh., G.A. Sainov, Akbasov A.D. Soil science. Almaty, 2006. Manual. 170 p.
[3] Development of physical and chemical bases and technology of extraction of Cu, Zn and Pb from oksidno-sulphidic raw materials a chloride purge.//Abstract Dr.Sci.Tech. Aytkulov of D. K. Almata, 2001, 50 p.
[4] Sakovich V. G. Scientific records TGU//Chemistry Series.-1955, No. 26. - Page 101-103.

**ҚОРҒАСЫН ӨНДІРІСІНІҢ ТҮЙІРШІКТЕЛГЕН
ШЛАКТАРЫН ӨНДЕУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ**

Ж. Е. Дәрібаев, Г. У. Абишова

Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

Тірек сөздер: қорғасын, шлак, түйіршік, қалдықтар, өңдеу, қалдықсыз технология.

Аннотация. Мақалада қорғасын өндірісінің түйіршіктелген шлактарды өңдеудің технологиясы келтірілген. Қорғасын балқымасының шлактарын өңдеу барысында бағалы барлық құрауыштарын бөліп алып және соңғы шыққан шлактардан құрылыс материалдарын алудың жаңа әдісі бастапқы шикізатты толық қолданудың жолдары зерттелген. Металлургия өндірісінің қалдықтарын құрылыс материалдарды алу үшін қолдану әдісі түсті және сирек кездесетін металлдардың жаңа маңызды және арзан шығу көзінің мүмкіндігі болып табылады. Негізгі мәселе, Оңтүстік-Қазақстан облысында жыл сайын өндірістік қалдықтардың 180 млн. тоннадан аса және тыйым салынған әрі жарамсыз пестицидтердің шамамен 100 тоннасы үлкен аудандарды алып әр түрлі қайырмаларда жинақталып, қоршаған ортаны ластауда.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 18 – 25

**PROVISIONAL ULTRASONIC TREATMENT AND
RADIATION EXPOSURE OF CARBON-CONTAINING INDUSTRIAL
AND DOMESTIC WASTES TO THE HYDROGENATION
THERMOCATALYTIC PROCESSING**

Zh. Kh. Tashmukhambetova^{1,2}, E. A. Aubakirov^{1,2}, K. E. Burkhanbekov^{1,2*}, G. B. Makanova¹

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

²SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan.

*E-mail: burhanbekov@mail.ru

Key words: rubber, plastic, ultrasound, radiation, hydrogenation.

Abstract. This paper represents the results of studies of the influence of non-traditional provisional preparation methods of industrial and domestic carbon containing wastes (tires and plastics) by ultrasound treatment and radiation exposure to the hydrogenation thermocatalytic processing. Ultrasonic treatment of industrial and domestic wastes was carried out in a laboratory ultrasonic multifunctional complex in the range of intensity $I = 1-5 \text{ W/cm}^2$ and $\tau = 50-150 \text{ s}$ time. According to the sonication results of the test mixture at room temperature doesn't give a

clear pattern for the exit of gaseous and liquid products and was defined a slightly dependence on the cavitation intensity and time of processing. The total yield of distillate liquid was within 54,4-61,0 wt.% and the yield of gases 11,7-17,6 wt.%. Radiation treatment of the samples was carried out on a linear electron accelerator, in an inert medium at a density of $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ electron flux and the dose ranged from 100 to 500 kGy. The conclusion follows that the irradiation of rubber and plastic in the investigated intervals has not give an effect on the yield of light distillates of catalytic hydrogenation process. Just, slightly increased the output of the gas fraction, about 4-5 wt.%. The hydrocarbon compound of gas composition was determined by gas chromatography with mass spectrometric detection.

УДК 678.5: 502,171

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА И РАДИАЦИОННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННО-БЫТОВЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ К ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Ж. Х. Ташмухамбетова^{1,2}, Е. А. Аубакиров^{1,2},
К. Е. Бурханбеков^{1,2*}, Г. Б. Маканова¹

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

²НИИ новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: резина, пластмасса, ультразвук, облучение, гидрогенизация.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния нетрадиционных методов подготовки сырья к гидрогенизационной термокаталитической переработке промышленно-бытовых отходов (автошины и пластмассы) предварительной обработкой ультразвуком и радиационным облучением. Ультразвуковая обработка промышленно-бытовых отходов проводилась в многофункциональном лабораторном ультразвуковом комплексе в интервале значений интенсивности $I = 1-5 \text{ Вт}/\text{см}^2$ и при $\tau = 50-150 \text{ с}$ времени. По результатам ультразвуковой обработки исследуемой смеси при комнатной температуре не дает четкой закономерности по выходу газообразных и жидких продуктов и мало зависит от интенсивности и времени кавитационной обработки. Суммарный выход жидкого дистиллята составил 54,4-61,0 масс.%, а выход газов 11,7-17,6 масс.%. Радиационная обработка исследуемых образцов осуществлялась на линейном ускорителе электронов в инертной среде с плотностью потока электронов $2 \text{ мкА}/\text{см}^2$ и доза варьировалась в пределах от 100 до 500 кГр. Показано, что облучение резин и пластмасс в исследуемых интервалах существенного влияния на выход светлых дистиллятов в процессе гидрогенизационной каталитической переработки не оказывает. Незначительно увеличился выход газовой фракции, примерно на 4-5 масс.%. Углеводородный состав газа определялся методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Введение. В настоящее время в мире ежегодно накапливается большое количество изношенных автомобильных шин, резиносодержащих отходов, отходов пластмасс и полимерных материалов. Они относятся к трудно биоразлагаемым и неструктурным отходам и представляют большую потенциальную опасность для окружающей среды [1-5].

В связи с этим необходимо разработать эффективные способы утилизации изношенных автомобильных шин, резиносодержащих отходов, отходов пластмасс и полимерных материалов, что позволит одновременно решить проблему вторичного их использования, охраны окружающей среды и производства дополнительных видов источников энергии, потому что изношенные автомобильные шины и отходы пластмасс являются ценным вторичным сырьем, хорошо сохраняющимся в количественном и в качественном отношении, и экономически выгодным продуктом, имеющим высокий потенциал переработки [6-11].

Одним из таких направлений является их термическая и термокаталитическая деструкции в углеводородные фракции, которые после соответствующей обработки могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива [12-16].

Предварительная обработка автошины и пластмассы известными физико-химическими способами может оказывать существенное влияние на изменение их структуры и углеводородного

состава, а в ряде случаев и реакционной способности, что позволяет усовершенствовать технологии переработки отходов и повысить селективность относительно получаемого спектра продуктов.

В работе исследована предварительная ультразвуковая обработка и радиационное облучение отходов автошин и пластмасс, а также дальнейшая их термокаталитическая переработка с пастообразователем, которая является источником водорода и связующим компонентом для сырья и катализатора [17, 18].

Экспериментальная часть

Опыты проводили на установке периодического действия под давлением 0,5 МПа и температуре 450 °С в режиме непрерывного перемешивания. Продолжительность опыта 15 мин. Соотношение пастообразователя (ПО) и отходов равен – 1 : 1 [19].

В качестве сырья использовали смесь «резина-пластмасса» состава 1 : 1 с размером частиц от 2,0 до 6,0 мм. В качестве катализатора процесса был использован композитный катализатор на основе отхода ферросплавного производства (ОФП) и природного цеолита месторождения Тайжуген, обогащенного геландитом-клиноптилолитом в соотношений 40 : 60 в объеме 2% от массы сырья [20]. Как источник водорода и связующий компонент для сырья и катализатора был взят пастообразователь на основе тяжелого остатка дистилляции нефти месторождения «Кумколь» с температурой начала кипения выше 500 °С [18].

Ультразвуковую обработку проводили в многофункциональном лабораторном ультразвуковом комплексе МЛУК-3/22-ОЛ.

Радиационную обработку образцов осуществляли на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 6 МэВ в инертной среде.

Анализ газовой смеси проводили на газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 6890N/5973N.

Результаты и обсуждение

Параметры ультразвуковой обработки варьировали в интервале значений интенсивности – $I = 1-5 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 50-150 \text{ с}$ времени. Ультразвуковая обработка существенного влияния на дисперсность и структурные изменения органической части резины и пластмассы, как следует из приведенных в таблице 1 значений, не оказывает. Ранее нами было определено, что обработка ультразвуком резиновой крошки со степенью дисперсности 0,6-0,8 мм в воде практически не оказывает существенного влияния на выход жидкого продукта и его фракционный состав при оптимальных условиях проведения процесса ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, ПО-резина = 1 : 1, катализатор – ОФП-цеолит = 60 : 40 (2% масс.), $P = 0,5 \text{ МПа}$, $\tau = 60 \text{ мин}$ [19]).

Таблица 1 – Выход жидких продуктов переработки обработанных ультразвуком отходов автошин и пластмасс

I , Вт/см ²	t , с	$V_{\text{газа}}$, масс. %	ЖФ, $T_{\text{кип}}$, до 180 °С масс. %	ЖФ, $T_{\text{кип}}$, 180-250 °С масс. %	ЖФ, $T_{\text{кип}}$, 250-320 °С масс. %	$m_{\text{сух.ост.}}$, масс. %	Потери масс. %
1	50	17,60	18,60	18,70	19,80	17,43	7,87
	100	16,63	20,00	23,10	14,90	11,45	13,92
	150	16,30	18,40	19,90	21,60	12,89	10,91
3	50	11,70	15,20	25,10	14,10	19,36	14,54
	100	14,20	18,70	14,80	22,90	17,53	11,87
	150	13,42	20,80	17,30	19,80	16,47	12,21
5	50	14,92	24,40	22,60	10,12	19,50	8,46
	100	17,40	18,60	26,90	13,50	11,72	11,88
	150	15,70	23,00	27,60	10,40	13,81	9,49

Ультразвуковая обработка пластмассовой крошки, измельченной до степени дисперсности 2,0, 4,0, 6,0 мм в воде в исследуемых режимах, оказалась практически нецелесообразной, поскольку кавитационного воздействия на столь прочный, жирный и адгезионноустойчивый материал, практически, не происходило. Поэтому для исследования влияния кавитационной обработки на состав и выход продуктов гидрогенизационной термокаталитической переработки использовали смесь резина-пластмасса состава 1 : 1 с размером частиц от 2,0 до 6,0 мм.

Как следует из приведенных в таблице 1 значений, обработка исследуемой смеси автошин и пластмасс при $I = 1, 3, 5 \text{ Вт/см}^2$ в интервале значений времени обработки 50, 100, 150 сек при комнатной температуре не дает четкой закономерности по выходу газообразных и жидких продуктов, а также по выходу легких до $180 \text{ }^\circ\text{C}$, средних $180\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ и тяжелых дистиллятов $250\text{-}320 \text{ }^\circ\text{C}$.

Суммарный выход жидкого дистиллята колеблется в пределах 54,4-61,0 масс.% (рисунок 1). Выход газов 11,7-17,6 масс.% и, как видно из таблицы 1, мало зависит от интенсивности и времени кавитационной обработки.

Как известно, эффект кавитации сопровождается микровзрывами, ультразвуком, а также механическими срезами и соударениями при воздействии сотен режущих пар,двигающихся навстречу друг другу с высокой линейной скоростью. Величина этой скорости составляет несколько десятков метров в секунду, что дает возможность разрезать диспергируемое вещество на мельчайшие микрочастицы сотнями тысяч микроимпульсов.

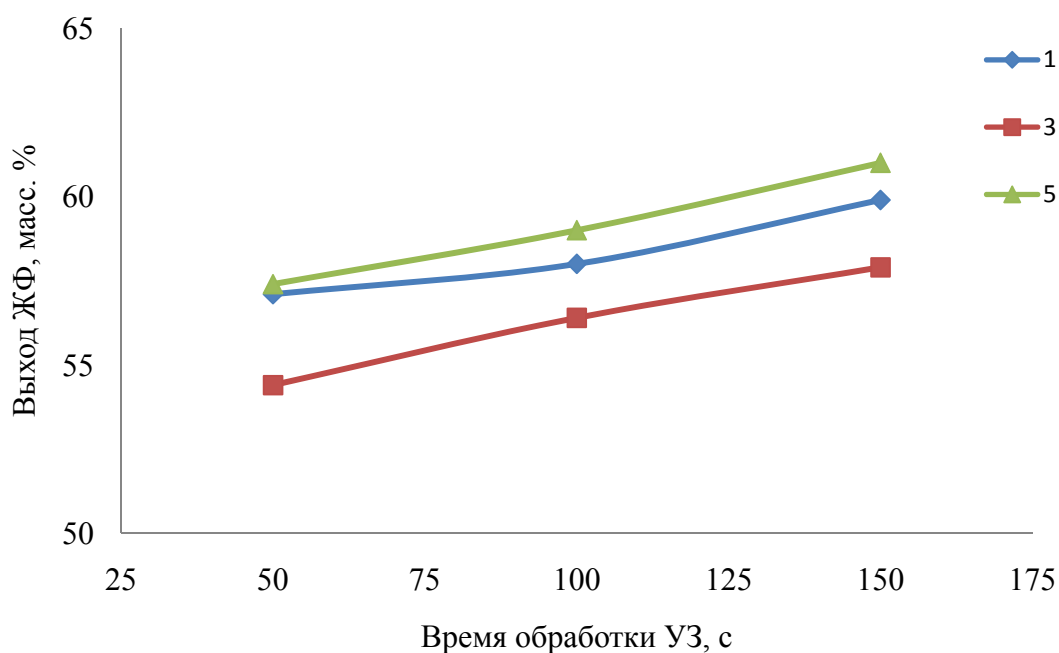


Рисунок 1 – Зависимость выхода жидкой фракции (ЖФ) от интенсивности ультразвука (I) и времени обработки (τ).

$I = 1, 3, 5 \text{ (Вт/см}^2\text{)}; \tau = 50, 100, 150 \text{ (с)}$

Поскольку в основном происходят изменения в структуре резин, обусловленные многофакторным энергетическим воздействием в виде импульса, сопровождающиеся механическим разрывом ассоциативных связей молекул каучуков и вулканизационной серы, а также гидродинамическим воздействием путем сдвига напряжения в жидкости, кавитационная обработка водой должна способствовать отделению металлокорда, сажи и серы и др. наполнителей от органической части, что в свою очередь должно обусловить более легкое ее превращение в жидкие и преимущественно газообразные продукты. Установлено, что наиболее оптимальными по выходу жидкого продукта являются отходы резин и пластмасс, обработанные ультразвуком при $I = 5 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 150 \text{ сек}$ – 61,0 масс.% жидких фракций.

Нами также было исследовано влияние радиационного облучения отходов резин и пластмасс на выход и состав жидких продуктов в процессе их гидрогенизационной термокаталитической переработки. Облучение проводили потоком электронов с плотностью 2 мкА/см^2 при варьировании дозы облучения от 100 до 500 кГр.

Как видно из рисунка 2, суммарный выход жидкой фракции из предварительно облученной смеси резина-пластмасса изменяется в пределах 32,18-53,39 масс.%. Следует отметить, что в диапазоне облучения 100 и 300 кГр наблюдаются соответственно высокие выходы жидкой фракции. Оптимальный выход бензиновой фракции наблюдается при дозе облучения 500 кГр, а по дизельному топливу при дозе облучения 300 кГр.

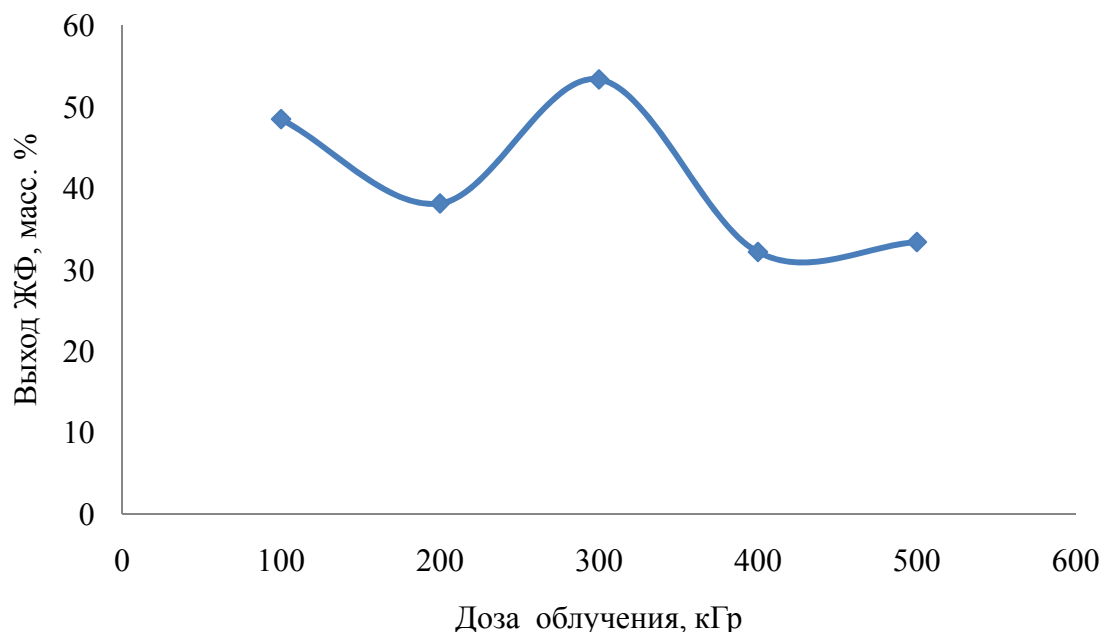


Рисунок 2 – Зависимость выхода жидкой фракции (ЖФ) от дозы облучения

Следует отметить, что при гидрогенизационной термокаталитической переработке необлученных смесей отходов резины и пластмассы в заданных условиях оптимальный выход жидкой фракции составил 65,97 масс.%. Отсюда следует вывод о том, что облучение резин и пластмасс в исследуемых интервалах существенного влияния на выход светлых дистиллятов в процессе гидрогенизационной каталитической переработки не оказывает. Незначительно увеличился выход газовой фракции, примерно на 4-5 масс.%. Это согласуется с литературными данными о том, что предварительное радиационное облучение углеродсодержащего сырья на основе резины и пластмасс существенно увеличивает выход газов. В процессе облучения происходит деструктивное расщепление связей в каучуках и полимерном корде, приводящее к дальнейшему более легкому терморасщеплению молекул под воздействием высокой температуры до углеводородных газов состава C_1-C_4 , оксидов углерода, а также сопровождается образованием серасодержащих газов. Скорее всего, это может быть обусловлено преобладанием термолитического крекинга над каталитическим гидрогенизационными превращениями образовавшихся коротких молекул. В составе сухого продукта присутствуют преимущественно компоненты корда, металлы, сажа, минеральные добавки, сера и др. Существенный вклад в образование жидкого продукта вносит гудрон как связующее, источник водорода и реагент.

Анализ углеводородного газа по составу методом газожидкостной хроматографии позволил установить присутствие нормальных и изопарафинов состава C_1-C_4 , олефинов и диенов, газоконденсата состава C_4-C_5 , H_2 , CO , CO_2 , H_2S (рисунок 3, таблица 2).

Заключение. По результатам ультразвуковой обработки исследуемой смеси при комнатной температуре не дает четкой закономерности по выходу газообразных и жидких продуктов и мало зависит от интенсивности и времени кавитационной обработки. Установлено,

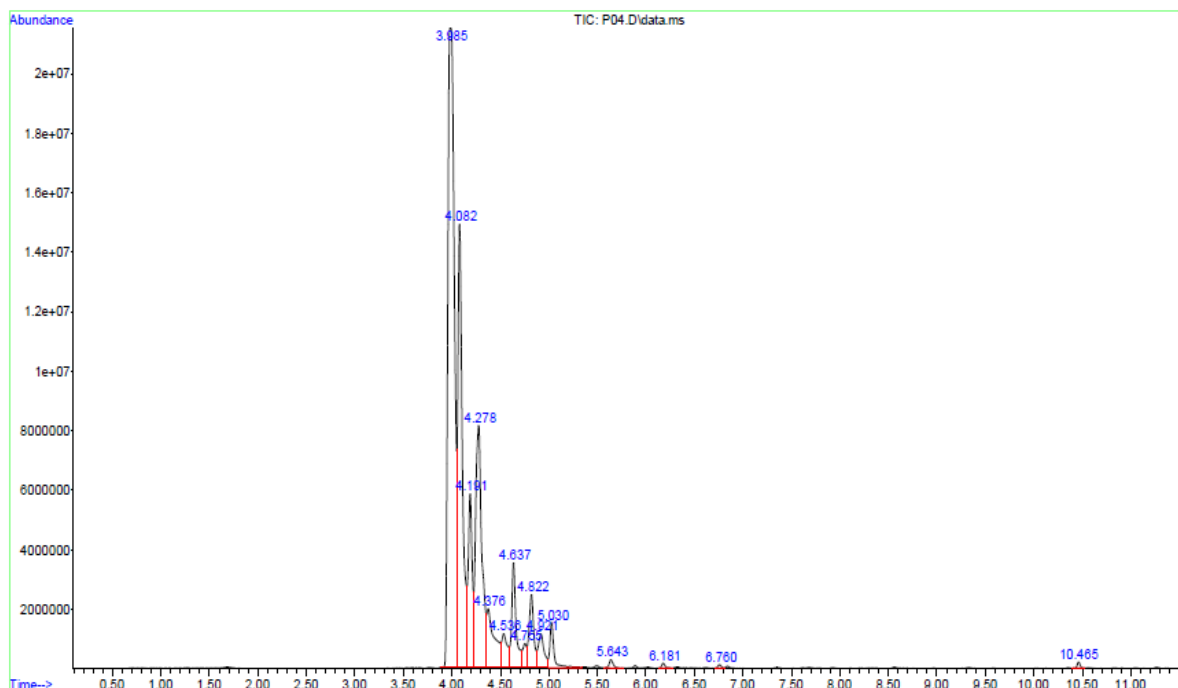


Рисунок 3 – Хроматограмма газовой фракции

Таблица 2 – Фракционный состав газовой фракции переработки отходов резин и пластмасс

н-парафины – 37,96 мас.%	изо-парафины – 4,81 мас.%	олефины – 15,64 мас.%	диены – 41,33 мас.%	др. – 0,26%
гексан	2-метилпентан	пентен-1	пентадиен-1,4	CO
пентан	2-метилбутан	пропилен-1	пропадиен-1,2	CO ₂
бутан		2-метилбутен-1		H ₂
пропан				H ₂ S
метан				N ₂

что наиболее оптимальными по выходу жидкого продукта являются отходы резин и пластмасс, обработанные ультразвуком при $I = 5 \text{ Вт/см}^2$, $\tau = 150 \text{ с}$ – 61,0 масс.% жидких фракций.

Также предварительные исследования по радиационной облучений отходов резины и пластмасс показало снижение выхода жидких фракций на 8-10 масс.% и повышение газообразований на 4-5 масс %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Adetoyese Oyedun, Ka-Leung Lam, Malte Fittkau, Chi-Wai Hui Optimisation of particle size in waste tyre pyrolysis. Fuel 2012, 95, 417-424.
- [2] Suat Uçar, Selhan Karagöz, Jale Yanik, Mehmet Saglam, Mithat Yuksel Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil. Fuel Processing Technology 2005, 87, 53-58.
- [3] Wang H, Xu H, Xuan X. Review of waste tire reuse and recycling in China-current situation, problems and countermeasures. Adv. Nat. Sci. 2009; 2(1).
- [4] Andras Angyal, Norbert Miskolczi, Laszlo Bartha. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste // J. Anal. Appl. Pyrolysis. - 2007. - №36. - P. 175.
- [5] Rymys M., Januszewicz K., Lewandowski W. M., Klugmann-Radziemska E. Ecological Chemistry and Engineering S. 2013, 20(1), 93-107.
- [6] Ana-Maria Al-Lal, David Bolonio, Alberto Llamas, Magin Lapuerta, Laureano. Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics. Fuel 2015, 150, 208-216.
- [7] Amir Hooshmand Ahoor, Navid Zandi-Atashbar Fuel production based on catalytic pyrolysis of waste tires as an optimized model. Energy Conversion and Management 2014, 87, 653-669.
- [8] Yi Fang, Maosheng ZhanU, Ying Wang The status of recycling of waste rubber. Materials and Design 2001, 22, 123-127.

- [9] Mohammad Nahid Siddiqui Conversion of hazardous plastic wastes into useful chemical products. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 167, 728-735.
- [10] N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, I. Valkai Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology* 2009, 90, 1032-1040.
- [11] Wei-Chiang Huang, Mao-Suan Huang, Chiung-Fang Huang, Chien- Chung Chen, Keng-Liang Ou Thermochemical conversion of polymer wastes into hydrocarbon fuels over various fluidizing cracking catalysts. *Fuel* 2010, 89, 2305-2316.
- [12] Williams P. T., Brindle, A. J. Fluidised Bed Catalytic Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence of Catalyst: Tyre Ratio and Catalyst Temperature. *Waste Management and Research*, 2002, vol. 20, no. 6, p. 546.
- [13] S. Boxiong, W. Chunfei, L. Cai, G. Binbin, W. Rui Pyrolysis of waste tyres: the influence of USY catalyst/tyre ratio on products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2007, 78, 243-249.
- [14] Корнеев И.С., Хлопов Д.С., Сучков Ю.П., Швец В.Ф., Козловский Р.А., Юхнов Н.М., Данилов И.В., Стребков Ю.С. Термическая и термокаталитическая переработка отходов полиолефинов полимерных материалов в моторное топливо // Химическая промышленность сегодня. - 2010. - № 6. - С. 19-29.
- [15] Mohammad Nahid Siddiqui, Halim Hamid Redhwi Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology* 2009, 90, 545-552.
- [16] E. G. Fuentes-Ordóñez, J. A. Salbidegoitia, M. P. Gonzalez-Marcos, J. L. Ayastuy, M. A. Gutierrez-Ortiz, J. R. Gonzalez-Velasco Pt/ITQ-6 zeolite as a bifunctional catalyst for hydrocracking of waste plastics containing polystyrene. *J Mater Cycles Waste Manag* 17, 2015, 465-475.
- [17] Saeng-arayakul P., Jitkarnka S. An Attempt on Using a Regenerated Commercial NiMoS/Al₂O₃ as a Catalyst for Waste Tyre Pyrolysis. *Chemical Engineering Transactions* 2013, vol. 35.
- [18] A. E. Aubakirov, K. E. Burkhanbekov, E. B. Serikov Secondary catalytic recycling of used automobile tires. *Materials IX-international scientific-practical conference "Strategiczne Pytania Swiatowej Nauki-2013"*, 07-15 lutego 2013 roku, Przemysl, Polska, pp. 54-57.
- [19] Ermek A., Zheneta T., Zhaksuntay K., Kairat B. Thermal catalytic recycling of plastic wastes. *Applied Mechanics and Materials* 2014, 618, pp. 136-139.
- [20] Kairbekov Zh.K., Aubakirov E.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Fayzullaeva M.F., Shomanova Zh.K., Burkhanbekov K.E. Catalytic Hydrogenation of Rubber Wastes // *Bulletin of the KazNU, chemical series, № 1(77a)*, 2015. - С. 90-95.

REFERENCES

- [1] Adetoyese Oyedun, Ka-Leung Lam, Malte Fittkau, Chi-Wai Hui. *Fuel*, **2012**, 95, 417-424. (in Eng.).
- [2] Suat Uçar, Selhan Karagöz, Jale Yanik, Mehmet Saglam, Mithat Yuksel. *Fuel Processing Technology*, **2005**, 87, 53-58. (in Eng.).
- [3] Wang H, Xu H, Xuan X. *Adv. Nat. Sci.*, **2009**, 2(1). (in Eng.).
- [4] Andras Angyal, Norbert Miskolczi, Laszlo Bartha. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 36, 175 p. (in Eng.).
- [5] Ryms M., Januszewicz K., Lewandowski W. M., Klugmann-Radziemska E. *Ecological Chemistry and Engineering S*, **2013**, 20(1), 93-107. (in Eng.).
- [6] Ana-Maria Al-Lal, David Bolonio, Alberto Llamas, Magin Lapuerta, Laureano. *Fuel*, **2015**, 150, 208-216. (in Eng.).
- [7] Amir Hooshmand Ahoor, Navid Zandi-Atashbar. *Energy Conversion and Management*, **2014**, 87, 653-669. (in Eng.).
- [8] Yi Fang, Maosheng ZhanU, Ying Wang. *Materials and Design*, **2001**, 22, 123-127. (in Eng.).
- [9] Mohammad Nahid Siddiqui. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 167, 728-735. (in Eng.).
- [10] N. Miskolczi, A. Angyal, L. Bartha, I. Valkai. *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 1032-1040. (in Eng.).
- [11] Wei-Chiang Huang, Mao-Suan Huang, Chiung-Fang Huang, Chien- Chung Chen, Keng-Liang Ou. *Fuel*, **2010**, 89, 2305-2316. (in Eng.).
- [12] Williams P. T., Brindle A. J. *Waste Management and Research*, **2002**, 20(6), 546 p. (in Eng.).
- [13] S. Boxiong, W. Chunfei, L. Cai, G. Binbin, W. Rui. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2007**, 78, 243-249. (in Eng.).
- [14] Корнеев И.С., Хлопов Д.С., Сучков Ю.П., Швец В.Ф., Козловский Р.А., Юхнов Н.М., Данилов И.В., Стребков Ю.С. Thermal and catalytic thermal processing of waste polyolefin plastics in motor fuel // *Chemical industry today*. - 2010. - № 6. - p. 19-29. (in Russ.).
- [15] Mohammad Nahid Siddiqui, Halim Hamid Redhwi. *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 545-552. (in Eng.).
- [16] E. G. Fuentes-Ordóñez, J. A. Salbidegoitia, M. P. Gonzalez-Marcos, J. L. Ayastuy, M. A. Gutierrez-Ortiz, J. R. Gonzalez-Velasco. *J Mater Cycles Waste Manag*, **2015**, 17, 465-475.
- [17] Saeng-arayakul P., Jitkarnka S. *Chemical Engineering Transactions*, **2013**, 35. (in Eng.).
- [18] A. E. Aubakirov, K. E. Burkhanbekov, E. B. Serikov. *Materials IX-international scientific-practical conference "Strategiczne Pytania Swiatowej Nauki-2013"*, **2013**, 54-57. (in Eng.).
- [19] Ermek A., Zheneta T., Zhaksuntay K., Kairat B. *Applied Mechanics and Materials*, **2014**, 618, 136-139. (in Eng.).
- [20] Kairbekov Zh.K., Aubakirov E.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Fayzullaeva M.F., Shomanova Zh.K., Burkhanbekov K.E. *Bulletin of the KazNU*, **2015**, 1(77a), 90-95. (in Eng.).

**ӨНДІРІСТІ-ТҰРМЫСТЫҚ КӨМІРТЕК ҚҰРАМДЫ ҚАЛДЫҚТАРДЫ
ГИДРОГЕНИЗАЦИЯЛЫҚ ТЕРМОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАЙТА ӨНДЕУ ҮШІН
АЛДЫН АЛА УЛЬТРАДЫБЫСТЫ ӨНДЕУ МЕН РАДИАЦИЯЛЫҚ СӘУЛЕЛЕНДІРУ**

Ж. Х. Ташмухамбетова^{1,2}, Е. А. Аубакиров^{1,2}, К. Е. Бурханбеков^{1,2}, Г. Б. Маканова¹

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

²Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ҒЗИ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: резина, пластмасса, ультрадыбыс, сәулелендіру, гидрогенизация.

Аннотация. Жұмыста өндірісті-тұрмыстық қалдықтарды (автошина мен пластмасса) гидрогенизациялық термокаталитикалық қайта өңдеу үшін, олардың алдын ала ультрадыбысты өңделуі мен радиациялық сәулелендіруінің зерттеу нәтижелері көрсетілген. Өндірісті-тұрмыстық қалдықтарды ультрадыбысты сәулелендіру көпфункционалды лабораториялық ультрадыбысты комплексте, интенсивтілігі $I = 1-5 \text{ Вт/см}^2$ интервалында және $\tau = 50-150$ сек уақыт аралығында жүргізілді. Зерттеу нысандарын бөлме температурасында ультрадыбысты өңдеуінің нәтижелері бойынша, газ бен сұйық заттарымыздың шығымы бойынша ешқандай нақты заңдылықтар бермеді және кавитациялық өңдеудің интенсивтілігі мен уақытқа аз байланысты екені анықталды. Сұйық дистиллятымыздың жалпы шығымы 54,4-61,0 масс.% аралығында, ал газдардың шығымы 11,7-17,6 масс.% аралығында болды. Зерттеу қалдықтарын радиациялық сәулелендіру электрондарды сызқты үдемелеткіш қондырғысында, электрон ағындарының тығыздығы 2 мкА/см^2 тең инертті ортада және 100 до 500 кГр сәулелендіру мөлшерінде жүргізілді. Радиациялық сәулелендіру зерттеу жұмыстарының қорытындысы бойынша, резина мен пластмассаларды зерттелетін радиациялық мөлшерлерде сәулелендіру, қалдықтардың гидрогенизациялық катализикалық өңдеуінде сұйық өнімдер шығымына айтарлықтай әсерін тигізбеді. Тек, газ шығымы 4-5 масс.% аралығында ұлғайды. Газдың көмірсутектік құрамы масс-спектрометрлі детекторы бар газды хроматографияда анықталды.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 25 – 31

**CALCULATION OF HEAT-EXCHANGE COEFFICIENT AT EXTERNAL
FLOWING OF PACKED TUBE BUNDLE OF REGULAR STRUCTURE**

O. S. Balabekov, D. Sarsenbekuly, A. A. Volnenko, D. K. Zhumadullayev

South-Kazakhstan State University named after Mukhtar Aueзов, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: nii_mm@mail.ru

Keywords: heat-exchange coefficient, mass transfer coefficient in the gas phase, tube bundle, operating parameters, pitches for pipes installation.

Abstract. The purpose of this paper is to investigate the mass transfer in the gas phase and heat-exchange coefficients and obtain equations for calculation of mass transfer in the gas phase and heat-exchange coefficients on the basis of experimental data. Standard methodologies of adiabatic evaporation of water into the air and temperature measurements have been used during the studies.

The apparatuses with tubular nozzles of regular structure are perspective gas treatment equipment as along with conducting the general process in the operational area they allow conduct thermal regulation by coolant delivery into pipes. For the device of this construction the studies on mass transfer in the gas phase and heat-exchange coefficients at modification of operating and design parameters have been conducted. The studies have shown the possibility of achieving in-phase condition at modification of vertical pitches between pipes as well as existence of two vortex

interaction mechanisms when changing radial pitches between pipes. In order to obtain mass transfer equation, at first, based on the Fick's first law, local-isotropic turbulence theory of Kolmogorov-Obukhov and dissipation approach we have obtained an equation for calculation mass transfer coefficient in the gas phase and then the equation for calculation of mass transfer coefficient has been obtained with the use of the analogy of heat- and mass exchange consisting of compliance with the requirement of their equations identity and single-valuedness conditions. The obtained equations adequately describe the experimental data.

The processes of absorption and contact heat-exchange are the area for application of the results.

УДК 66.02.071.7

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОТДАЧИ ПРИ ВНЕШНЕМ ОБТЕКАНИИ НАСАДОЧНОГО ТРУБЧАТОГО ПУЧКА РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

О. С. Балабеков, Д. Сарсенбекулы, А. А. Волненко, Д. К. Жумадуллаев

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

Ключевые слова: коэффициент теплоотдачи, коэффициент массоотдачи в газовой фазе, трубчатый пучок, режимные параметры, шаги размещения труб.

Аннотация. Целью работы является проведение исследований коэффициентов массоотдачи в газовой фазе и теплоотдачи и на основе экспериментальных данных получение уравнений для расчета коэффициентов массоотдачи в газовой фазе и теплоотдачи. При проведении исследований стандартные методики адиабатического испарения воды в воздух и измерения температур.

Аппараты с трубчатой насадкой регулярной структуры являются перспективным газоочистным оборудованием, так как наряду с проведением основного процесса в рабочей зоне позволяют осуществлять регулирование температурного режима за счет подачи теплоносителя в трубы. Для аппарата данной конструкции проведены исследования коэффициентов массоотдачи в газовой фазе и теплоотдачи при изменении режимных и конструктивных параметров. Исследования подтвердили возможность достижения синфазных режимов при изменении вертикальных шагов между трубами, а также наличие двух механизмов взаимодействия вихрей при изменении радиальных шагов между трубами. Для получения уравнения коэффициентов теплоотдачи вначале на основе первого закона Фика, теории локально-изотропной турбулентности Колмогорова-Обухова и диссипативного подхода нами получено уравнение для расчета коэффициентов массоотдачи в газовой фазе, а затем, используя аналогию тепло- и массообмена, состоящую в соблюдении требований тождественности их уравнений и условий однозначности получено уравнение для расчета коэффициентов теплоотдачи. Полученные уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

Областью применения результатов являются процессы абсорбции и контактного теплообмена.

Аппараты с регулярной насадкой, в которых элементы насадки закреплены на струнах или регулярно размещены в объеме контактной зоны, нашли применение в процессах абсорбции, пылеулавливания и контактного теплообмена. Имеются сведения об успешном их применении в фосфорных [1] и хромовых производствах [2]. Перспективным в этом направлении является применение аппарата с регулярной трубчатой насадкой, который при проведении контактного теплообмена позволяет регулировать температурный процесс за счет подачи теплоносителя в трубы. Вместе с тем, отсутствие надежных инженерных методик их расчета сдерживает внедрение в промышленность.

Известно, что для осуществления переноса тепла и массы необходимо различие потенциалов в разных точках среды. Применительно к режимам работы контактных аппаратов в качестве потенциала для переноса тепла принимается температура, а для переноса массы (водяного пара) – парциальное давление водяных паров.

Реальные процессы в контактных аппаратах протекают в условиях вынужденного движения обменивающихся сред. Поэтому процессы тепло- и массопереноса определяются явлениями переноса макрочастиц (имеющих большое число молекул) жидкости или газа, обуславливаемых характером движения сред. Такое распространение тепла и массы характерно для конвективного тепло- и массопереноса [3].

Механизм процессов конвективного переноса тепла довольно сложен и для упрощения задач изучения и расчета используется балансовое уравнение [3]:

$$dQ = \alpha(t_c - t_{жс})dF, \quad (1)$$

где dF – элемент поверхности, m^2 ; $t_c - t_{жс} = \Delta t$ – разность температур (температурный напор), $^{\circ}C$; α – коэффициент теплоотдачи, $kJ/m^2 \cdot ч \cdot град$.

Коэффициент теплоотдачи зависит от скорости и характера движения сред, формы и состояния поверхности, температуры и других факторов. Для получения инженерных решений прибегают к упрощениям и считают, что коэффициент α постоянен по поверхности и не зависит от температуры.

Механизм процессов конвективного переноса массы также сложен и для упрощения используют выражение, аналогичное уравнению (1):

$$dG_m = \beta(p_n - p_{жс})dF, \quad (2)$$

где $p_n - p_{жс} = \Delta p$ – разность парциальных давлений (напор парциальных давлений), Па.

Коэффициент массоотдачи зависит от аналогичных факторов, таких же, как и для α . Здесь прибегают к упрощениям и считают, что коэффициент β постоянен по поверхности [3].

Формальная сущность аналогии тепло- и массообмена состоит в требовании тождественности их уравнений и условий однозначности.

Согласно [4] температурное поле в слое насыщенного газа не зависит от физических свойств среды, а полностью определяются формой рассматриваемого тела. Другими словами, тепло- и массообмен между жидкостью и газом при их непосредственном контакте автомоделен относительно чисел подобия, включающих только физические характеристики сред, в том числе относительно чисел Льюиса, Прандтля и др. В данном случае форма примыкающих друг к другу слоев насыщенного и ненасыщенного газа является одинаковой и для теплообмена и массообмена, а уравнения переноса энергии и массы и краевые условия к ним для своих областей задания являются полностью тождественными друг другу относительно переменных температур и концентраций. Этим самым утверждается аналогия процессов тепло- и массообмена при непосредственном контакте газа и жидкости [4].

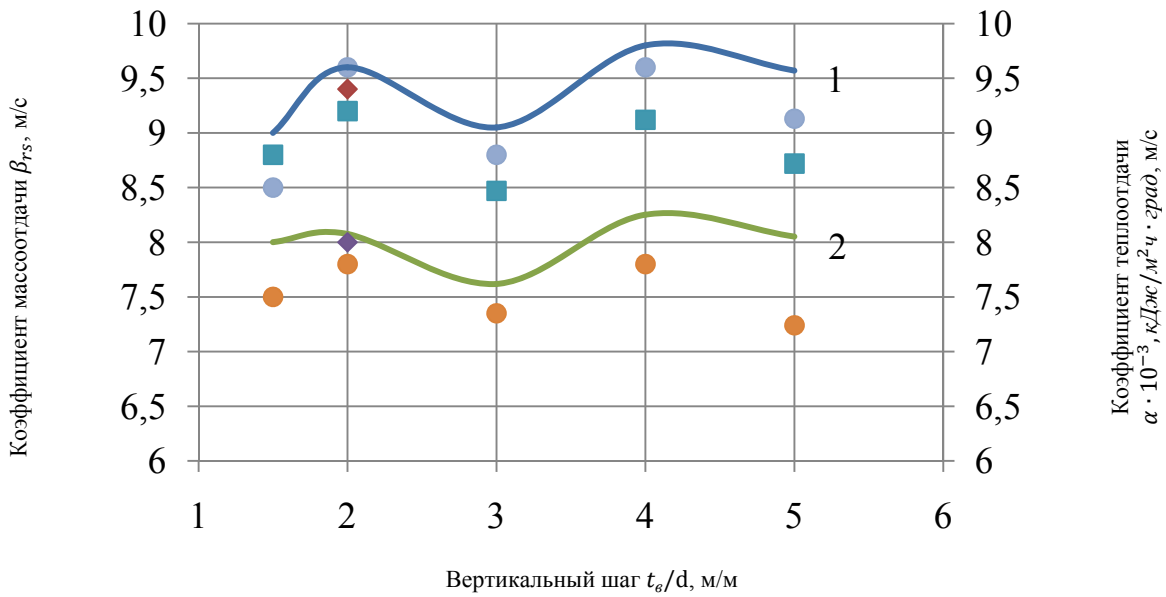
Для подтверждения этого нами проведены исследования коэффициентов массоотдачи в газовой фазе и коэффициентов теплоотдачи. При исследовании коэффициентов массоотдачи в газовой фазе использовали широко применяемую методику, основанную на изучении процесса адиабатического испарения воды в воздух [5], а для расчета коэффициентов теплоотдачи методику, описанную в работе [6].

Исследования показали, что рост скорости газового потока приводит к увеличению количества удерживаемой жидкости, времени ее пребывания и турбулентности газожидкостного слоя за счет увеличения числа и мощности образованных вихрей. В случае массообмена, лимитируемого сопротивлением газовой фазы турбулизация газожидкостного потока снижает диффузионное сопротивление, а за счет снижения диаметра капель увеличивается межфазная поверхность – в результате коэффициенты массоотдачи в газовой фазе растут. Аналогичным образом, увеличение коэффициентов теплоотдачи с ростом скорости газа происходит из-за возрастания разности температур по поверхности контакта.

Значения коэффициентов массоотдачи в газовой фазе $\beta_{гс}$ и теплоотдачи α с увеличением плотности орошения также растут. Это связано с тем, что поверхность контакта фаз в значительной мере определяется поверхностью капель жидкости, количество которых увеличивается с ростом плотности орошения и скорости газа.

Исследования по влиянию конструктивных параметров проведены для оптимальных значений шагов в вертикальном t_v/d и радиальном t_p/d направлениях.

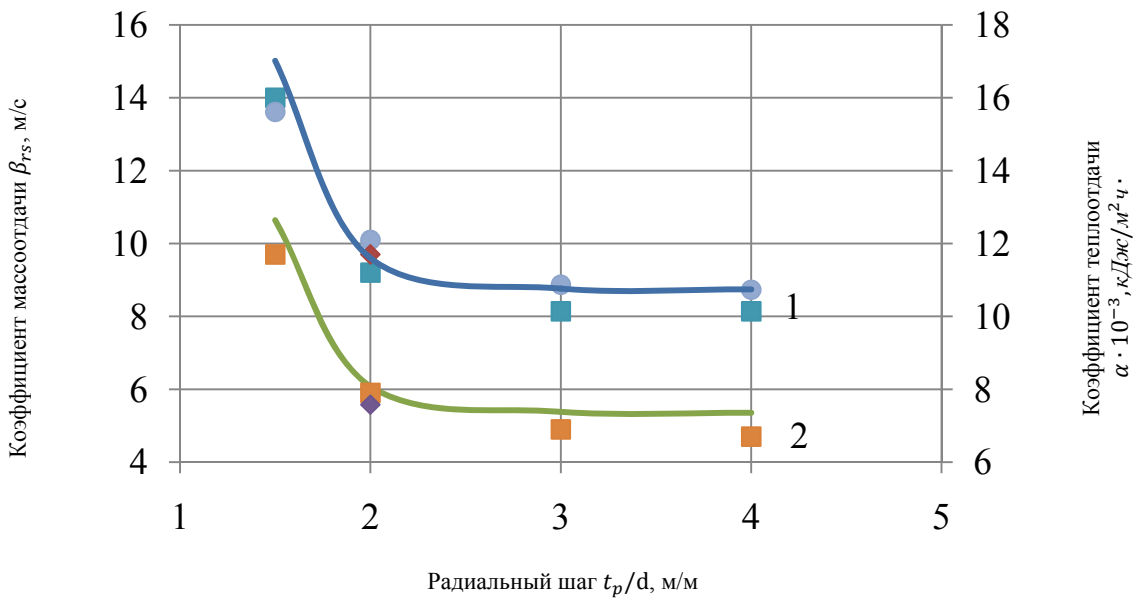
Характер изменения кривых $\beta_{гс}$ и α в зависимости от вертикальных шагов t_v/d (рисунок 1) аналогичны. Результаты исследования гидродинамики и тепломассообменных характеристик свидетельствуют о наличии экстремумов, приходящихся для трубчатого пучка с круглыми трубами - на $t_v/d = 2$ и 4. Появление экстремумов свидетельствует о достижении синфазных режимов.



Точки экспериментальные данные: \circ – [1]; \square – [7]; \diamond – наши данные.

Линии – расчетные данные: $W_r = 4 \text{ м/с}$; $L = 25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ч}$; $t_p/d = 2$. 1 – β_{rs} ; 2 – α .

Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов массоотдачи в газовой фазе β_{rs} и теплоотдачи α от вертикального шага t_v/d



Точки экспериментальные данные: \circ – [1]; \square – [7]; \diamond – наши данные.

Линии – расчетные данные: $W_r = 4 \text{ м/с}$; $L = 25 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ч}$; $t_v/d = 2$. 1 – β_{rs} ; 2 – α .

Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов массоотдачи в газовой фазе β_{rs} и теплоотдачи α от радиального шага t_p/d

В этих режимах за счет наложения вихрей происходит суммирование их мощности, что позволяет произвести большую работу по дроблению жидкости и созданию высокоразвитой поверхности.

При нарушении синфазного режима значения тепломассообменных характеристик снижаются. Это связано с несовпадением моментов образования и движения вихрей. Число вихрей значительно сокращается и производимая ими работа незначительна.

Аналогия в характере изменения β_{rs} и α (рисунок 2) наблюдается также с изменением радиального шага t_p/d , полученных в режиме одновременного вихреобразования.

Согласно [8], это связано с механизмом образования вихрей, частота которых при значениях $t_p/d < 2$ определяется величиной зазора между трубами, а при $t_p/d > 2$ шириной обтекаемых труб. Перестройка механизма образования вихрей при критическом значении $t_p/d=2$ приводит к стабилизации значений исследуемых параметров и при дальнейшем увеличении численные значения их меняются незначительно.

Для получения расчетной зависимости коэффициентов массоотдачи газовой фазы, исходя из первого закона Фика, теории локально-изотропной турбулентности Колмогорова-Обухова [9-11] и, используя, диссипативный подход нами получено уравнение для расчета коэффициентов массоотдачи в газовой фазе:

$$\beta_{zs} = B_{\beta_{zs}} \cdot \left[\xi_L \cdot \frac{D_z^2 \cdot U_z^3}{\varphi_{яч} \cdot t_б \cdot \nu_z} \right]^{1/4}, \quad (3)$$

где $B_{\beta_{zs}} = 10,4 \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right)^{1/4}$ - коэффициент пропорциональности, определяемый опытным путем.

В критериальном виде уравнение (3) примет вид [12]:

$$Sh_{\Gamma}^* = A_{\Gamma} \cdot Re_{\Gamma}^{*3/4} \cdot Sc_{\Gamma}^{1/2}, \quad (4)$$

Здесь: $A_{\Gamma} = 1,16 \cdot B_{\beta_{zs}} \cdot \left[\frac{\xi_L}{\varphi_{яч}} \right]^{1/4}$ - безразмерный параметр, характеризующий взаимодействие вихрей в орошаемом трубчатом пучке;

$Sh_{\Gamma}^* = \beta_{\Gamma s} \cdot t_б / D_{\Gamma}$ и $Re_{\Gamma}^* = U_{\Gamma} \cdot t_б / \nu_{\Gamma}$ - модифицированные числа Шервуда и Рейнольдса, отнесенные к высоте ячейки $t_б$.

Рассматривая подобию геометрических, физических характеристик потоков, полей скоростей и изменений статических давлений, изменения полей температур и парциальных давлений при выполнении двух условий однозначности: 1) соответствие геометрического равенства границ тепла и массы; 2) соблюдение подобию изменения температур и парциальных давлений в сходственных точках аппарата, автором [5] отмечено сохранение постоянства отношения коэффициентов переноса тепла и массы:

$$\frac{\alpha}{\beta_d} = c_p' \cdot \rho_{\Gamma}. \quad (5)$$

С учетом (4) уравнение (5) примет вид [13]:

$$\alpha = B_{\alpha} \cdot c_p' \cdot \left[\xi_L \frac{D_{\Gamma}^2 \cdot U_{\Gamma}^3}{t_б \cdot \varphi_{яч} \cdot \nu_{\Gamma}} \right]^{1/4}, \quad (6)$$

где $B_{\alpha} = 7,28 \cdot \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right)^{1/4}$ - опытный коэффициент, учитывающей поверхность контактного теплообмена.

С учетом

$$\lambda = 1,9 \cdot C_p' \cdot \rho_{\Gamma} \cdot \nu_{\Gamma} \quad (7)$$

уравнение (6) в критериальном виде запишется следующим образом

$$Nu_z^* = A_{\alpha} \cdot \frac{Re_z^{*3/4} \cdot Pr_z}{Sc^{1/2}}, \quad (8)$$

где $A_{\alpha} = 0,1 \cdot A_{\Gamma}$ - безразмерный параметр, характеризующий взаимодействие вихрей в орошаемом трубчатом пучке;

$Nu^* = \frac{\alpha \cdot t_g}{\lambda}$ и $Re^* = \frac{U_z \cdot t_g}{\nu_z}$ - модифицированные числа Нуссельта и Рейнольдса, отнесенные к

высоте ячейки;

$Pr = \frac{c \cdot \rho_z \cdot \nu_z}{\lambda}$ - число Прандтля.

Умножение обеих частей критериальной зависимости (8) на выражение λ/D_T приводит к уравнению [12]:

$$Nu_z = A_\alpha \cdot Re_z^{3/4} \cdot Pr^{1/2}, \quad (9)$$

где: число Нуссельта $Nu = \frac{\alpha \cdot t_g}{D_z}$; число Прандтля $Pr = \frac{\nu}{a}$.

Замена в числе Прандтля коэффициента молекулярной диффузии D_T на коэффициент температуропроводности a возможно в условиях равенства коэффициентов диффузии массы и теплоты [14].

Уравнение (9) правомерно для расчета процесса теплообмена в газовой фазе.

Для описания чисто тепловых процессов характерна зависимость числа Нуссельта от чисел Рейнольдса и Прандтля. Появление в уравнении (8) числа Шмидта характеризует протекание совмещенного процесса тепло- и массообмена, причем довлеющую роль оказывает число Прандтля [1].

Таким образом, для аппарата с трубчатой насадкой регулярной структуры проведены исследования коэффициентов массоотдачи в газовой фазе и теплоотдачи при изменении режимных и конструктивных параметров и предложены уравнения для их расчета, являющиеся составной частью инженерной методики расчета.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бекибаев Н.С. Научные основы сопряженных тепло- и массообменных процессов в синфазно-вихревых аппаратах. Дис. ... докт. техн. наук, Шымкент, 2008.-240с.
- [2] Волненко А.А. Научные основы разработки и расчета вихревых массообменных и пылеулавливающих аппаратов. Дис. ... докт. техн. наук, Шымкент, 1999.-300с.
- [3] Кокорин О.Я. Установки кондиционирования воздуха. – М.: Машиностроение, 1971. – 344с.
- [4] Андреев Е.И. Расчет тепло - и массообмена в контактных аппаратах. Л.: Энергоатомиздат, 1985.-192с.
- [5] Рамм В.М. Абсорбция газов. - М.: Химия, 1976. - 656с.
- [6] Сейтханов Н.Т. Структура потоков и контактный тепломассообмен в аппарате с регулярной пластинчатой насадкой: Дис....канд. техн. наук.-Шымкент, 2002.-107с.
- [7] Серикулы Ж. Разработка и расчет тепломассообменных аппаратов с подвижной насадкой с учетом масштабного перехода. Дис. ... докт. PhD, Шымкент, 2013.-140с.
- [8] Балабеков О.С., Волненко А.А., Пралиев С., Корганбаев Б.Н., Балабекова М.О., Викторов С.В. Закономерность формирования параллельно движущихся вихревых струй при течении потока газа или жидкости через систему поперек к нему расположенных дискретных источников. Свидетельство о научном открытии №269. Международная ассоциация авторов научных открытий, М.- 2004.- С.32-35.
- [9] Колмогоров, А.Н. Уравнения турбулентного движения несжимаемой жидкости / А.Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Серия физическая. – 1942.– Т.6, №1-2. – С. 56–58.
- [10] Колмогоров, А.Н. Рассеяние энергии при локально-изотропной турбулентности / А.Н. Колмогоров // Докл. АН СССР. – 1941. – Т.32, № 1. – С.19 – 21.
- [11] Обухов, А.М. О распределении энергии в спектре турбулентного потока / А.М. Обухов // Докл. АН СССР. – 1941. – Т.32, № 1. – С. 22 – 24.
- [12] Бекибаев Н.С. Балансово-критериальный расчет процессов тепломассообмена в скрубберах с регулярной пластинчатой насадкой //Поиск.-2003. №1. - С.25-32.
- [13] Бекибаев Н.С. Расчет коэффициента теплоотдачи в синфазно-вихревых потоках // Узбекский Химический журнал, 2008. № 1. - С.43-47.
- [14] Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. – М.: Атомиздат, 1979.- 416с.

REFERENCES

- [1] Bekibayev N.S. The scientific foundations of conjugated heat and mass exchange processes in the in-phase-vortex devices. Dissertation. ... Doctor of Technical Science, Shymkent, 2008. – p. 240

- [2] Volnenko A.A. The scientific foundations of design and calculation of vortex mass-transfer and dust trapping devices. Dissertation. ... Doctor of Technical Science, Shymkent, 1999. – p. 300
- [3] Kokorin O.Ya. Installation of air conditioning systems. – Moscow: Mechanical engineering, 1971. – p. 344
- [4] Andreyev Ye.I. Calculation of heat and mass-exchange in contacting apparatuses. Leningrad: Energoatomizdat, 1985. – p. 192
- [5] Ramm V.M. Gas absorption. – Moscow: Chemistry, 1976. – p. 656
- [6] Seitkhanov N.T. Flow structure and contact heat exchange in the apparatus with regular plate fill: Dissertation. ... Doctor of Technical Science, Shymkent, 2002. – p. 107
- [7] Serikuly Zh. Design and calculation of heat-and-mass exchange apparatuses with mobile nozzle with a view to major shift. Dissertation. PhD, Shymkent, 2013. – p. 140
- [8] Balabekov O.S., Volnenko A.A., Praliyev S., Korganbayev B.N., Balabekova M.O., Viktorov S.V. Regularity of formation of moving vortex streams at gas or liquid stream flow through the systems of discrete sources located crosswise to it. Certificate on scientific discovery №269. International association of authors of scientific discoveries, Moscow – 2004. – p. 32-35.
- [9] Kolmorov A.N. Equation of incompressible liquid turbulent motion / Kolmorov A.N. //Izv. Academy of Sciences of the USSR. Physical serie. – 1942. – Volume.6, №1-2. – p. 56–58.
- [10] Kolmorov A.N. Dissipation of power at local-isotropic turbulence / Kolmorov A.N. //Report of Academy of Sciences of the USSR. – 1941. – Volume 32, № 1. – p. 19 – 21.
- [11] Obukhov A.M. About power distribution in turbulent stream spectrum / Obukhov A.M. // Report of Academy of Sciences of the USSR. – 1941. – Volume.32, № 1. – p. 22 – 24.
- [12] Bekibayev N.S. Balance and criterial calculation of heat-and-mass processes in scrubbers with regular plate fill //Poisk.-2003. №1. – p. 25-32.
- [13] Bekibayev N.S. Calculation of mass transfer coefficient in in-phase-vortex streams //Uzbek Chemistry magazine, 2008. № 1. - p. 43-47.
- [14] Kutateladze S.S. Principles of heat-exchange theory. – Moscow: Atomizdat, 1979. – p. 416

ЖҮЙЕЛІ ҚҰРЫЛЫМДЫ ҚҰБЫРЛЫ ШОҒЫР САПТАМАСЫН СЫРТТАЙ АҒЫП ӨТУ КЕЗІНДЕГІ ЖЫЛУБЕРУ КОЭФФИЦИЕНТІН ЕСЕПТЕУ

О. С. Балабеков, Д. Сарсенбекұлы, А. А. Волненко, Д. К. Жумадуллаев

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: жылуберіліс коэффициенті, газ фазасында массаберіліс коэффициенті, құбырлы шоғыр, режимдік параметрлер, құбырды орналастыру қадамдары.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты жылуберіліс және газ фазасында массаберіліс коэффициенттеріне зерттеу жүргізу және жылуберіліс және газ фазасында массаберіліс коэффициенттерін есептеуге арналған теңдеулерді экспериментальдық мәндер негізінде алу болып табылады. Зерттеу жүргізу кезінде ауадағы судың адиабаттық булануының стандартты әдістемесін және температурасын өлшеу.

Жүйелі құрылымды құбырлы саптамасы бар аппараттар келешегі мол газтазалағыш жабдық болып табылады, себебі жұмыс аймағында негізгі процесті жүргізумен қатар құбырда жылу тасығыштың берілісі есебінен температуралық режимді реттеуді іске асыруға болады. Бұл конструкцияда аппарат үшін режимдік және құрылымдық параметрлері өзгерген жағдайда жылуберіліс пен газ фазасында массаберіліс коэффициентін зерттеу көрсетілген. Зерттеулер құбырлар арасында вертикальді қадамдардың өзгеруі кезінде синфазалық режимдерге қол жеткізуге мүмкін болатынын, сондай-ақ, құбырлар арасында радиалды қадамдардың өзгеруі кезінде құйындар әрекеттесуінің екі механизмінің болуын көрсетіп берді. Жылуберіліс коэффициенттерінің теңдеуін алу үшін, бастапқыда Фиктің бірінші заңы негізінде, Колмогоров-Обуховтың локалды-изотропты турбуленттілік теориясы мен біздің диссипативті тәсілдемемізбен газ фазасында массаберу коэффициентін есептеу үшін теңдеу алынды, содан соң жылу және олардың теңдеулерін тепе-теңдік талаптарын сақтаудан және бір мағыналылық шарттарынан тұратын массаалмасу ұқсастығын қолдана отырып жылуберу коэффициентін есептеуге арналған теңдеу алынды. Алынған теңдеулер тәжірибелік мәндерді сәйкес сипаттайды.

Нәтижелердің қолдану аясы абсорбция мен контактілі жылуалмасу процестері болып табылады.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 32 – 37

**RESEARCH OF NICKEL'S ELECTROCHEMICAL PROPERTY
IN POTASSIUM CHLORIDE SOLUTION
BY USING POTENTIODYNAMIC POLARIZATION CURVE**

G. S. Bekenova¹, A. B. Bayeshov²

¹University named after Suleiman Demirel, Kaskelen, Kazakhstan,

²Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: najen@mail.ru; Bayeshov@mail.ru

Key words: electrode, polarization curves, potentiometer.

Abstract. In the presented work in order to deeply study the mechanism of electrode processes that take place while polarizing the nickel electrode in potassium chloride solutions by alternating current, potentiodynamic polarization curves were obtained. The detailed study of shapes of polarization curves; their dependence on concentration, temperature, and other physical and chemical parameters, gives opportunity to obtain full information on the nature and kinesthetic of processes taking place on electrode surface. The electrochemical properties of nickel electrode were researched by estimating cyclic potentiodynamic polarization curves in neutral medium; and the influence of electrolyte concentration, potential giving speed, the temperature of solution on anodic and cathode processes were also studied. The meanings of transfer number (α_n) and diffusion (D) coefficient, the reaction order of metal ions during the process of nickel electrode's anode corrosion in sulfuric acid solution, and the activation energy is estimated. Result of the calculations showed that nickel's melting process goes in mixed, diffusion-kinetic regime.

УДК 541.13

**ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ
ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ АРҚЫЛЫ КАЛИЙ ХЛОРИДІ
ЕРІТІНДІСІНДЕГІ НИКЕЛЬ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Г. С. Бекенова, А. Б. Баешов

¹Сүлеймен Демирел атындағы университет, Қаскелен, Қазақстан,

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

Тірек сөздер: электрод, поляризациялық қисықтар, потенциометр.

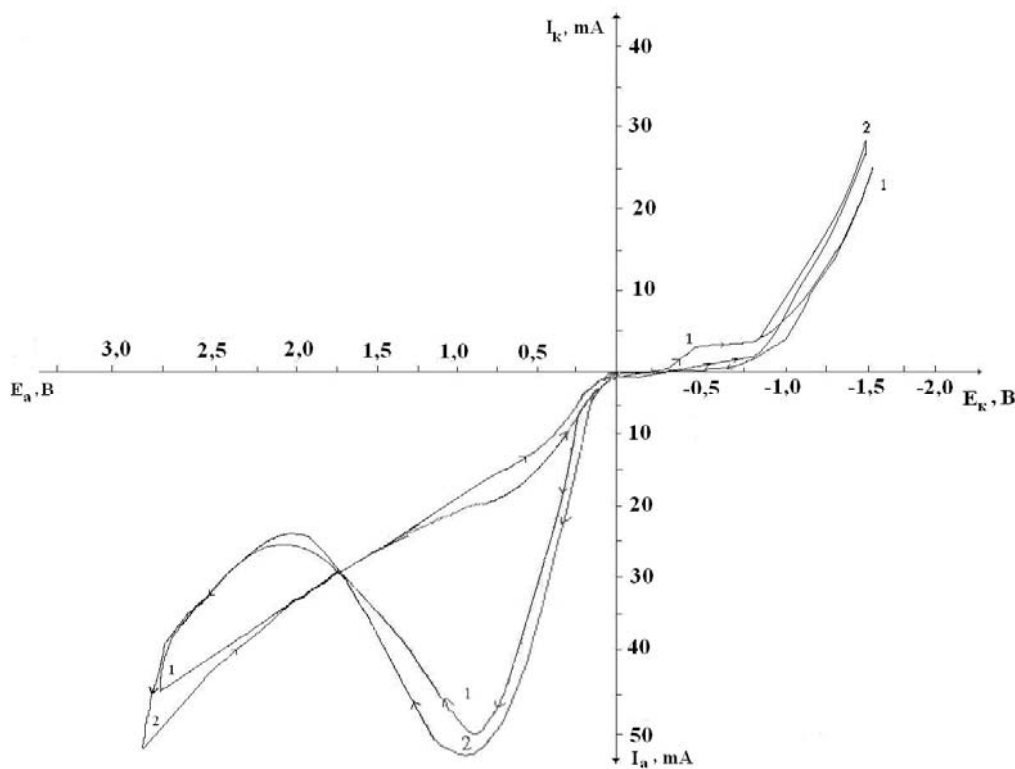
Аннотация. Мақалада, никельдің калий хлориді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті циклді анод-катод потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Мұнда анод бағытында никельдің оксиді түзілетіндігі және өттегі газы бөлінетіндігі, ал катод бағытында түзілген металл оксидтерінің тотықсызданатындығы және сутегінің түзілетіндігі анықталды. Калий хлориді ерітіндісінде $I_{gi} - I_{gc}[KCl]$ тәуелділігі бойынша никельдің тотығу реакциясы үшін есептелген реакция реті – 0,91, диффузия коэффициенті $D=3,87 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$, тасымалдану саны – $\alpha_n=3,37 \cdot 10^{-2}$, активтендіру энергиясы 9,5 кДж/моль мәндері анықталып, осы процестің диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетті. Сондай-ақ, төменгі температураларда никель (II) гидроксиді, ал жоғарғы температураларда никель (II) оксидінің түзілетіндігі көрсетілді.

Қазіргі кезде металдарды өңдеу саласында әдістердің бірі, сол металдардың бейорганикалық қосылыстарын алудың қарапайымдылығы. Мысалы, электрохимиялық жолдармен, яғни айнымалы токпен поляризациялау арқылы никельдің түрлі қосылыстарын алуға болады [1]. Сондықтан никельдің сулы ерітінділеріндегі химиялық қасиеттерін зерттеудің маңызы зор. [2-5] Еңбектерде никельдің және оның қосылыстарының айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі қасиеттері зерттелген. Алайда никельдің нейтралды ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер жоқтыңқасы. Осыған орай, никель электродын калий хлоридінің сулы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электродтардағы электрохимиялық процестердің механизмдерін түсіну мақсатында циклді анод-катод потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсірілді.

Алынған нәтижелер және оларды талдау. Поляризациялық қисықтардың формаларын жан-жақты талдау жасау және олардың концентрациясы мен температураға және басқа да физико-химиялық параметрлерге тәуелділігін зерттеу, электрод бетінде жүретін процестердің кинетикасы және табиғаты туралы толық мәлімет алуға мүмкіндік береді.

Осыған орай никельдің электрохимиялық қасиеттерін зерттеу СВА – 1БМ потенциостатында, потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі бойынша жүргізілді. Полярограмма 5-100 мВ/с потенциал өзгеру жылдамдықтарында түсірілді. Негізгі поляризациялық қисықтар потенциалдың 10 мВ/с өзгеру жылдамдығында түсірілді, ал қисықтарды жазу екі координаты планшетті потенциометрде – Н307/1 жүзеге асырылды. Бұл жұмыста потенциалдың мәні хлор-күміс электродына салыстырыла келтірілген. Поляризациялық қисық беттік ауданы 0,02 см² никель электродында түсірілді. Поляризациялық қисықтарды түсіру алдында электродтарды әрдайым зімпара (наждак) қағазымен тазалап, дистилденген сумен шайып, фильтр қағазымен сүртіліп отырды. Зерттеулерді тұрақты температурада жүргізу үшін ПТЖ-0.03 маркалы термостат және арнайы ЯСЭ-2 маркалы электрохимиялық ұяшық қолданылды.

Калий хлориді ерітіндісінде никель электродын өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электродтағы жүретін процестерді зерттеу үшін циклді поляризациялық қисықтар түсірілді (1-сурет).



1-сурет – Никель электродының калий хлориді ерітіндісіндегі анод-катод (1) және катод-анод (2) циклді поляризациялық қисықтары [KCl]= 150 г/л; $v = 10$ мВ/с; $t = 20^{\circ}\text{C}$

Құрамында 150 г/л KCl бар ерітіндіде, анод-катод циклді поляризациялық қисықтағы потенциалдың анод бағытында ығысқан сәтінде байқалатын алғашқы ток төмендегі реакция арқылы жүретін никельдің өз иондарын түзе тотығуына сәйкес келеді.



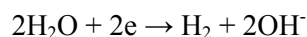
Никель иондары нейтрал ортада гидролизге түсіп оның гидроксидтері түзіледі:



Электрод потенциалы оң мәніне өзгерген сайын никельдің гидроксидтері мен оксидтерінің түзілу максимумдері және толқындары байқалады. Потенциалдың «плюс» 2,75 В мәнінде оттегі газының түзілу тоғы тіркеледі:



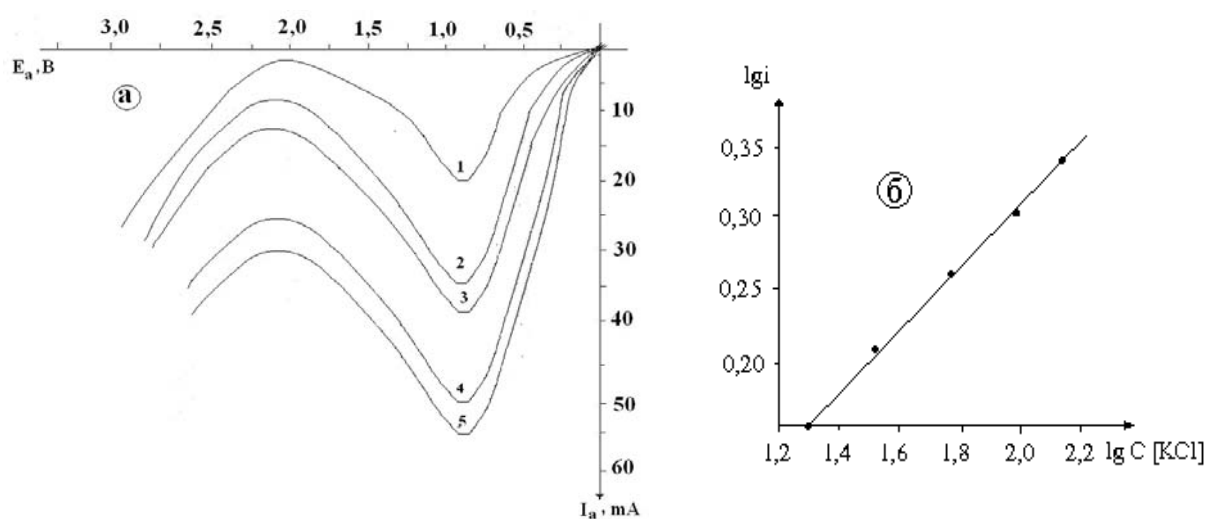
[6, 7] жұмыстарда бейтарап орталарда никель электродындағы элек-трохимиялық реакциялардың жоғары аса кернеулікпен жүретіндігі және анодтық поляризациясы кезінде пассивацияға бейім екендігі анықталған. Ал [8] еңбектерде хлоридті ерітінділерде сульфатты ерітінділерге қарағанда никель иондарының оңай разрядталатыны көрсетілген. Циклді поляризациялық қисықтың катод бағытында «минус» 0,5 В потенциал аумағында анодта түзілген никель оксидінің тотықсыздану толқыны, ал «минус» 1,2 В болғанда сутегі газының бөліну тоғы байқалады (6-реакция).



Катод-анод циклді поляризациялық қисықта негізгі процестер қайталанады. Ерітінді көлеміндегі 6-реакция салдарынан түзілген гидроксил иондары никель иондарымен әрекеттесіп никель гидроксиді түзіле алады (7-реакция):

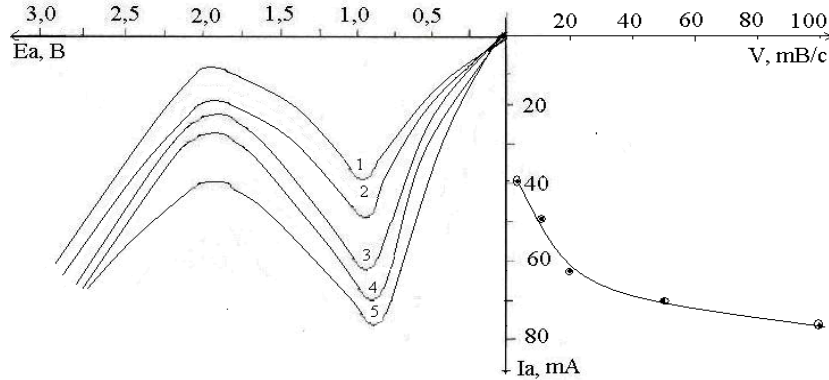


Зерттеу жұмыстары негізінде никельдің еруінің жылдамдығына калий хлориді концентрациясының әсерлері анықталды. Калий хлориді концентрация-сын арттырған сайын никель еруінің максимум тоғы жоғарылайтыны байқалды (2-сурет). $\lg[\text{KCl}]$ - $\lg i$ координатасында түсірілген тәуелділік бойынша есептелген никельдің тотығу реакциясы үшін реакция реті 0,92 шамасын құрайды.



2-сурет – Калий хлоридінің әр түрлі концентрацияларында түсірілген никель электродының анодты поляризациялық қисықтары (а) мен оның концентрациясына шектелген ток биіктігінің логарифмдік тәуелділігінің (б) қисықтары [KCl], г/л: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 150; 5 – 200

Потенциал берілу жылдамдығын 5-100 мВ/с интервалында никельдің (II) еруінің анодтық поляризациялық қисықтары түсірілді (3-сурет). Потенциал берілу жылдамдығының артуымен тотығу ток максимумының шамасы жоғарылайды. Мұндай потенциал берілу жылдамдығы мен шектелген ток мөлшері арасындағы байланыстың пропорционалды жуық түрде өсуі, никельдің анодты тотығуының диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.



3-сурет – Потенциалдың әр түрлі жылдамдықта өзгеруіне байланысты никель электродында түсірілген анодтық поляризациялық қисықтар [KCl] = 150 г/л; t = 20 °C; v, (мВ/с): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

Осы поляризациялық қисықты Галлюс әдістемесі бойынша [9] өңдеу негізінде никель иондарының тасымалдану саны (α_n) және диффузия (D) коэффициенті анықталды. Потенциал берілудің сызықты жылдамдығындағы электрохимиялық поляризация үшін, поляризациялық қисық, Рендлс-Шевчик теңдеуімен сипатталады:

$$I = \alpha_n F A C^0 D b (\beta \tau), \text{ мұнда } b = \alpha_n F v / RT \quad (8)$$

Мұнда, A – электрод ауданы; α_n – тасымалдау саны; D – деполяризатордың диффузиялық коэффициенті, см²/с; v – потенциал берілу жылдамдығы, В/с; RT – газ тұрақтысы және Кельвин шкаласы бойынша температура, τ – уақыт, (βτ) – потенциал функциясы.

25⁰С кезінде ток биіктігінің теңдеуі келесі тәуелділікпен өрнектеледі:

$$I = 3,0 \cdot 10^5 \cdot \alpha_n (\alpha_n)^{1/2} \cdot A D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C^0 \quad (9)$$

8 және 9-теңдеулерден көрініп тұрғандай, ток биіктігі – диффузия коэффициентімен потенциал берілу жылдамдығының квадратты түбіріне пропорционал. Никольсон мен Шейн теориялық түрде есептеген (βτ) функциясының потенциалға тәуелділігі (потенциал мәнін қою арқылы ток биіктігін анықтайды), толқын потенциалын (E_n) берілу жылдамдығы бойынша анықтауға мүмкіндік береді [10]:

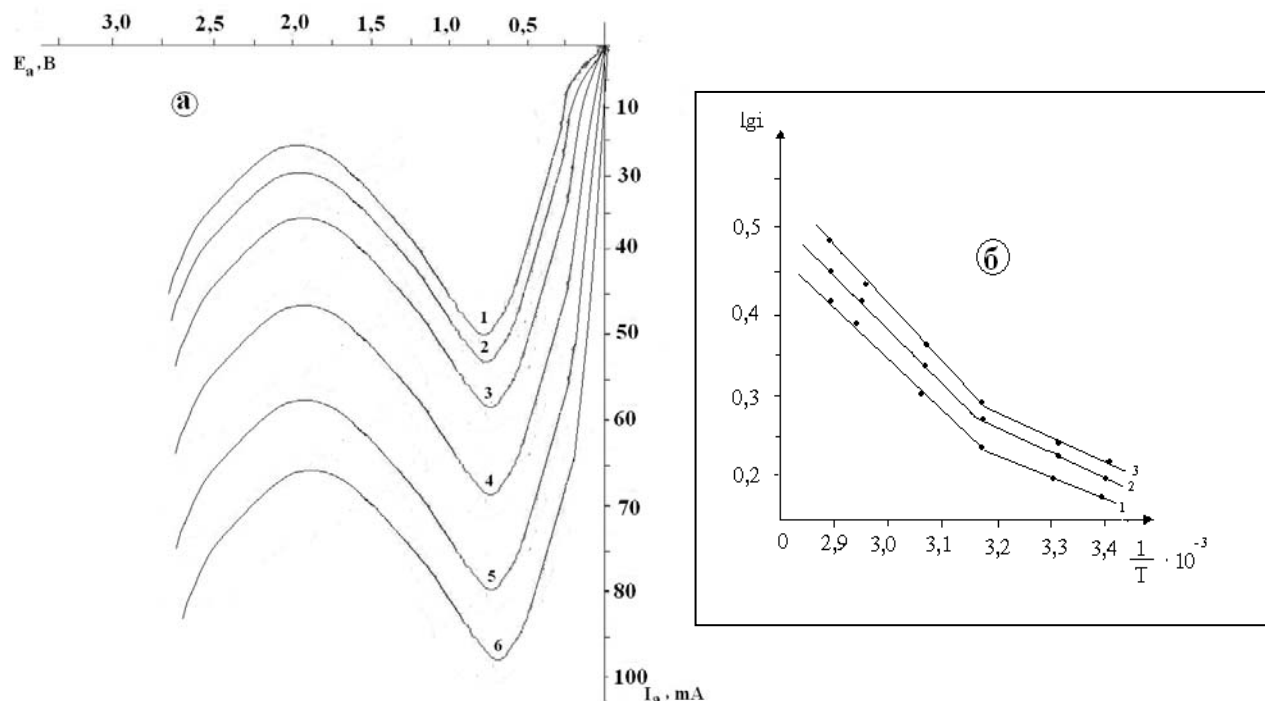
$$E_n = E^0 - R [0,78 - \ln K + \ln D b] / \alpha_n F = P - RT \ln v / 2 \alpha_n F = a + b \ln v \quad (11)$$

яғни, ол потенциал берілу жылдамдығының логарифміне пропорционал. Сонымен, жоғарыда келтірілген теңдеулер көмегімен поляризациялық қисықтарды өңдеу, никель иондарының тасымалдау (α_n) санын, диффузия (D) коэффициентін анықтауға мүмкіндік береді.

$E - \ln v$ тәуелділігінен кіші квадраттар тәсілімен «a» және «b» коэффициенттері анықталады, бұл жерде соңғысы $RT/(2\alpha_n F)$ -ке тең. Осы алынған мәнінен α_n есептеледі. Бұрыштық коэффициенттен 9-теңдеуге α_n мәнін қоя отырып, диффузия коэффициентінің мәні анықталады.

Сонымен, никель иондарының есептелген тасымалдау санының (α_n), диффузия (D) коэффициентінің мәндері: (α_n) = 3,37 · 10⁻², D = 3,87 · 10⁻² см²/с, құрады.

Көптеген жағдайларда, электрохимиялық реакциялардың жүруі кезінде реакция жылдамдығына температураның әсерін анықтау, тұрақты поляризация кезінде температураның ток тығыздығына әсерін зерттеу болып табылады, яғни $\lg i - 1/T$ координаталарындағы түзу сызықты кескін, концентрациялық және химиялық поляризация кезінде байқалатыны белгілі. Электрохимиялық реакцияның активтендіру энергиясын, түзу сызықты кескінің бұрыштық коэффициент мәніне байланысты табады. Зерттеу жұмыстарымызда, никельдің тотығуына температураның әсері де қарастырылды (4-сурет).



4-сурет – Никель электродының әр түрлі температурадағы анодтық поляризациялық қисықтары (а) және ерітінді температурасына тотығу тогы биіктігі логарифімінің тәуелділігі (б) [KCl] = 150 г/л; $v = 10$ мВ/с; t , °C): 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70

Мұнда ерітінді температурасы жоғарылаған сайын шектік токтың биіктігі артады (4-сурет а). Бұл құбылысты, температураның жоғарылауы, депассивациялаушы фактор ретінде аса кернеулікті төмендетіп, ток алмасуды арттыратындығымен түсіндіруге болады [8]. Температуралы-кинетикалық әдіспен анықталған активтендіру энергиясының мәні - $\Delta E_1=0,8$ В үшін 8,7 кДж/моль, 2 - $\Delta E_2=1,0$ В үшін 9,6 кДж/моль, 3 - $\Delta E_3=1,2$ В үшін 10,3 кДж/моль, ал орта мәні 9,5 кДж/моль, шаманы құрады. Егер назар аударсақ $lgi - 1/T \cdot 10^3$ тәуелділіктегі түзу сызықты байланыста күрт өзгеру байқалады (4-сурет б). Бұл құбылыс, ерітінді температурасы өскен сайын, никельдің еру механизмінің өзгеруін көрсетеді. Төменгі температураларда никель электроды металл гидроксидін түзе ерісе, ал жоғарғы температураларда никель оксидін түзе ериді. Жоғарғы температураларда никель электродының бетінің қараюы осы тұжырымдамамызға дәлел.

Қорыта келгенде, алғаш рет вольтамперлік зерттеулер нәтижесінде никельдің еру процесіне – электролит концентрациясының, потенциал берілу жылдамдығының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды. $lgi - \lg[KCl]$ тәуелділігі бойынша калий хлориді ерітіндісінде никель иондарының реакция реті, активтендіру энергиясы, сондай-ақ, тасымалдау санының (α_n) және диффузия коэффициенттерінің (D) мәндері есептелінді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Предпатент 16403 РК. Способ получения хлорида никеля (II). / Баешов А.Б., Бекенова Г.С., Баешова А.К.; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11, - 3 с.
- [2] Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – Москва: Наука и технологии, 2003. –1460 с.
- [3] Брюквин В.А., Цыбин О.И., Попов И.О., Задиранов А.Н. О механизме взаимодействия металлических сплавов на основе никеля с растворами сульфата меди //Цветные металлы. - 2002. -№ 97. - С. 36-39
- [4] Белов С.Ф., Брюквин В.А., Левин А.М., Кузнецова О.Г. Исследование процесса растворения металлического никеля под действием переменного тока промышленной частоты в серноокислых электролитах //Цветные металлы.- 2005. -№ 17. - С.39-41.
- [5] Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Макаренко Т.А. Исследование гидроэлектрохимического поведения сульфидов никеля и меди в серноокислых растворах под действием переменного электрического тока. //Цветные металлы.- 2005. - № 1. - С.59-62.

- [6] Давыдов А.Д., Шалдаев В.С., Малофеева А.Н., Каспарова Л.В. Анодное поведение сплавов системы никель-хром в растворах хлорида натрия: питтингообразование и транспассивность // Электрохимия.- 2005. -Т 41, №10. - С. 1163-1169.
- [7] Прикладная электрохимия. Изд. 2-е, пер. и доп. Под ред. Н.Т.Кудрявцева.- Москва: Химия, 1975.- 350 с.
- [8] Хайфец В.А., Грань Т.В. Электролиз никеля.- Москва: Metallurgy, 1975. – 333 с.
- [9] Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. - Москва: Мир, 1974. - 552с.
- [10] Nicolson K.S., Shain I., Calculation of chomovoltamperemetr measuring. \ Anal. Chem. V.36., 1964, p.706-708.

REFERENCES

- [1] Provisional 16403 RK. A method of producing nickel chloride (II) ./ Baeshov A.B., Bekenova G.S., Baeshova A.K. ; publ. 15.11.2005, Bull. Number 11 - 3 p. (in Russ.).
- [2] Resnik I.D., Ermakov G.P., Schneerson Y.M. Nickel. - Moscow: Science & Technology, 2003. -1460p. (in Russ.).
- [3] Bryukvin V.A., Tsybin O.I., Popov I.O., Zadiranov A.N. On the mechanism of interaction of metal alloys based on nickel with copper sulfate solution // Non-ferrous metals. - 2002. -№ 97. - p. 36-39. (in Russ.).
- [4] Belov S.F., Bryukvin V.A., Levin A.M., Kuznetsova O.G. Investigation of the process of dissolution of metallic nickel under the influence of the AC power frequency in sulfuric acid electrolytes // Color metallurgy.- 2005. -№ 17. - p.39-41. (in Russ.).
- [5] Bryukvin V.A., Vinetsky T.N., Makarenkova T.A. Research of hydroelectrochemical behavior of nickel sulphides and copper in sulfuric acid solutions by the action of an alternating electric current // Colored metallurgy.- 2005. -№ 1. - p.59-62. (in Russ.).
- [6] Davydov A.D., Shaldaev V.S., Malofeeva A.N., Kasparova L.V. Anodic behavior of alloys of nickel-chromium in solutions of sodium chloride: pitting formation and transpassive // Electrochemistry.- 2005. V. 41, №10. -p. 1163-1169. (in Russ.).
- [7] Applied Electrochemistry. Ed. 2nd, Lane. and add. Ed. N.T.Kudryavtseva.- Moscow: Chemistry, 1975.- 350 p. (in Russ.).
- [8] Hayfets V.A., Gran T.V. Electrolysis nikelya.- Moscow: Metallurgy, 1975. - 333 p. (in Russ.).
- [9] Galyus Z. Theoretical Foundations of electrochemical analysis. - Moscow: Mir, 1974. - 552p. (in Russ.).
- [10] Nicolson K.S., Shain I., Calculation of chomovoltamperemetr measuring. \ Anal. Chem. V.36., 1964, p.706-708.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ ПРИ СНЯТИИ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Г. С. Бекенова¹, А. Б. Бешов²

¹Университет Сулеймана Демиреля, Каскелен, Казахстан,

²Институт Органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: электрод, поляризационные кривые, потенциометр.

Аннотация. В статье изучено электрохимическое поведение никеля в водных растворах путем снятия циклических и анодных потенциодинамических поляризационных кривых и электролиза в гальваностатических условиях. Для выяснения механизма электродных процессов, протекающих при поляризации переменным током, нами были сняты анодно-катодные и катодно-анодные циклические поляризационные кривые на никелевом электроде. На основании вольтамперных измерений рассчитаны основные кинетические величины: порядок реакции (n), число переноса ионов никеля (α_n) и коэффициенты диффузии (D), энергия активации ($E_{акт}$) процесса окисления никеля, которые в растворе хлорида калия составили: $n=0,91$, $\alpha_n=1,4 \cdot 10^{-2}$, $D=3,87 \cdot 10^{-2}$, $E_{акт}= 9,5$ кДж/моль.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 38 – 43

**HYDRAULIC RESISTANCE AND HEAT-EXCHANGE
WHEN MOVING COOLANT
IN TUBE BUNDLE OF REGULAR STRUCTURE**

O. S. Balabekov, D. Sarsenbekuly, A. A. Volnenko, D. K. Zhumadullayev

South-Kazakhstan State University named after Mukhtar Auezov, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: nii_mm@mail.ru

Keywords: tube bundle, coefficient of resistance, Nusselt number, Reynolds number, estimated dependencies.

Abstract. The purpose of this paper is to investigate the hydrodynamics and heat-exchange when moving coolant in the tube bundle of regular structure of the heat-and-mass exchange apparatus and obtaining estimated dependencies of hydraulic resistance and Nusselt numbers. Standard methods for measuring the difference of pressures and temperature before and after the tube bundle have been used for the studies.

As the result of the research, the dependency diagrams of hydraulic resistance and Nusselt numbers on Reynolds numbers have been obtained. The increase of hydraulic resistance is due to energy flow input for overcoming local resistance and friction resistance. The increase of Nusselt numbers happening along with the increase of Reynolds numbers is due to the increase of flow turbulence intensity and their decrease when increasing temperature happens due to reducing the viscosity of the coolant and increase of its thermal conductivity. The findings of the studies provided the basis for equation to estimate hydraulic resistance and Nusselt numbers.

The processes of absorption, dust trapping and contact heat-exchange are the area for application of the results.

УДК 66.02.071.7

**ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ
И ТЕПЛООБМЕН ПРИ ДВИЖЕНИИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ
В ТРУБНОМ ПУЧКЕ РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ**

О. С. Балабеков, Д. Сарсенбекулы, А. А. Волненко, Д. К. Жумадуллаев

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

Ключевые слова: трубный пучок, коэффициент сопротивления, гидравлическое сопротивление, числа Нуссельта, числа Рейнольдса, расчетные зависимости.

Аннотация. Целью работы является исследование гидродинамики и теплообмена при движении теплоносителя в насадочном трубном пучке регулярной структуры тепломассообменного аппарата и получение расчетных зависимостей гидравлического сопротивления и чисел Нуссельта. Для проведения исследований использованы стандартные методы измерения разности давлений и температуры до и после трубного пучка.

В результате исследований получены графики зависимостей гидравлического сопротивления и чисел Нуссельта от чисел Рейнольдса. Рост гидравлического сопротивления обусловлен затратами энергии потока на преодоление местных сопротивлений и сопротивлений на трение. Увеличение чисел Нуссельта с ростом чисел Рейнольдса происходит за счет роста интенсивности турбулентности потока, а их снижение с увеличением температуры происходит из-за снижения вязкости теплоносителя и роста его теплопроводности. Результаты проведенных исследований положены в основу уравнений для расчета гидравлического сопротивления и чисел Нуссельта.

Областью применения результатов являются процессы абсорбции, пылеулавливания и контактного теплообмена.

Аппараты с регулярной структурой насадочной зоны вследствие невысокой энергоемкости при высокой эффективности проводимых процессов находят широкое применение в процессах абсорбции, контактного теплообмена и пылеулавливания. Это достигается рациональным размещением контактных элементов вдоль и поперек движения сплошного и дисперсного потоков в зависимости от вида насадочных тел (шары, пластины, цилиндры и т.д.). Насадочные элементы под воздействием напора сплошного потока или импульсного воздействия дисперсной фазы (пленка, струя, капля жидкости) могут совершать различные движения: колебательные, пульсирующие, вращающиеся и вибрирующие. Нашло применение также жесткое крепление насадочных элементов при сохранении основного принципа – вихревого взаимодействия контактируемых потоков. Одной из разновидностей таких аппаратов является аппарат с трубным пучком, выполняющим в контактной зоне роль насадки [1].

Выполнение контактного устройства в виде пучка труб, расположенных поперек движению газожидкостного потока, дает дополнительные преимущества, так как в этом случае возможен подвод тепла непосредственно в зону контакта фаз или отвод из нее, что является обязательным условием эффективного проведения многих теплообменных процессов и хемосорбции.

Аппарат с регулярной трубчатой насадкой представлен на рисунке 1. Он включает корпус 1, штуцеры 2 и 3, соответственно для ввода и вывода газа, ороситель 4 для ввода свежей жидкости и патрубок 5 для слива отработанной жидкости. Трубная насадка состоит из труб 6, выходные концы которых снабжены коллекторами 7. Коллекторы 7 соединены послойно в шахматном порядке штуцерами 8. Для подачи теплоносителя в верхний слой трубного пучка служит патрубок 9, а для его слива патрубок 10.

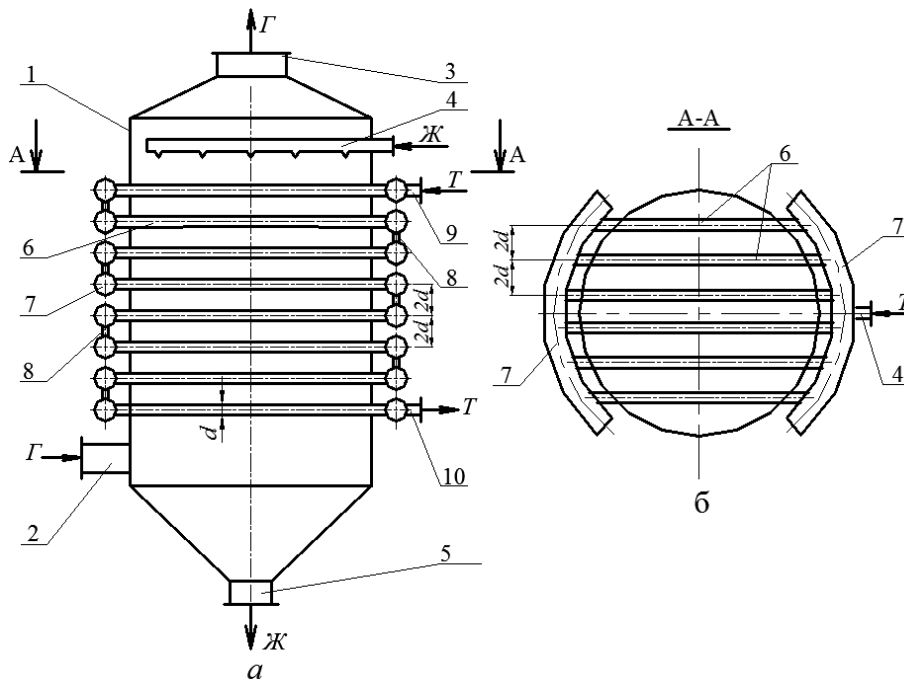


Рисунок 1 – Аппарат с трубной насадкой: 1 – корпус; 2 и 3 – штуцеры для ввода и вывода газа; 4 – ороситель; 5 – патрубок для слива отработанной жидкости; 6 – трубы; 7 – коллекторы; 8 – соединительные штуцеры; 9 – патрубок подачи теплоносителя; 10 – патрубок слива теплоносителя

При работе аппарата газовый поток, поступающий на очистку, подается через штуцер 2. Взаимодействие газа и жидкости, подаваемой через ороситель 4, происходит в противоточном режиме в объеме насадочной зоны, представляющей собой пучок труб 6, с шагами расположения в вертикальном и радиальном направлениях, равным 2 диаметрам трубы. Расположение труб с указанными шагами приводит к тому, что создается полупериодный режим одновременного вихреобразования (синфазный режим) взаимодействия вихрей, образующихся за трубами. Этот режим характеризуется совпадением времени образования вихрей за трубами и временем движения

образованных вихрей за цепочкой труб, расположенных по ходу движения газового потока. В момент подлета происходит взаимодействие подлетевших и завершивших цикл формирования вихрей за трубами. В результате такого взаимодействия суммарная мощность вихрей увеличивается, что позволяет совершить большую работу по дроблению орошающей жидкости и созданию высокоразвитой межфазной поверхности.

В трубном пучке движется теплоноситель, подача которого осуществляется по схеме патрубков 9 – коллектор 7 – трубы 6 – коллектор 7 – штуцер 8, далее нижерасположенные слои труб и вывод теплоносителя через патрубок 10.

Очищенный газовый поток выводится из аппарата через штуцер 3, а отработанная жидкость стекает через патрубок 5.

Для проведения исследований гидродинамики и параметров теплообмена был изготовлен трубный пучок, схема которого представлена на рисунке 2. На этом же рисунке обозначены места местных сопротивлений и сопротивления трения.

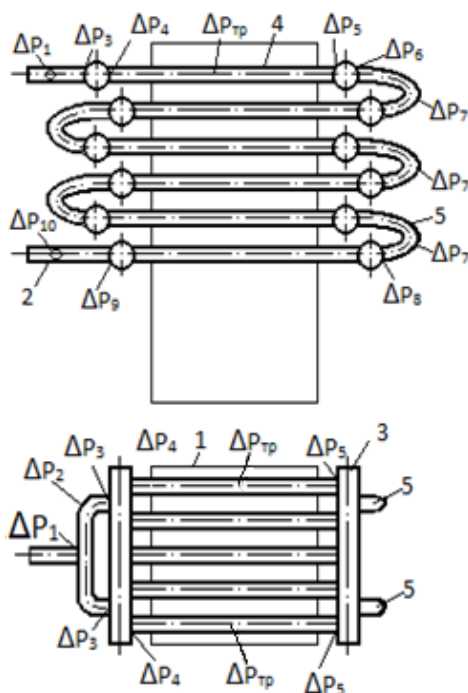


Рисунок 2 – К расчету гидравлического сопротивления трубного пучка:
1 – корпус; 2 – тройник; 3 – коллектор; 4 – трубы; 5 – отводы.

На рисунке 2: Δp_1 – потеря давления в тройнике, Па; Δp_2 – потеря давления в колене, Па; Δp_3 – потеря давления при выходе разделенного потока в коллектор, Па; Δp_4 – потеря давления при выходе потока из коллектора в трубы пучка, Па; $\Delta p_{тр}$ – потеря давления на трение в трубах теплообменника, Па; Δp_5 – потери давления при входе потока из труб в коллектор, Па; Δp_6 – потери давления при выходе потока из коллектора в отводы, Па; Δp_7 – потери давления при движении жидкости по отводам, Па; Δp_8 – потери давления при входе потока из отводов в коллектор, Па; Δp_9 – потери давления при входе потока из коллектора в трубы тройника, Па; Δp_{10} – потери давления при входе потока из тройника в трубу, Па.

Результаты исследований гидравлического сопротивления трубного пучка ΔP от числа Рейнольдса $Re_{ж}$ представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунка, движение жидкости в трубном пучке осуществляется в переходном режиме и режиме развитой турбулентности. Во всем диапазоне изменения чисел Рейнольдса наблюдается устойчивый рост гидравлического сопротивления. Это очевидно, так как с ростом скорости течения жидкости растут затраты энергии потока на преодоление местных сопротивлений и сопротивлений на трение.

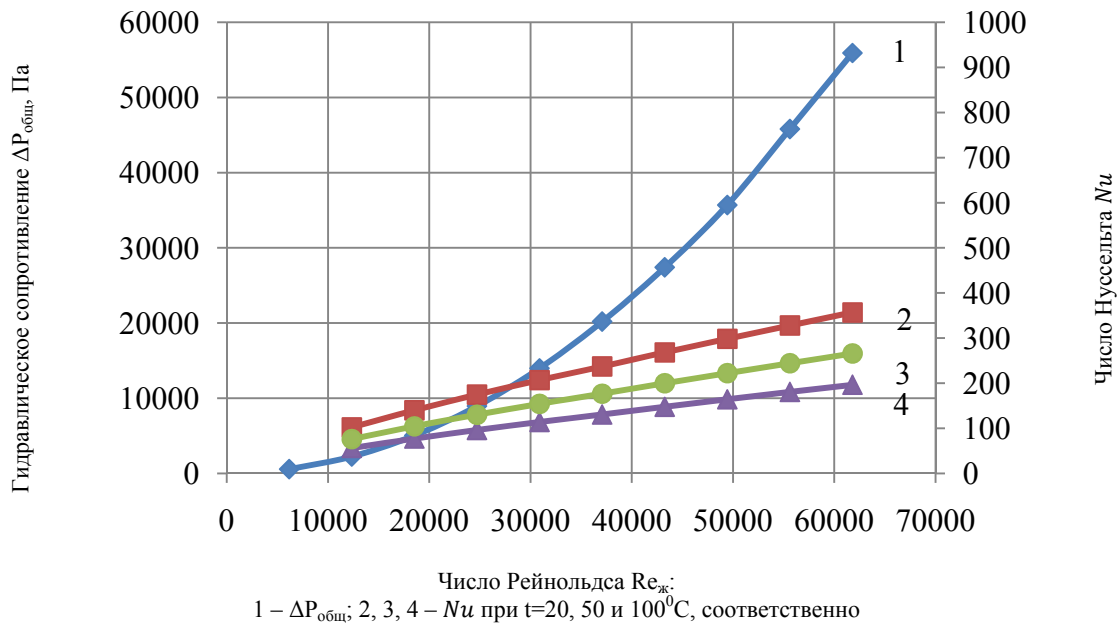


Рисунок 3 – Зависимость гидравлического сопротивления трубного пучка ΔP и чисел Нуссельта от числа Рейнольдса $Re_{ж}$

Для нашего случая движения теплоносителя (рисунок 2) гидравлическое сопротивление можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta p = \Delta p_1 + (z - 2) \cdot \Delta p_2 + z \cdot (\Delta p_3 + \Delta p_4 + \Delta p_4 + \Delta p_{mp} + \Delta p_5) + (z - 1) \cdot (\Delta p_6 + \Delta p_7 + \Delta p_8 + \Delta p_9) + \Delta p_{10} \quad (1)$$

Здесь z – число ходов в трубчатом пучке.

Потери давления в местных сопротивлениях рассчитывают соответственно по формуле:

$$\Delta p_i = \zeta_i \left(\frac{\rho \cdot w_i^2}{2} \right) \quad (2)$$

где ζ_i – коэффициент местного сопротивления на рассматриваемом участке теплообменника; w_i – скорость жидкости в узком сечении рассматриваемого участка, м/с.

Потери давления на трение в трубах теплообменника:

$$\Delta p_{mp} = \lambda_{mp} \frac{l \rho w_{mp}}{d_g} \quad (3)$$

где λ_{mp} – коэффициент трения; l – длина трубы, м; d_g – внутренний диаметр трубы, м; ρ – плотность жидкости, кг/м³; w_{mp} – скорость жидкости в трубах, рассчитываемая по площади свободного сечения одного хода, м/с.

Коэффициент трения λ_{mp} зависит как от режима течения потока, так и от шероховатости стенок труб или каналов.

При ламинарном режиме течения ($Re < 2300$):

$$\lambda_{mp} = 64/Re \quad (4)$$

При турбулентном режиме течения, когда коэффициент трения существенно зависит от шероховатости труб, величину λ_{mp} можно рассчитать по формуле:

$$\lambda_{mp} = 0,11 \left(\frac{10}{Re} + 1,16 \frac{\Delta}{d} \right)^{0,25} \quad (5)$$

Коэффициенты местного сопротивления на рассматриваемых участках движения теплоносителя в трубах определены экспериментально:

для тройника нами получено значение $\zeta_1 = 1,075$.

В работе [2] для расчета коэффициента сопротивления тройника предложено уравнение

$$\xi = 1 + k_1(W_B/W_C)^2, \quad (6)$$

где $k_1=0,3$ – для сварных тройников; W_C и W_B – скорости движения теплоносителей в подводящем и расходящихся патрубках. При изменении обтекания W_B/W_C от 0 до 1 коэффициент сопротивления изменяется в пределах от 1 до 1,3 ($F_C = F_B$).

для колена $\zeta_2=0,98$.

В работе [3] для расчета коэффициента сопротивления колена предложено уравнение

$$\xi = 0,916\sin^2 \beta/2 + 2,047\sin^4 \beta/2, \quad (7)$$

где β – угол изгиба колена.

для входа в коллектор $\zeta_3=0,64$, входа в трубы пучка $\zeta_4=0,15$, входа из труб пучка в коллектор $\zeta_5=0,15$, входа потока из коллектора в отводы $\zeta_6=0,3$, входа потока из отводов в коллектор $\zeta_8=0,36$, входа потока из коллектора в трубы тройника $\zeta_9=0,3$. Для указанных случаев в работах [2, 4] дано уравнение для чисел $Re > 10^4$

$$\xi = 0,5 \left(1 - \frac{F_0}{F_1}\right)^{3/4}, \quad (8)$$

где F_0 – площадь меньшего поперечного сечения, m^2 ; F_1 – площадь большего поперечного сечения, m^2 .
для отвода $\zeta_7=0,154$.

В работе [4] для расчета коэффициентов сопротивления отводов предложено уравнение

$$\xi = A \cdot B, \quad (9)$$

где значения A и B находятся из графиков, представленных в [3].

для выходного тройника $\zeta_{10}=0,6875$.

В работе [2] для расчета коэффициентов сопротивления выходного тройника предложено уравнение

$$\xi = A \left\{ 1 + \left(\frac{F_c}{F_{1B}}\right)^2 + 3 \left(\frac{F_c}{F_{1B}}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{Q_{1B}}{Q_c}\right)^2 - \left(\frac{Q_{1B}}{Q_c}\right) \right] \right\}. \quad (10)$$

Здесь значение коэффициента A зависит от площадей патрубков и расходов в них $A = f(F_c/F_{1B}; Q_{1B}/Q_c)$.

Механизм процесса теплоотдачи при течении жидкости в прямых гладких трубах является очень сложным. Интенсивность теплообмена может изменяться в широких пределах и в большей степени зависит от скорости движения потока. Изменение температуры жидкости происходит как по сечению, так и по длине трубы.

Характер движения жидкости в трубах может быть ламинарным, переходным и турбулентным. О режиме течения судят по величине числа Рейнольдса. При $Re = 2300$ – ламинарный режим; при $Re > 10^4$ – турбулентный режим; при $2300 < Re < 10^4$ переходный режим.

Как видно из рисунка 3 (кривые 2,3,4), значения чисел Нуссельта во всем диапазоне чисел Рейнольдса растут, тогда, как с увеличением температуры значения чисел Нуссельта снижаются. Это очевидно, так как с ростом скорости потока теплоносителя интенсивность турбулентности увеличивается и коэффициенты теплоотдачи также растут. С увеличением температуры происходит снижение вязкости теплоносителя и рост его теплопроводности, поэтому значения чисел Нуссельта снижаются.

В исследуемом нами диапазоне чисел Рейнольдса $Re > 10^4$ преимущественно наблюдается турбулентный режим [4,5], для которого получено уравнение:

$$Nu = 0,021 \cdot \varepsilon_l \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \cdot (Pr/Pr_{cm})^{0,25} \quad (11)$$

В данном уравнении ε_l поправочный коэффициент, учитывающий влияние на коэффициент теплоотдачи отношение длины трубы к ее диаметру. Во многие критериальные уравнения конвективной теплоотдачи входит множитель $(Pr/Pr_{cm})^{0,25}$, учитывающий направление теплового потока и близкий к единице, когда температуры жидкости и стенки не сильно отличаются [5]. На рисунке 3 представлена расчетная кривая и точками обозначены результаты исследований.

Таким образом, для трубного пучка регулярной структуры, выполняющего роль насадки в тепломассообменном аппарате проведены исследования коэффициентов гидравлического сопротивления и коэффициентов теплоотдачи, на основе которых предложены уравнения для расчета гидравлического сопротивления и чисел Нуссельта.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Расчет и конструирование тепломассообменных и пылеулавливающих аппаратов с подвижной и регулярной насадкой /Балабеков О.С., Волненко А.А. – Шымкент, 2015. – 184с.
- [2] Идельчик И.Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям /Под ред. М.О. Штейнберга. – М.: Машиностроение, 1992. – 672 с.
- [3] Яблонский В.С. Краткий курс технической гидромеханики.-М.: 1961. - с.
- [4] Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии // Под ред. П.Г.Романкова. – Л.: Химия, 1981. – 560с.
- [5] Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи /И.В. Доманский, В.П. Исаков, Г.М. Островский и др.; Под общ.ред. В.Н.Соколова – Л.: Машиностроение, 1982. – 384с.

REFERENCES

- [1] Designing and construction of heat-mass-exchange and dust trapping apparatus with mobile and regular nozzle /Balabekov O.S., Volnenko A.A. – Shymkent, 2015. – p. 184
- [2] Idelchik I.Ye. Manual on hydraulic resistances /Edited by Shteinberg M.O. – Moscow: Mechanical engineering, 1992. – p. 672
- [3] Yablonskiy V.S. Brief course of hydraulics - Moscow: 1961. – p.
- [4] Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. Exercises and tasks of chemical technology processes and apparatus course // Edited by Romankov P.G. – Leningrad: Chemistry, 1981. – p. 560
- [5] Machinery and apparatus of chemical industries: Exercises and tasks /Domanskiy I.V., Isakov V.P., Ostrovskiy G.M. and others; under the general editorship of Sokolov V.N. – Leningrad: Engineering industry, 1982. – p. 384

ЖҮЙЕЛІ ҚҰРЫЛЫМДЫ ҚҰБЫРЛЫ ШОҒЫРДА ЖЫЛУ ТАСЫМАЛДАҒЫШТЫҢ ҚОЗҒАЛЫСЫ КЕЗІНДЕГІ ЖЫЛУАЛМАСУ МЕН ГИДРАВЛИКАЛЫҚ КЕДЕРГІ

О. С. Балабеков, Д. Сарсенбекұлы, А. А. Волненко, Д. К. Жумадуллаев

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

Тірек сөздер: құбырлы шоғыр, кедергі коэффициенті, гидравликалық кедергі, Нуссельт саны, Рейнольдс саны, есептік тәуелділіктер.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты жылу масса алмасу аппаратында жүйелі құрылымды жылу тасымалдағыштың құбырлы шоғыр саптамасындағы қозғалысы кезінде жылуалмасу мен гидродинамиканы зерттеу мен Нуссельт саны мен гидравликалық кедергінің есептік тәуелділіктерін алу болып табылады. Зерттеулерді жүргізу үшін құбырлы шоғырға дейінгі және кейінгі температура мен қысымның әр түрлілігін өлшеуден тұратын стандартты әдістер қолданылды.

Зерттеу нәтижесінде Рейнольдс санынан Нуссельт саны мен гидравликалық кедергінің тәуелділік графиктері алынды. Гидравликалық кедергінің өсуі жергілікті кедергілер мен үйкеліс кедергілерден өтуіне жұмсалатын энергия ағындарымен түсіндіріледі. Рейнольдс санының өсуімен Нуссельт санының өсу ағынның турбуленттілігінің қарқындылығы өсуі есебінен болады, ал олардың температураның жоғарлауы есебінен төмендеуі жылу тасымалдағыштың тұтқырлығының төмендеуі мен оның жылуөткізгіштігінің өсуімен болады. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері Нуссельт саны мен гидравликалық кедергілерді есептеу үшін теңдеулердің негізіне алынды.

Нәтижелерді қолдану аясы абсорбции, шаңқстау және түйісуші жылуалмасу процесстері болып табылады.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 44 – 50

SPECTRAL STUDY OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF ALICYCLIC POLYIMIDE, NATURAL MINERAL MONTMORILLONITE AND POLYACRYLAMIDE

B. A. Zhubanov, M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova,
R. M. Iskakov, R. B. Sarieva, Zh. N. Kainarbaeva

JCS “Bekturov A.B. Institute of Chemical Sciences”, Almaty, Kazakhstan

Key words: Polyimide, montmorillonite, polyacrylamide, spectra, composition.

Abstract. In this paper the study for obtaining thermodynamically compatible films by mechanical and reactionary mixing methods based on PI+ AOMM/AMM+PAA was continued.

It has been established that by mechanical mixing method can be administered to maximum of 1 weight.% AOMM in system PI+0,2 weight.% PAA and AMM does not exhibit compatibility to PI in this conditions, as in the reaction and mechanical methods of mixing, even in the presence of a good peptizer (pluralist) what is the PAA.

The paper was also determined the effect of the surfactant concentration to the thermodynamic compatible composite films based on the ternary system PI, AOMM and PAA. When the concentration of PAA in the compositional mixture is increased, PAA is exhibited competing influence with montmorillonite particles on polyimide matrix with formation H-complexes. This results in exudation of inorganic additives on the film surface.

The influence of the nature various forms of montmorillonite, the concentration of initial components for obtaining of compatible composite films were determined. By IR spectroscopy method showed that the various methods of mixing PI with AOMM formed various types of composites: mechanical - intercalated and the reaction - dispersed.

УДК541.6+678.021.16

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА И РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова,
Р. М. Искаков, Р. Б. Сариева, Ж. Н. Кайнарбаева

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

Ключевые слова: полиимид, монтмориллонит, полиакриламид, спектры, композиция.

Аннотация. В настоящей работе продолжены исследования по получению термодинамически совместимых пленок механическим и реакционным методами смешения на основе ПИ+АОММ/АММ+ПАА.

Было установлено, что механическим методом смешения можно вводить максимально до 1мас.% АОММ в систему ПИ+0,2мас.%ПАА, а АММ не проявляет совместимость к ПИ, в этих условиях как при реакционном, так и при механическом методах смешения, даже в присутствии хорошего пептизатора (совместителя) каким является ПАА.

В работе также было определено влияние концентрации ПАА на получение термодинамически совместимых композиционных пленок на основе тройной системы ПИ, АОММ и ПАА. При увеличении концентрации ПАА в композиционной смеси, ПАА проявляет конкурирующее влияние с частицами монтмориллонита на полиимидную матрицу с образованием Н-комплексов. Это приводит к выпотеванию неорганической добавки на поверхности пленки.

Определены влияние природы различных форм монтмориллонита, концентрации исходных компонентов на получение совместимых композиционных пленок. Методом ИК-спектроскопии показано, что при различных методах смешения ПИ с АОММ образуются различные типы композитов: механическим – интеркалированные, а в реакционном – диспергированные.

В настоящее время получение полимерных материалов с использованием неорганических наполнителей с размером частиц менее 200 нм является предметом интенсивных исследований [1, 2], так как формирующиеся в результате такого объединения на молекулярном и надмолекулярном уровне полимер и нано-частица представляют собой новые полимерные системы [3-5]. При использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов наблюдается существенное улучшение ряда характеристик полимерных материалов [6, 7], таких как повышение прочности и вязкости разрушения, снижение коэффициента линейного термического расширения, повышение тепло- и термостойкости, уменьшение газопроницаемости [8, 9].

Целью данной работы является создание композиционных тройных систем на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и природного минерала монтмориллонита, изучение возможных взаимодействий в композиционной смеси на их основе. Это обусловлено тем, что определение специфики образования композиции даёт возможность целенаправленно улучшать термомеханические свойства исследуемых пленок, применяемые в качестве электроизоляционных и энергоёмких материалов.

Экспериментальная часть

Полиимид (ПИ) синтезировали одностадийной поликонденсацией диангида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N-метил-2-пирролидоне (40%) в присутствии катализаторов трифенилфосфата (10%), а также в присутствии пиридина (6%) при реакционном смешении с монтмориллонитом (1 мас. %), процесс проводили при постепенном подъеме температуры от 80-90°C до 140°C в течение 5 ч.

Исходный (ММ) и алкилированный монтмориллониты (АММ) предоставлены проф. G/W Beal – Nanophase Research Center (Texas, USA). Модифицированная форма алкилированного монтмориллонита (АОММ) органическим кремнийсодержащим соединением (3-аминопропил-3-метоксисиланом) получена по методике [10].

ПАА (ММ=210000) фирмы «Aldrich и Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Тройные системы получали из раствора смеси ПИ+АОММ, полученную как реакционным (30% р-р в МП) [11], так и механическим методами смешения (содержание минерала варьировали в интервале 0,1–2,0 мас. % по отношению к ПИ), введением различного количества ПАА (2% р-р в МП). Тройную смесь перемешивали при 64°C в течение 1,5 ч.

Смесь ПИ с различными формами ММ методом механического смешения получали: ПИ+АММ согласно методике описанной в работе [12]; ПИ+АОММ – перемешиванием исходных компонентов в течение 1 ч. при 85-90°C.

Пленки формировали методом полива растворов полиимида и композиций на его основе на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 90-250°C в воздушной среде в течение 1,5 ч.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR».

Результаты и их обсуждения

Для разработки технологии получения конструкционных материалов представляют интерес методологические исследования по применению различных методов получения композиционных материалов, а именно использование реакционного и механического методов смешения [13]. Ранее в работе [12] были оптимизированы условия получения тройных систем на основе ПИ, АОММ/АММ и ПАА.

В данной работе продолжены исследования по получению термодинамически совместимых пленок механическим и реакционными методами смешения на основе ПИ+АОММ/АММ+ПАА.

Определены влияние природы различных форм монтмориллонита, концентрации исходных компонентов на получение совместимых композиционных пленок.

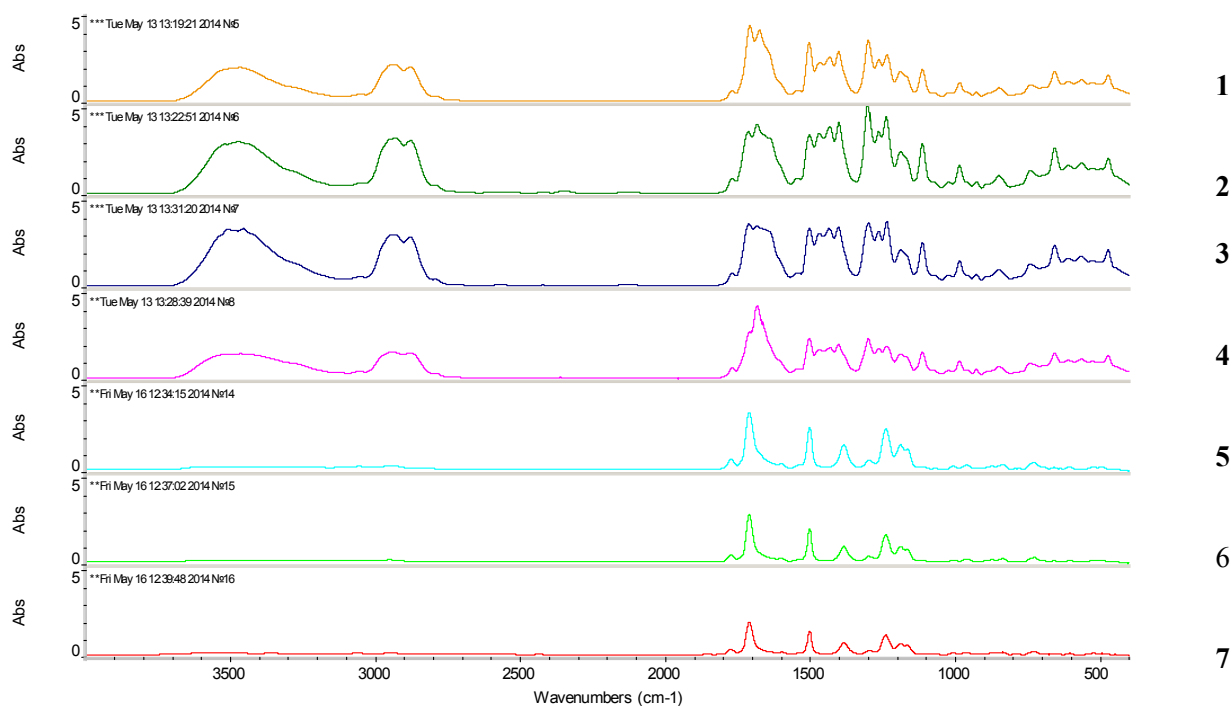


Рисунок 1 – ИК-спектры композиций: (1) ПИ+0,5мас.%АОММ в растворе МП (в стеклах КВr); (2) ПИ+1мас.%АОММ в растворе МП (в стеклах КВr); (3) ПИ+1,5 мас.% АОММ в растворе МП (в стеклах КВr); (4) ПИ+0,5 мас.% АММ в растворе МП (в стеклах КВr); (5) ПИ+0,5мас.%АОММ+0,2 мас.% ПАА пленка с отжигом; (6) ПИ+1мас.%АОММ+0,2мас.%ПАА пленка с отжигом; (7) ПИ+0,5мас.%АММ+0,2 мас.% ПАА пленка с отжигом

Предварительно для получения тройных систем ПИ, АОММ/АММ и ПАА механическим смешением, были получены двойные композиционные смеси из ПИ+0,5;1;1,5мас.%АОММ и ПИ+0,5мас.% АММ при оптимальных условиях совпадают как в низкочастотной области, так и в высокочастотной. Отличия в спектрах наблюдаются только в характере полос валентных колебаний амидокислотных групп полиимида. Эта полоса прописывается четким дуплетом для соотношения ПИ+0,5мас.%АОММ (1708 и 1674 cm^{-1}), который, по-видимому, соответствует комплексу амидокислоты с природным минералом монтмориллонитом, причем он уменьшается по мере возрастания концентрации АОММ в композиционной смеси (рисунок 1, 1-4) и для смеси ПИ+1,5мас.%АОММ (1682 cm^{-1}) этот дуплет несколько размыт (рисунок 1, 3). Можно полагать, что, таким образом, при увеличении содержания АОММ от 0,5 до 1,5 мас.% комплекс постепенно разрушается, для смеси ПИ+0,5мас.%АММ (рисунок 1, 4) дуплет практически не проявляется. Это, возможно, обусловлено тем, что между амидокислотными группами ПИ и частицами алкилированного монтмориллонита происходят поверхностные взаимодействия типа Ван дер Ваальсофских и т.п. [14], вследствие этого при высыхании на поверхности пленки выделяются твердые образования, частиц кремния в виде кристаллов не наблюдаются. Хотя предполагалось, что введение третьего компонента с амидными функциональными группами, каким является ПАА, будет способствовать лучшей совместимости в материале. Для образцов пленок тройных композиций на основе полиимида, различных концентраций монтмориллонита, а также полиакриламида оптимальной концентрации, подвергнутых термообработке, различий в спектрах не наблюдается (рисунок 1, 5-7).

Таким образом, было установлено, что механическим методом смешения можно вводить максимально до 1мас.% АОММ в систему ПИ+0,2мас.%ПАА, а АММ не проявляет совместимость к ПИ как в реакционном [12], так и в механическом методах смешения, даже в присутствие хорошего пептизатора (совместителя) [15], каким является ПАА.

В работе также было определено влияние концентрации ПАА на получение термодинамически совместимых композиционных пленок на основе тройной системы ПИ, АОММ и ПАА.

С этой целью методом реакционного смешения были получены композиционные смеси на основе ПИ и модифицированного монтмориллонита.

Методом механического смешения в полученные смеси вводили различное количество ПАА от 0,1 до 1 мас.%. по отношению к ПИ. Было установлено, что в композиционную смесь, полученную реакционным смешением ПИ+1мас.%АОММ, максимально вводится до 0,65 мас.% ПАА при совместности всех компонентов в композиционных пленках, т.е. в данном случае пленка получается ровная, гладкая, прозрачная, сохраняется композиционная однородность в материале. Дальнейшее увеличение содержания ПАА в композиционной смеси приводит к выделению частиц монтмориллонита на поверхности пленок, т.е. происходит расслоение композиционного материала.

Анализ ИК-спектров, полученных смесей в растворе и пленок (рисунок 2), подвергнутых термообработке в тонких слоях (на стеклах КВr), показал, что для термообработанных пленок для гомогенных и гетерогенных пленок спектральная картина практически не отличается (рисунок 2, 1-3). В то время как спектры растворов тройных композиций ПИ+АОММ+ПАА при изменении концентрации последнего различаются. Можно заметить, что эти спектры отличаются и от спектров смесей полученных механическим смешением (рисунок 3, 3). Так, при увеличении концентрации ПАА при расслоении пленки (ПИ+1мас.%АОММ+0,65мас.%ПАА) происходит некоторая деформация пика амидокислотных групп ПИ (1654-1705 cm^{-1}). Тогда как для реакционного смешения ПИ и АОММ при увеличении концентрации ПАА происходит трансформация острого пика амидокислоты ПИ, он не разрушается даже при расслоении пленки при содержании 1 мас.%ПАА в смеси ПИ+1мас.%АОММ. Трансформация острого пика при 1678,5 cm^{-1} (рисунок 2, 4) амидокислоты в ПИ в спектрах при изменении концентрации ПАА происходит следующим образом. Он переходит в более широкую полосу с небольшим плечом при 1681,9 cm^{-1} (рисунок 2, 5), а затем в дуплет при 1713,1 и 1688,9 cm^{-1} (рисунок 2, 6) и в широкую полосу при 1674,1 cm^{-1} (рисунок 2, 7), характерную для образования Н-комплекса. Это обусловлено, по-видимому, тем, что при добавлении ПАА в смесь ПИ+АОММ, ПАА проявляет конкурирующее влияние с частицами монтмориллонита на полиимид в композиционной смеси с образованием Н-комплексов с полимерной матрицей. В этом случае увеличение концентрации ПАА в смеси приводит к выпотеванию неорганической добавки на поверхности пленки.

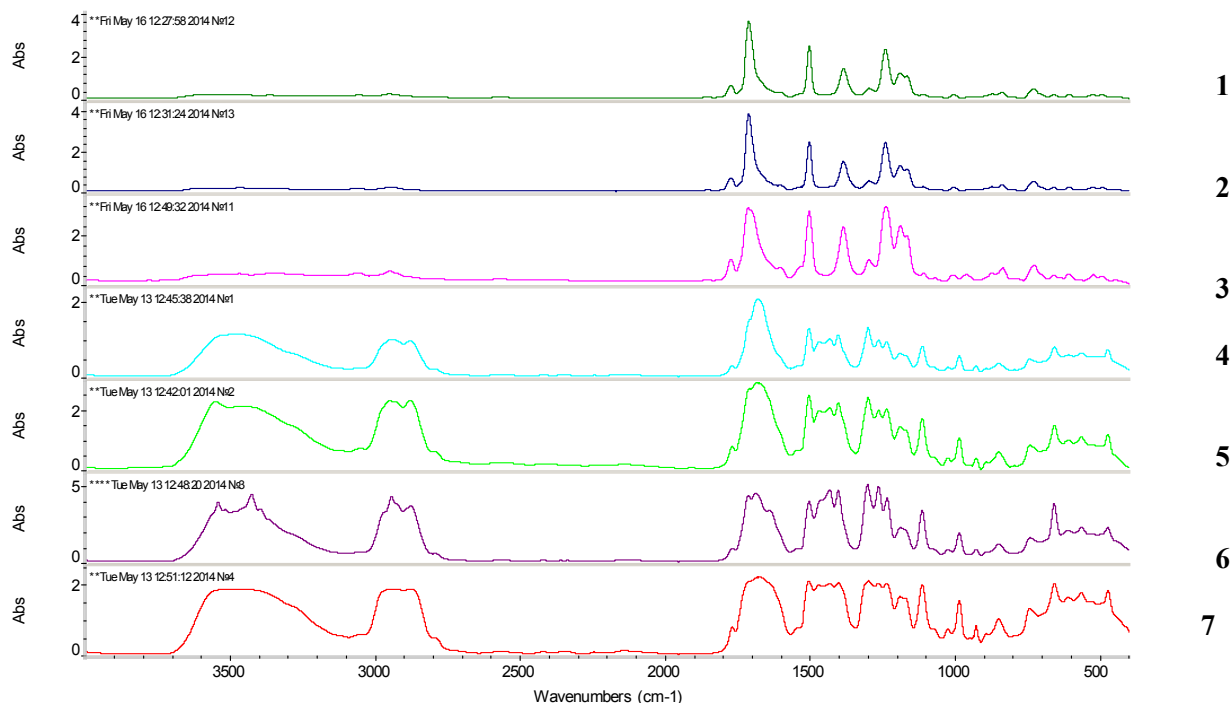


Рисунок – 2 ИК-спектры композиций: (1) ПИ+1мас.%АММ+0,5мас.% ПАА пленка с отжигом; (2) ПИ+1мас.%АММ+1мас.% ПАА пленка с отжигом; (3) ПИ+1,5мас.%АММ+0,5 мас.% ПАА пленка с отжигом; (4) ПИ+1мас.% АОММ+0,1мас.%ПАА в растворе МП; (5) ПИ+1мас.% АОММ+0,2мас.%ПАА в растворе МП; (6) ПИ+1мас.% АОММ+0,5мас.%ПАА в растворе МП; (7) ПИ+1мас.% АОММ+0,65мас.%ПАА в растворе МП

Из литературы известно, что полимерные композиционные материалы на основе слоистых наполнителей разделяют на три основных типа [16], это микрокомпозит, в котором частицы слоистого составляющего сохраняют исходные размеры (несколько микрометров). Такой композит получается, когда полимер не проникает между слоями глины [17]. Второй, когда композиционный материал образуется с интеркалированной структурой [18], т.е. в композиции происходит проникновение полимера в межслоевое пространство наполнителя, вследствие этого увеличивается межслоевое расстояние, но при этом сохраняется упорядоченная слоистая структура. И третий тип - это эксфолиированный (неагрегированный) нанокомпозит, в случае которого происходит расслоение силиката на отдельные слои и диспергирование их в полимерной матрице [19, 20].

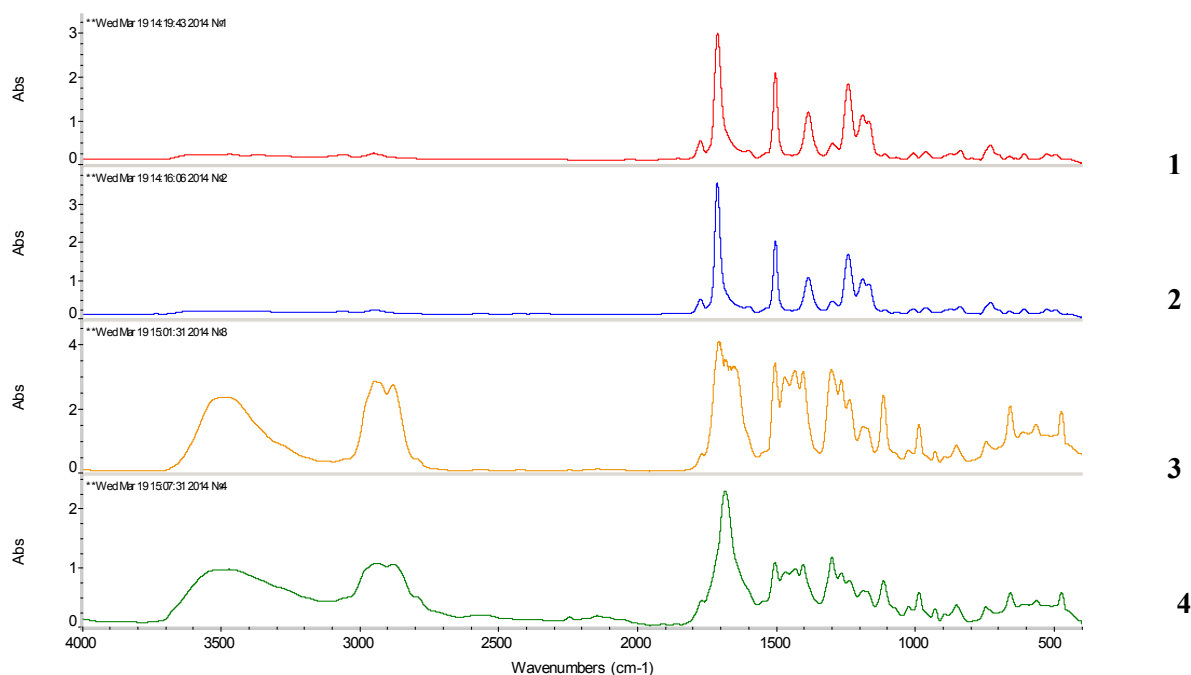


Рисунок – 3 ИК-спектры пленок (термообработанных) и растворов композиций в МП на основе ПИ+1мас%АОММ+0,65мас.%ПАА (1); ПИ+1мас%АОММ+0,2мас.%ПАА (2) и растворов смесей ПИ+1мас%АОММ +0,65мас.%ПАА (3); ПИ+1мас%АОММ+0,2мас.%ПАА (4) (в стеклах KBr), полученных механическим смешением

Из полученных результатов следует, что при механическом и реакционном типов смешения образуются различные типы композиционных материалов на основе алициклического полиимида и монтмориллонита.

Возможно, при механическом смешении всех компонентов смеси ПИ+АОММ+ПАА происходит интеркаляция ПИ между слоями слоистого наполнителя, а при реакционном смешении ПИ с АОММ, слоистый силикат как было ранее показано [11], подвергаясь гидролизу и не травмируя ПИ, распадается на отдельные слои, диспергируется в полимерной матрице. Вследствие этого происходит лучшая совместимость в тройной композиции всех компонентов, обуславливающая введение большей концентрации, ПАА до 0,65 мас.% в смесь ПИ+1мас.%АОММ, полученную реакционным методом смешения, по сравнению с механическим.

Таким образом, нам удалось определить оптимальные условия, обуславливающие получение термодинамически совместимых композиционных пленок на основе тройной системы из ПИ, 1мас.%АОММ и 0,1-0,2; и 0,1-0,65мас.% ПАА механическим и реакционным методами смешения соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Полимерные гибридные композиции. //Химический журнал Казахстана. – 2014. – №2. – С.133-149.
- [2] Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.//Acta mater. – 2000. – V.48. – P. 1-29.
- [3] Микитаев А.К., Каладжян А.А., Микитаев М.А. и др. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин. //Пластические массы. – 2004. – №12. – С. 45-50.
- [4] Krishnamoorti E.R., Vaia R.A. Polymer nanocomposites, characterization and modeling. – Washington: American Chemical Society. – 2001. – 242p.
- [5] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. журнал. – 2002. –т. XLVI, №5. – С.50-56.
- [6] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. –М.: Издат.центр. «Академия». – 2005. – 117с.
- [7] Структур В.А., Рогачев А.В., Скаскевич А.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии для машиностроения.//Материалы. Технологии. Инструменты. – 2002. – Т. 7, №3. – С.53-65.
- [8] Шепталин Р.А., Коверзянова Е.В., Осипчик В.С. и др. Особенности горючести и термической деструкции нанокompозита эластичного пенополиуретана на основе модифицированного слоистого алюмосиликата. //Пластические массы. – 2004. – №4. – С. 20-26.
- [9] Зеленкова-Мышкова М., Зеленка Ю., Шпачек В. и др. Свойства эпоксидных систем с глиносодержащими нанокompозитами. //Механика композитных материалов. – 2003. – Т.39, №2. – С.177-182.
- [10] Yi Hu., Yi Gu. New Polyimide-Silica Organic-Inorganic Hybrids. //J.of Appl. Polym.Sci. – 2003.– Vol. 88.– P.2210-2214.
- [11] Сариева Р.Б., Исакаев Р.М., Умерзакова М.Б., Батырбеков Е.О., Жубанов Б.А. Композиционные пленки на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита.//Журн. прикл. химии. –2011.–Т. 84. – Вып.9. – С.1542-1546.
- [12] Жубанов Б.А. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исакаев Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Получение пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиакриламида. //Химический журнал Казахстана. – 2015. – №4. – С.164-171.
- [13] Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н. и др. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров. // Успехи химии. – 1997. – Вып. 66, №10. – С. 972-984.
- [14] Мэнсон Дж., Сперинг Л. Полимерные смеси и композиты. –М.:Химия, 1979. –439 с.
- [15] Краткая химическая энциклопедия. –Изд. «Сов.Энцикл.». –1964. –Т.3. –С.907.
- [16] Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства. //Пласт. Массы. –2009. –№3. –С. 18-23.
- [17] Максимов Р.Д., Гайдуков С., Калнин М., Зицанс Я., Плуме Э. Механические свойства и влагопроницаемость полимерного нанокompозита на основе немодифицированной глины. //Пласт. Массы. –2007. –№2. –С. 39-44.
- [18] Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. Энциклопедия, 1974. –Т.1. –С. 1032.
- [19] Борисов В.А., Беданокоев А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., М.А. Тураев Э.Р. Свойства полимерных нанокompозитов на основе органомодифицированного Na⁺-монтмориллонита. //Пластические массы. –2007. –№5. – С. 30-33.
- [20] Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органо-неорганических нанокompозитов. //Журн. прикл. химии. –2007. –Т. 80. Вып.4. –С. 627-631.

REFERENCES

- [1] Zhubanov B.A., Kravtsov V.D., Umurzakova M.B., Sarieva R.B. Polymer hybrid composition. // Chemical Journal of Kazakhstan. - 2014. - №2. - p.133-149. (in Russ.).
- [2] Gleiter H. *Acta mater.* **2000**, 48, 1-29. (in Eng.).
- [3] Mikitaev A.K., Kalaydzhyan A.A., Mikitaev M.A., et al. Polymer Nanocomposite materials based organoclays. // *Plastics.* - 2004. - №12. - p. 45-50. (in Russ.).
- [4] Krishnamoorti E.R., Vaia R.A. *Polymer nanocomposites, characterization and modeling.* Washington: American Chemical Society. **2001**, 242p. (in Eng.).
- [5] Andrievsky R.A. Nanomaterials: concept and modern problems. // *Ros. chemical. Journal.* - 2002 V. XLVI, №5. - p.50-56. (in Russ.).
- [6] Andrievsky R.A., Ragulya A.V. Nanostructured materials. -M.: Izdat.tsentr. "Academy". - 2005 - 117p. (in Russ.).
- [7] Struktur V.A., Rogachev A.V., Skaskevich A.A., et al. Nanomaterials and Nanotechnologies // *Materials for Mechanical Engineering. Technologies. Instruments.* - 2002. - V. 7, №3. - p.53-65. (in Russ.).

- [8] Sheptalin R.A., Koverzyanova E.V., Osipchik V.S., et al. Properties of flammability and thermal degradation of flexible polyurethane nanocomposite based on a modified layered aluminosilicate. // *Plastics*. - 2004. - №4. - p. 20-26. (in Russ.).
- [9] Zelenková-Myshkova M., Zelenka Yu., Spacek V., et al. Properties of epoxy systems with a clay-containing nanocomposites. // *Mechanics of Composite Materials*. - 2003 -, 39., №2. - p.177-182. (in Russ.).
- [10] Yi Huang, Yi Gu *J.of Applied Polym.Sci.* **2003**, 88, 2210-2214.(in Eng.).
- [11] Sariyev R.B., Iskakov R.M., Umurzakova M.B., Batyrbekov E.O., Zhubanov B.A. The composite films based on alicyclic polyimide and natural mineral montmorillonite. // *Zh. J. chemistry*. -2011.-V. 84. - Iss.9. - p.1542-1546. (in Russ.).
- [12] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Kaynarbaeva Zh.N. Preparation of films based on ternary compositions of alicyclic polyimide, natural mineral montmorillonite and polyacrylamide. // *Chemical Journal of Kazakhstan*. - 2015. - №4. - p.164-171. (in Russ.).
- [13] Baranov A.O., Kotova A.V., Zelenetskii A.N., et al. Influence of the nature of the chemical reaction on the structure and properties of reaction mixtures when mixed polymers. // *Russian Chemical*. - 1997 - Vol. 66, №10. - p. 972-984. (in Russ.).
- [14] Manson J., Spering L. *Polymer blends and composites*. -M.: Chemistry, 1979. -439 p. (in Russ.).
- [15] *Brief Chemical Encyclopedia*. - pub. "Sov.Entsikl.". -1964. -V.3. -p.907. (in Russ.).
- [16] Sokolova Y.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugin E.V. Polymer nanocomposites. Structure. Properties. // *Plast. Masses*. -2009. -No. 3. -p. 18-23. (in Russ.).
- [17] Maksimov R.D., Gaidukov S., Kalnin M., Zitsans J., Plume E. Moisture permeability and mechanical properties of polymer nanocomposites based on unmodified clay. // *Plast. Masses*. -2007. -№2. -p. 39-44. (in Russ.).
- [18] *Encyclopedia of Polymer*. - M.: Sov. Encyclopedia, 1974. -V.1. -p. 1032. (in Russ.).
- [19] Borisov V.A., Bedanokov A.Y., Karmokov A.M., Mikitaev A.K., Turaev E.R. The properties of polymer nanocomposites based on organo-Na + -montmorillonite. // *Plastics*. -2007. -№5. -p. 30-33. (in Russ.).
- [20] Trofimov A.E., Stepanov I.S., Tenkovets A.V. A new approach to the synthesis of organic-inorganic nanocomposites. // *Journal. J. chemistry*. -2007. -V. 80. The issue 4. -p. 627-631. (in Russ.).

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД ЖӘНЕ ӘРТҮРЛІ ҚОСПАЛАР НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ СПЕКТРЛІК ЗЕРТТЕУЕРІ

**Б. А. Жұбанов, М. Б. Өмерзакова, В. Д. Кравцова,
Р. М. Исқаков, Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева**

«А. Б. Бектуров атындағы Химия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: полиимид, монтмрилонит, полиакриламид, спектрлер, композиция.

Аннотация. Жұмыста негізі ПИ+АОММ/АММ+ПАА қоспаны механикалық және реакциялық әдістермен термодинамикалық біріккен пленканы алу жолдарының зерттеулері жалғасын тапты.

Араластырудың механикалық әдісімен ПИ+0,2 массалық үлес жүйесіне АОММ максималды 1 массалық үлесте енгізуге болады, бұл жағдай, араластырудың реакциялық және механикалық әдістерінде сондай-ақ, ПАА жақсы пептизатордың (қоспаның) қатысында АММ үйлесімділігі ПИ-ге әсер етпейтіні анықталды.

Бұл жұмыста сонымен қатар, ПИ, АОММ және ПАА үштік жүйесінің негізіндегі термодинамикалық жағдайда алынған біріккен композициялық пленкаға ПАА-ның концентрациясы әсер етпейтіні анықталды. Композициялық қоспада ПАА-ның концентрациясын арттырған жағдайда полиимидтік матрицаға Н-комплексінің түзуіне себепші болатын монтмориллонит бөлшектеріне ПАА бәсекелік көрсетеді.

Біріккен композициялық пленканы алуда бастапқы компоненттердің концентрациясы мен табиғаты әртүрлі формадағы монтмориллониттің әсерлері анықталды. ИҚ- спектроскопия әдісі көрсеткендей, ПИ-ні АОММ-мен әртүрлі әдістермен араластырғанда әртүрлі үлгідегі композициттер түзіледі; механикалықта-интеркалиаланған, ал реакциялықта- диспергирланған.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 51 – 58

**BLOCK METAL AND CERAMIC CATALYSTS
FOR CLEANING OF EXHAUST GAS OF VEHICLES****L. R. Sassykova¹, A. T. Massenova¹, K. S. Rakhmetova¹, M. D. Gasparyan²,
V. N. Grunskii², Sh. A. Gil'mundinov¹, V. N. Bunin¹, D. Sh. Kassenova¹,
Zh. T. Basheva¹, M. Kalykberdyev¹, A. Ussenov¹, N. Kenzin¹**¹«D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan,²D. I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University. Russia.

E-mail: larissa.rav@mail.ru

Keywords: exhaust gases, motor transport, catalysts, block carriers, ceramic blocks.

Abstract. Environmental protection from industrial and traffic pollutions constantly put forward increasing demands to the improvement of methods of preparing catalysts of neutralization and cleaning of gas emissions from contaminants. Total catalytic oxidation of organic substances to carbon dioxide and water is one of the most effective ways of utilization and neutralization of harmful emissions from industry and motor transports. Monolithic blocks (metal or ceramic) are the preferred carriers of catalysts which used for the solutions of ecological problems. The purpose of the work was a development of methods of preparation of laboratory samples of catalysts on the block metal and ceramic carriers to neutralize the toxic emissions from the motor vehicles. It has been developed conditions of the preparation of the metal block carriers with the different mesh sizes of 40-60 cells/cm² and changed geometry of channels. The samples with a metal carrier with channels of "chevron" type for elimination of gas skip were prepared. The total length of one channel of the new sample of corrugated foil is 5% longer than the sample with the channels of conventional type at the same geometric dimensions. It has been developed the compositions of ceramic highly porous honeycomb materials based on corundum (α -Al₂O₃) and high alumina porcelain mass. The highly porous honeycomb materials were obtained by the method of reproduction of reticulate-cellular skeleton of polymer matrix from open celled polyurethane foam. It has been developed the technique of synthesis of metallic and ceramic blocks with a secondary carrier which provide sufficient mechanical strength and chemical persistence for conditions of operation, as well as the optimum hydrodynamic conditions of carrying out catalytic reactions.

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

**АВТОКӨЛІКТЕРДІҢ ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГАЗДАРЫН
ТАЗАРТУҒА АРНАЛҒАН БЛОКТЫ МЕТАЛДЫ ЖӘНЕ
КЕРАМИКАЛЫҚ КАТАЛИЗАТОРЛАР****Л. Р. Сасыкова¹, А. Т. Масенова¹, К. С. Рахметова¹, М. Д. Гаспарян²,
В. Н. Грунский², Ш. А. Гильмундинов¹, В. Н. Бунин¹, Д. Ш. Касенова¹,
Ж. Т. Башева¹, М. Калыкбердиев¹, А. Усенов¹, Н. Р. Кензин¹**«Д. В. Сокольский атындағы жанар май, органикалық катализ және
электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

Д. И. Менделеев атындағы Ресей химия-техникалық университеті

Тірек сөздер: пайдаланылған газдар, автокөлік, катализаторлар, блокты тасымалдағыштар, керамикалық блоктар.**Аннотация.** Қоршаған ортаны өнеркәсіптік және автокөліктер ластануынан қорғау газ тасталындыларының зиянды қоспаларын бейтараптандыру және тазартуға арналған катализаторларды дайындау

әдістерін жетілдіруді талап етіп отыр. Органикалық заттардың көмірқышқыл газ бен суға дейін толық катализдік тотығуы - өнеркәсіптік және автокөліктердің зиянды тасталындыларын жою және залалсыздандырудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Монолитті блоктар (металды немесе керамикалық) – катализаторлардың қолайлы тасымалдағыштары, олар экологиялық мәселелерді шешуге арналған. Жұмыстың мақсаты автокөліктердің зиянды тасталындыларын бейтараптандыруға арналған блокты металды және керамикалық тасымалдағыштардағы катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау әдістерін жасау болып отыр. Өр түрлі ұяшық көлемдері бар 40-60 ұяшық/см² және каналдар геометриялары өзгерген металды блокты тасымалдағыштар дайындау жағдайлары жасалды. Газдың шығып кетуін болдырмау мақсатында «шеvron» типтес каналды металды тасымалдағышты үлгілер жасалынды. Бірдей геометриялық көлемді қарапайым типтес каналдармен салыстырғанда, жаңа үлгілерде гофрленген фольганың бір каналының жалпы ұзындығы 5% ұзынырақ. Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) және жоғары глиноземды фарфор масса негізіндегі керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдардың құрамы жасалынды. Жоғары кеуекті ұяшықты материалдар ашық – ұяшықты пенополиуретаннан полимерлі матрицаның торлы – ұяшықты қарқасын қалпына келтіру әдісі арқылы алынды. Екінші тасымалдағышты металды және керамикалық блоктарды синтездеу әдістері жасалынды, олар пайдалану кезінде жеткілікті жағдайда механикалық беріктік және химиялық тұрақтылық, сонымен қатар катализдік реакцияның жүруіне оңтайлы гидродинамикалық жағдай жасайды.

Кіріспе. Автокөлік, қазандық және өнеркәсіптік қондырғылардың тасталындыларының әсерінен дүние жүзінің көптеген өнеркәсіптік қалаларының ластану дәрежесі нормативті шектеулерден 6-10 есе жоғары болып отыр [1-8]. Өнеркәсіптік кәсіпорындардың пайдаланылған газдарының және ішкі жану қозғалтқышының жұмысы кезінде бөлінетін қалдықтардың негізгі улы компоненттері бұл көміртек оксиді, азот оксиді, жанбаған көмірсутектер және құрым. Улы газ тасталындыларын төмендетуге арналған жоғары тиімді катализаторларды өндіру және енгізу ауа бассейнінің жағдайын жақсартуға мүмкіндік береді [9-15]. Органикалық заттардың көмірқышқыл газ бен суға дейін толық катализдік тотығуы - өнеркәсіптік және автокөліктердің зиянды тасталындыларын жою және залалсыздандырудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Қоршаған ортаны өнеркәсіптік және автокөліктер ластануынан қорғау газ тасталындыларының зиянды қоспаларын бейтараптандыру және тазартуға арналған катализаторларды дайындау әдістерін жетілдіруді талап етіп отыр. Монолитті блоктар (металды немесе керамикалық) – катализаторлардың қолайлы тасымалдағыштары, олар экологиялық мәселелерді шешуге арналған, себебі дамыған беттік қабаты бар, сындарлы шешімдер нұсқаларының үлкен таңдауы бар, қысымның төмен айырмасы бар, жоғары термиялық және механикалық беріктікке ие және оны катализатордың екінші тасымалдағышы ретінде салуға болады Алғаш рет монолитті блоктар 60–шы жылдардың аяғында жолсыз көлік құралдарында катализаторлар тасымалдағыштары ретінде қолданылған, яғни тау жабдықтарында, автоиегіштерде т.б. Бүгінгі күні келешегі мол бұл кермикалық матрицалар ЖКҰМ негізіндегі катализаторлар (жоғары-кеуекті ұяшықты матрицалар), олар жоғары химиялық және термотұрақтылыққа ие, сондай-ақ бірегей торлы-лабиринтті құрылымды дамыған беттік қабаты бар. Олардың негізіндегі катализдік жүйелер тазаланушы газдардың үлкен шығымында, онда бейтараптанушы зиянды заттардың аз концентрациясында катализдік процестердің жоғары қарқындылығы мен өнімділігін қамтамасыз етеді [16-20]. Мұнай өнеркәсібінде, энергетика және транспортта жоғары масштабты экологиялық мәселелерді шешу үшін пайдаланылған газдарды тазартуға арналған блокты катализаторлардың қажеттілігі күдік тудырмайды. Бүгінгі күні автокөлік және өнеркәсіптің пайдаланылған газдарын терең тазартуға арналған блокты – ұяшықты тасымалдағыштардағы (металды және керамикалық) жаңа буынды катализаторлар дайындаудың технологияларын жасау өзекті мәселе болып отыр, ал оның шешімі айтарлықтай экономикалық нәтиже алып келуі мүмкін. Жұмыстың мақсаты – автокөліктердің зиянды тасталындыларын бейтараптандыруға арналған блокты металды және керамикалық тасымалдағыштардағы катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындау әдістерін жасау.

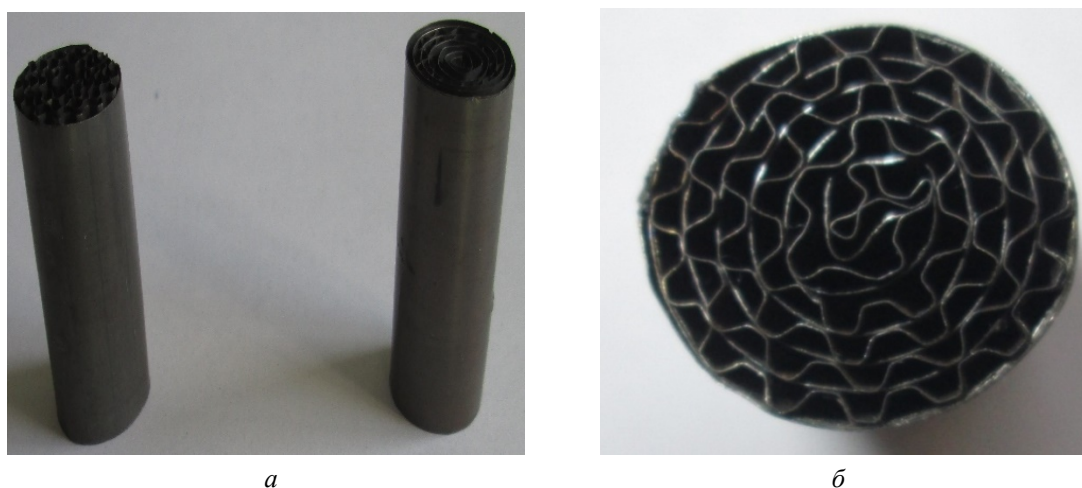
Тәжірибелік бөлім. Автокөліктердің зиянды тасталындыларын тазартуға арналған катализаторлардың зертханалық үлгілерін дайындауда «шеvron» типтес каналды металды тасымалдағыш жасалынды (1-сурет). Мұндай каналды фольга үлгісінде газ ағынының кіре берісінде, ортасында және шығатын жерінде бұрылыстар болады. Каналдардың мұндай формасы газдың ламинарлы ағынының бұзылуына, турбуленттіліктің болуына және гофрленген фольгаға отырғызылған катализатормен әрекет етпеген газ молекуласымен толық байланысқа түсуіне әкеліп соқтырады.

Бірдей геометриялық көлемді қарапайым типтес каналдармен салыстырғанда, жаңа үлгілерде гофрленген фольганың бір каналының жалпы ұзындығы 5% ұзынырақ (1, б-сурет). Фольганың өзінің «нағыз беті» айтарлықтай емес және де шамамен $10 \text{ м}^2/\text{г}$ құрайтындығына қарамастан мұндай нәтиже толық өлшемді блокты катализаторларға көшкен кезде катализатордың жалпы бетін жоғарылатады.



1-сурет – Гофрленген фольга үлгілері: *a* – қарапайым типті каналды фольга; *б* – «шеvron типті» каналды фольга

Металды блокты тасымалдағыштарды дайындау үшін қалыңдығы 50 мкм болатын ыстыққа төзімді фольга кесіліп алынды. Одан кейін фольганы гофрледік, тегіс фольгаға гофрленген фольганы қойып орап цилиндрлі блок жасадық. Фольганың беті майлайтын майлармен ластанғандықтан оны бензинмен майсыздандырдық, сонан соң тасымалдағыш этил спирті немесе дистилденген сумен жуылды. Блок каналдарындағы қалдық сулардан арылу мақсатында блоктар кептіргіш шкафта 200°C температурада, вертикальды жағдайда 2 сағат бойы кептірілді. Дайын металды блок қою бұлыңғыр түсті, күймеген және бастапқы формасын бұзбаған болуы қажет (2-сурет).

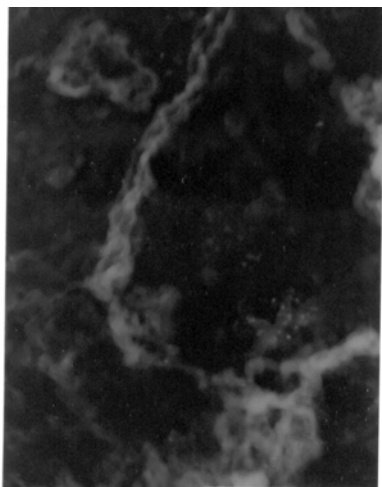


2-сурет – Дайын металл блоктары: *a* – алдыңғы жағынан жалпы түрі; *б* – блоктың көлденеңнен түрі

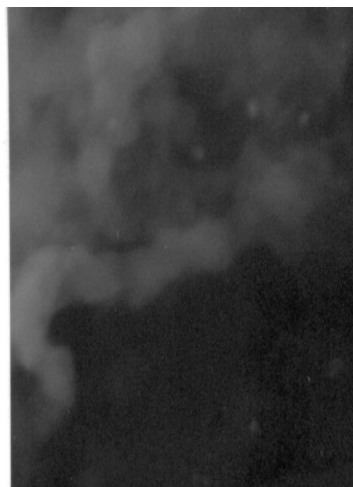
1 см^2 -лік 45 каналы бар дайын блокты тасымалдағыш әрі қарай майлаушы материалдар булану үшін электр пешіне орналастырылады. Термоөңделген блоктар екіншілік тасымалдағыш отырғызылатын жерге бағытталады. Екіншілік тасымалдағыш бұл рН үш параметрлері бойынша, тұтқырлық және қатты фазаның мөлшері бойынша бақыланатын алюминий тұздарынан тұрады. Металды блокты тасымалдағыштар толығымен ауа көпіршіктері шығып болғанша суспензияға салынады, әрі қарай центрифугаға салынады, онда артық суспензия кетеді. Екіншілік тасымал-

дағыш мөлшері салмақтық әдіспен бақыланады, қажет болған жағдайда екіншілік тасымалдағыш отырғызу процесі қайталанады. Отырғызылған екіншілік тасымалдағыш металды фольгада жоғары адгезиялық қабілеттілікке ие. Дайындалған тасымалдағышқа сіңдіру әдісі арқылы тұздардың сулы ерітінділерінен промотирлеуші металдар отырғызылады (ылғал сыйымдылығы бойынша). Блоктың қосылған салмағы оның ылғал сыйымдылығы болып табылады. Ылғал сыйымдылығы бойынша металл тұздары ерітінділерінің мөлшері есептелді. Алдын ала өлшенген блоктар қажетті тұз ерітіндісіне салынды, мысалы металл ацетаттары немесе формиаттары, блок каналдарындағы артық ерітіндіден арылу мақсатында блоктар аздап сілкіп алынады, сонан соң 600°C температурада 2 сағат бойы электр пешінде қыздырылады. Сол кезде блокты тасымалдағыштар бетінде металл тұздары металл оксидтерін құру арқылы ыдырайды.

Асыл емес металдар негізіндегі металды блокты катализаторларларға физика-химиялық зерттеулер мыс анодты ДРОН-4-0.7 рентгенді дифрактометрде рентгенді фазалық анализ әдісі көмегімен жүргізілді. Зерттеулерге арналған үлгілер блокты металл каркасқа отырғызылған катализаторды механикалық жолмен бұзу арқылы дайындалды. Катализатордың үгітілген бөлігі ағат келісінде 100 мкм дейін үгітіліп РФА әдісі зерттеулерінде қолданылды. Катализатор үлгілері бір сатылық ілікпе әдісімен ЭМ-125К электронды микроскоп көмегімен зерттелді. Электронды микроскопиялық зерттеулер мен РФА нәтижелері бойынша зерттелген катализаторлар жоғары дисперстілік пен (10-12 нм), тасымалдағышқа металл бөлшектерінің біркелкі орналасуымен ерекшеленетіні дәлелденді. Pt үлгісінде әрі қарай агрегатқа айналмайтын және тасымалдағыштың бетіне жақын орналасқан тығыз бөлшектердің аз жиынтығы байқалады. Бөлшектер өлшемі 10 нм, 5 нм және 9 нм құрайды (3-сурет). Pt үлгісінде 12нм-15нм өлшемді бөлек тығыз бөлшектер байқалады (4-сурет). Сонымен Pt и Pd құрамдас катализаторлардың РФА әдісі бойынша зерттеулері металорганикалық кешендердің термиялық ыдырауы арқылы алынған рентген сәулелерінің шашырауын көрсетті, ал ол катализаторлардың жоғары дисперстілігін дәлелдейді.



3-сурет – Pt негізіндегі металл блокағы катализатордың ЭМ



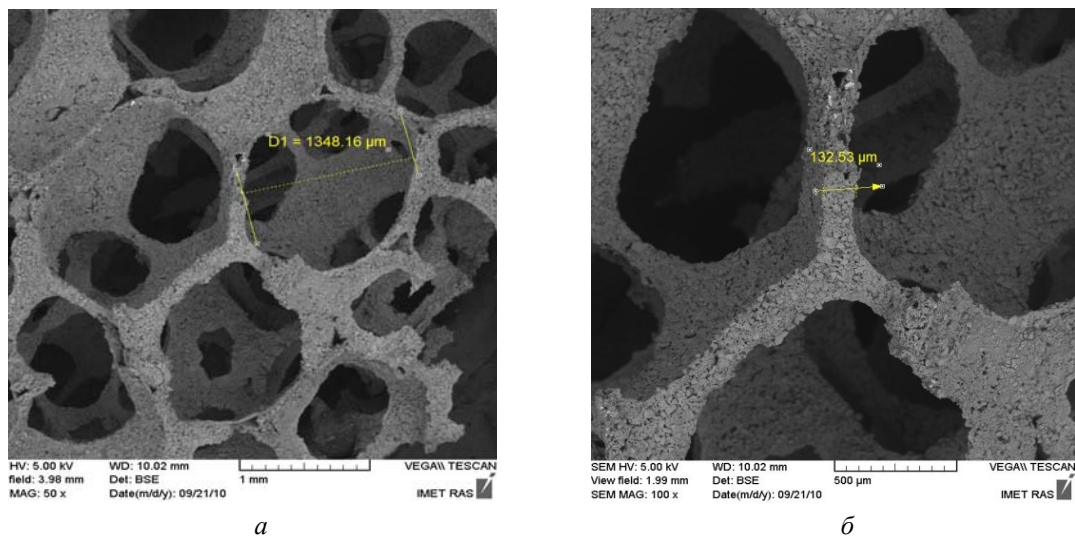
4-сурет – Pd негізіндегі металл блокағы катализатордың ЭМ

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) және жоғары глиноземды фарфор массасы негізіндегі керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдардың құрамдары жасалды.

Керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдарды (ЖКҰМ) ашық – ұяшықты пенополиуретаннан полимерлі матрицаның торлы – ұяшықты каркасын қалпына келтіру әдісі арқылы алынды, негізінде ол полимерлі матрицаның керамикалық шликерімен сіңдірілген термострукциядан және әрі қарай жоғары температурада берік каркас қалыптастыра отырып шликер компоненттерінің біріктірілуінен тұрады. Алынған керамикалық ұяшықты материал структура құраушы полимерлі матрицаның ерекше ілікпесі болып табылады.

ЖКҰМ өзіндік келбетті ұяшықтарының микросуреттері мен бөгеттері 5-суретте көрсетілген.

ЖКҰМ торлы – ұяшықты құрылымын қалыптастыру үшін құрылым құраушы матрица ретінде кеуектер тығыздығы 20 ррi (ұяшықтар өлшемі: $d_{яч} = 1,5\text{--}2,0$ мм) болатын иілімді ұсақ кеуекті



5-сурет – ЖКҰМ ұяшықты каркастың SEM микросуреттері:
a – ұяшықты каркас құрылымының жалпы көрінісі; *б* – бөгет

пенополиуретандар (ППУ) қолданылды. Керамикалық шликердің типтік құрамының негізгі компоненттері мыналар: дисперсті фаза (инертті толықтырғыш), негізгі байланыстырғыш, біріктіргіш (кейде бір мезгілде күйдіру температурасын төмендететін) қоспалар және уақытша технологиялық байланыстырғыш.

Блокты ЖКҰМ шликерлі әдіспен дайындау процесі келесі сатылардан тұрады:

- керамикалық шихтаның бастапқы компоненттерін дайындау,
- ретикульденген ППУ құрылым құраушы матрицалар кесіп алу,
- керамикалық шликер (суспензия) дайындау,
- құрылым құраушы матрицаға шликер отырғызу (сіндіру), артығын кетіру(суын сарқып алу),
- алдын ала термоөндеу (кептіру),
- жоғары температуралы қыздыру (күйдіру).

Берік корундты ЖКҰМ алу үшін компоненттер оңтайлы ара – қатынаста алынды:

инертті толтырғыш - 40-60 мас.%, байланыстырғыш ұнтақ - 40-60 мас.%, күйдіруші технологиялық қоспалар - 5-10 мас. %, уақытша технологиялық байланыстырғыштар - 22-35 мас.%. Мұндай ара – қатынаста әрі қарай қыздыра отырып кеуекті керамикаға алюминии оксиді золін сіндіре отырып күйдірілген бұйымдардың меншікті бетінің дамуына арналған қажетті дайындамаларын жеңілдендіру және ұяшық бөгеттерінің микрокеуекті құрылымының қалыптасуы қамтамасыз етіледі. Шликер зертханалық домалақ диірменде ДД-055 дайындалды.

ППУ дайындамаларын сіндіру пішін құраушы полимерлі матрицаларды керамикалық шликерге салып, механикалық әсермен (циклдер: сығу-созу) дайындама бетіне толығымен біркелкі орналастырылады. Артық шликер валктер мен перфорланған пластина көмегімен сығу әдісі арқылы алынып тасталынады. Диаметрі 35 мм және биіктігі 50 мм болатын үлгілір салмағы сіндіруден кейін 28,2-30,4 г болды. ППУ дайындамалары мен ЖКҰМ үлгілерінің жалпы көріністері 6, 7-суреттерде көрсетілген.



6-сурет – ППУ дайындамасы 20 ppi



7-сурет – ЖКҰМ үлгісі

Кептіру басында табиғи жағдайда ($T = 20-25^{\circ}\text{C}$), 2 сағат бойы жүргізілді және әрі қарай электр жылытқыш көмегімен тұрақты салмаққа дейін ауаны қыздыра отырып еріксіз үрлеу арқылы жүргізілді (~3 сағат).

Қорытынды. Сонымен, әр түрлі ұяшық көлемдері бар 40-60 ұяшық/см² және каналдар геометриялары өзгерген металды блокты тасымалдағыштар дайындау жағдайлары жасалды. Газдың шығып кетуін болдырмау мақсатында «шеvron» типтес каналды металды тасымалдағышты үлгілері жасалынды. Бірдей геометриялық көлемді қарапайым типтес каналдармен салыстырғанда, жаңа үлгілерде гофрленген фольганың бір каналының жалпы ұзындығы 5% ұзынырақ. Осындай ерекшелігіне байланысты, фольганың өзінің «нағыз беті» айтарлықтай емес және де шамамен 10 м²/г құрайтындығына қарамастан мұндай нәтиже толық өлшемді блокты катализаторларға көшкен кезде катализатордың жалпы бетін жоғарылатады

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) және жоғары глиноземды фарфор массасы негізіндегі керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдардың құрамдары жасалды. Керамикалық жоғары кеуекті ұяшықты материалдарды (ЖКҰМ) ашық – ұяшықты пенополиуретаннан полимерлі матрицаның торлы – ұяшықты қарқасын қалпына келтіру әдісі арқылы алынды.

Берік корундты ЖКҰМ алу үшін компоненттер оңтайлы ара – қатынаста алынды: инертті толтырғыш - 40-60 мас.%, байланыстырғыш ұнтақ - 40-60 мас.%, күйдіруші технологиялық қоспалар - 5-10 мас. %, уақытша технологиялық байланыстырғыштар - 22-35 мас.%. Уақытша технологиялық байланыстырғыш ретінде (УТБ) пайдаланылғандар: поливинил спиртіннің 5%-ды ерітіндісі (ПВС). Синтезделген үлгілер физика-химиялық зерттеулер кешенімен зерттелді. Зерттеу нәтижелері металды блоктағы катализаторлардың жоғары дисперстілігін дәлелдеп отыр. Физика-химиялық зерттеулер нәтижелері бағытталған синтез арқылы алынған керамикалық жоғары кеуекті блокты – ұяшықты материалдар мен осындай негіздегі тасымалдағыштар болашақта өнеркәсіп пен автокөлік тасталынды газдарын детоксикациялау процесінде қолдану мүмкіндігіне ие екендігін көрсетіп отыр. Екінші тасымалдағышты металл және керамикалық блоктар пайдалану кезінде жеткілікті механикалық беріктікке және химиялық тұрақтылыққа ие, сондай ақ катализдік реакцияның жүруіне оңтайлы гидродинамикалық жағдай жасайды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November, 2001.
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.
- [3] Глобальное изменение климата. Казахстан: шаги к Киотскому протоколу. Проект 70-242 ТАСИС. Астана, 2006.
- [4] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. Synthesis of platinum nano-particles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon mono-xide // *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*-2003.- Vol.221, No.1-3.--P.131-134.
- [5] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst // *Applied Catalysis A: General* 302 (2006).-P. 257–263.
- [6] Gryaznov V., Serov Ju. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000, P.1583-1588.
- [7] Lucena P., Vadillo J.M., Joseina J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // *J.Appl.Spectrosc.*, 2001.- Vol.55, No.-3.- P.267-272.
- [8] The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. // *J. Serb.Chem.Soc.* 70 (12) 1419–1425 (2005)
- [9] Sassykova L.R., Massenova A.T. The high effective catalysts for neutralization of the exhaust gases of motor transport // ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 23-26 Sept.2012, Tlemcen, Algeria.- P. 121
- [10] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M. The catalyst' creation for the cleaning of the exhaust gases of the motor transport working with methane// «Catalysis: Fundamentals and Application». Novosibirsk 4–8 July 2007, Abstracts, Vol.II.- P.532-534.
- [11] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. Development of the block catalysts of new generation for cleaning of exhaust gases of motor transport. // 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, 71-17 July 2012. Abstract.- PP-03- 456.
- [12] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N. The catalysts for synthesis of dimethyl ether - new ecologically pure fuel The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6) Taipei, Taiwan, October 13-17, 2013, P2-177, Abstracts.- P. 255.
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. The effective catalytic systems on the base of colloid platinum metals for oxidation of CO, methane and decomposition of nitrogen oxides. // *Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources.* Berlin, Germany. Preprints of the Conference, 2014. -P.181-187.

- [14] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. // *Microporous and Mesoporous Mater.: Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials.* - 2002. – Vol.55, No 2.-P. 217-230.
- [15] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. Cold start vehicle emission control using trapping and catalyst technology. // *Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000.* - P.1451-1456.
- [16] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. Surface Raman spectroscopic study of NO transformation over Pd-based catalysts // *Phys.Chem.Chem.Phys.*,2003.- Vol.5, No 20.- P.4402-4406.
- [17] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane // *Chem. &Eng.News.*-1993.-Vol.71, No.15. -P. 34-36.
- [18] Silva R. , Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen // *Catalysis Today.*-2009.-Vol.-143, No.3-4.-P. 242-246.
- [19] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three- Way Catalysts // *Journal of Rare Earths.*-2006.-Vol.24.-P.314 – 319.
- [20] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄ // *Catal. Commun.* - 2002. – Vol.3, No.5. – P.199-206.

REFERENCES

- [1] FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol, *UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session*, 10 November, **2001** (In Eng.)
- [2] Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999, U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, **2001**, Washington, DC, USA (In Eng.)
- [3] Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol, Project 70-242 TESIS, Astana, **2006** (In Russ.).
- [4] Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Holmberg K. *Coll.&Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, Vol. 221, No.1-3.-P. 131-134 (In Eng.)
- [5] Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. *Applied Catalysis A: General*, 302, **2006**, P.257–263 (In Eng.)
- [6] Gryaznov V., Serov Ju. *Proceedings. Pt.B., 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, July 9-14: Elsevier 2000*, P.1583-1588 (In Eng.)
- [7] Lucena P., Vadillo J.M., Joseña J.J. *J.Appl.Spectrosc.*, **2001**, Vol.55, No.3, 267-272. (In Eng.)
- [8] Laitao Luo, Songjun Li And Yu Zhu. *J. Serb. Chem. Soc.* **2005**, Abstract,70 (12), 1419–1425. (In Eng.)
- [9] Sassykova L.R., Massenova A.T. *ISCS2012, Intern.Symposium on Catalysis and Specialty Chemicals, 2012, Tlemcen, Algeria*, 121. (In Eng.)
- [10] Gilmundinov Sh.A., Sassykova L.R., Nalibayeva A.M., “*Catalysis: Fundamentals and Application*”, Novosibirsk, **2007**, Abstracts, Vol.II., 532-534. (In Eng.)
- [11] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gil'mundinov Sh., Tel'baeva M.M., Bunin V.N., Komashko L.V. 15th International Congress on catalysis ICC15, Germany, Munich, **2012**, Abstract, PP-03, 456. (In Eng.)
- [12] Sassykova L.R., Massenova A.T., Sharifkanova G.N., *The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6)*, Taipei, Taiwan, **2013**, Abstract, **P2-177, 255** (In Eng.)
- [13] Sassykova L.R., Massenova A.T., Gilmundinov Sh.A., Bunin V.N., Rakhmetova K.S. Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources. Berlin, Germany, Preprints of the Conference, **2014**, 181-187 (In Eng.)
- [14] Wang Qing Min, Shen Dongmin, Bulow Martin, Lau Miu Ling, Deng Shuguang, Fitch Frank R., Lemocoff Norberto O., Semanscin Jessica. *Microporous and Mesoporous Mater. : Zeolites, Clays, Carbons and Related Materials*, **2002**, Vol.55, No.2, 217-230 (In Eng.)
- [15] Burke N.R., Trimm P.L., Howe R. *Proceedings. Pt.B. 12th Int.Congress on Catalysis, Granada, 2000, Elsevier 2000*, 1451-1456 (In Eng.)
- [16] Mamede A.S., Leclerg G., Payen E., Grimblot J., Granger P. *Phys.Chem.Chem.Phys*, **2003**, Vol.5, No.20, 4402-4406 (In Eng.)
- [17] Haggin I. Catalyst cuts nitrogen oxides using methane, *Chem.&Eng.News*, **1993**, Vol.71, No.15, 34-36. (In Eng.)
- [18] Silva R. , Cataluña R., Martínez-Arias A. Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen, *Catalysis Today*, **2009**, Vol.143, No.3-4, 242-246. (In Eng.)
- [19] Zhenjin K., Zhenchuan K. Quaternary Oxide of Cerium, Terbium, Praseodymium and Zirconium for Three-Way Catalysts, *Journal of Rare Earths*, **2006**, Vol.24, P.314, 319. (In Eng.)
- [20] Karakas G., Mitome-Watson J., Ozkan U. In situ DRIFTS characterization of wet-impregnated and sol-gel Pd/TiO₂ for NO reduction with CH₄, *Catal. Commun.*, **2002**, Vol.3, No.5, 199-206. (In Eng.)

**БЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА**

Л. Р. Сасыкова¹, А. Т. Масенова¹, К. С. Рахметова¹, М. Д. Гаспарян²,
В. Н. Грунский², Ш. А. Гильмундинов¹, В. Н. Бунин¹, Д. Ш. Касенова¹,
Ж. Т. Башева¹, М. Калыкбердиев¹, А. Усенов¹, Н. Кензин¹

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

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Ключевые слова: выхлопные газы, автотранспорт, катализаторы, блочные носители, керамические блоки.

Аннотация. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений постоянно выдвигает все возрастающие требования к усовершенствованию способов приготовления катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей. Полное каталитическое окисление органических веществ до углекислого газа и воды – один из самых эффективных способов утилизации и обезвреживания вредных выбросов промышленности и автотранспорта. Монолитные блоки (металлические или керамические) – предпочтительные носители катализаторов, используемых для решения экологических проблем. Целью работы являлась разработка методики приготовления лабораторных образцов катализаторов на блочных металлических и керамических носителях для нейтрализации токсичных выбросов автотранспорта. Разработаны условия приготовления металлических блочных носителей с различными размерами ячеек 40–60 ячеек/см² и измененной геометрией каналов. Для устранения проскока газов приготовлены образцы с металлическим носителем с каналами «шеvronного» типа. У нового образца общая длина одного канала гофрированной фольги на 5% длиннее, чем у образца с каналами обычного типа при одинаковых геометрических размерах. Разработаны составы керамических высокопористых ячеистых материалов на основе корунда (α -Al₂O₃) и высокоглиноземистой фарфоровой массы. Высокопористые ячеистые материалы получали методом воспроизведения сетчато-ячеистого каркаса полимерной матрицы из открыто-ячеистого пенополиуретана. Разработана методика синтеза металлических и керамических блоков со вторичным носителем, которые обеспечивают достаточную для условий эксплуатации механическую прочность и химическую стойкость, а также оптимальные гидродинамические условия протекания каталитических реакций.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 59 – 63

IRON AS THE BINDING ELEMENT OF THE SUBGROUP VIII B AND THE SUBGROUP VIII A IN THE D.I.MENDELEEV PERIODIC SYSTEM**R. Nasirov¹, A. D. Kalimukasheva¹, S. A. Tugaeva¹, B. K. Kuspanova²**¹Atyrau state university named after H. Dosmukhamedov, Kazakhstan,²Atyrau Institute of Oil and Gas, Kazakhstan.

Keywords: transition metals, degree of oxidation, binding element, the terms Klechkovskii, characteristic elements.

Abstract. In the article iron is regarded as a binding element between the subgroups VIII B and VIII A of the periodic system of D.I.Mendeleev and it is implemented as addition of the table of B.V.Nekrasov. This table can be used as an additional material in the independent work of students and undergraduates.

УДК 546.6

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВТИҢ ҚЫСҚА ПЕРИОДТЫ ЖҮЙЕСІНДЕ VIII B ЖӘНЕ VIII A ТОПТАРЫН БАЙЛАНЫСТЫРУШЫ ЭЛЕМЕНТ – ТЕМІР**Р. Насиров¹, А. Д. Қалимұқашева¹, С. А. Тоғаева¹, Б. Қ. Құспанова²**¹Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан,²Атырау мұнай және газ институты, Қазақстан

Тірек сөздер: ауыспалы металдар, тотығу дәрежесі, байланыстырушы элемент, Клечковскийдің ережелері, сипаттамалық элементтер.

Аннотация. Мақалада Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесінде VIII B және VIII A топтарын байланыстырушы элемент – темір екендігі және сол сияқты Б. В. Некрасов кестесіне толықтыру еңгізілді. Бұл кестені студенттер және магистранттардың жеке жұмыс жасауы кезінде қосымша материал ретінде пайдалануға болады.

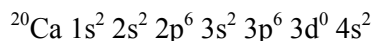
Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша d- металдарды скандий элементінен бастап оқу кезінде, олардың p- және s-элементтермен байланысына да тоқтаған жөн.

Д. И. Менделеев жасаған элементтердің периодтық жүйесіндегі I-VIII топтардың қосымша топшаларын d-элементтер құрайды. Бұлар көбінесе ауыспалы металдар деп аталады. Өйткені d-элементтер үлкен периодтарда s және p элементтері аралығында орналасқан және олардың иондары nd^x ($0 \leq x \leq 10$) күйлерінің бірімен сипатталады (мысалы, $Sc^{3+}-d^0$, $Zn^{2+}-d^{10}$).

Д. И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі d-элементтердің алғашқысы-III топтың қосымша топшасында орналасқан реттік нөмері $z=21$, скандий металы болғандықтан ауыспалы металдар химиясын осы элементтен бастауды жөн көрдік.

Бұлайша қарастыруға ең алдымен скандийден бастап келесі элементтерде олардың реттік нөмірінің өсуіне сәйкес атомдарының сыртқы қабаттағы 4s орбиталының электрондармен толық болуына қарамастан, оған көршілес ішкі қабаттағы 3d орбитальдарының Клечковскийдің 2-ші ережесіне сәйкесті (бұл ереже алғаш рет скандийде және оның топшасында қолданысқа ие болды) біртіндеп жаңа электронмен толуы себеп болды. Бұл жерде айта кететін жай кальций ауыспалы

металдардың бірінші қатарындағы скандийдің алдында тұрған s-металл. Оның атомының электрондық құрылымы:



Калий және кальций металдары атомдарының 19-шы және 20-шы электрондары бос тұрған 3d және 4p орбиталдарға орналаспай Клечковскийдің бірінші ережесіне бағынып 4s орбитальға орналасуы, s және d-металдардың электрондық құрылымдары айырмашылықтарын көрсетумен қатар, терең байланысқа негіз болады. Өйткені, келесі 10 ауыспалы металдар қатары осы электрондық құрылымның жалғасы болып табылады.

Қосымша топтардағы металдарды Д. И. Менделеев кестесіндегі скандийден бастап оқытудың тағы бір басты негізі, ол IV периодтың бұл он элементі Д. И. Менделеев кестесіндегі қосымша топтар металдарының бастапқы элементтері және олар ауыспалы металдардың бірінші қатарын түзеді.

Келесі басты негіз, ол d-металдар химиясын Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша оқыту кезінде байқалатын d-металдардың сәйкесті негізгі топ элементтерімен электрондық құрылымдарының ұқсастықтары мен қатар физикалық және химиялық қасиеттеріндегі ерекшеліктер. Мәселен, марганец металы VIII және VIIA тобының байланыстырушы элементі. Марганец VIII қосымша тобының d-элементі, оның аналогтары технеций және рений. Егер де марганецтің валенттік күйін хлор мен бром салыстырсақ, онда бром хлордың аналогы болып -1, 0, +2, +3, +4 тотығу дәрежелерінде табылады, ал +7 тотығу дәрежесінде аналог емес. Керісінше хлордан өзгеше марганец өзінің тотығу дәрежесінде +7 хлордың аналогы болып табылады [1].

Сол сияқты [2, 3] жұмыста +5 тотығу дәрежесінде V-ші топтың V және P, As d- және p-элементтерінің электрондық құрылымы және түзетін қосылыстарының ұқсастықтары мен ерекшеліктері сөз болады. Сонымен қатар олардың парамагниттік қасиеттері қарастырылады.

Б. В. Некрасов [4] ұсынған кесте бойынша I-VIIA негізгі топ элементтерін қосымша топша I-VIIB элементтерінің электрондық формуласымен салыстырамыз. Ондағы мақсат олардың арасындағы ұқсастықтары мен ерекшеліктерді ажырату. Бұнда қосылыс кезіндегі элементтердің тотығу дәрежелерін ескеру қажет.

Б. В. Некрасов ұсынған кестенің артықшылығы мұндағы Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn элементтер өздерінің ең жоғары оң тотығу дәрежесінде сипаттамалық элементтер екендігі айтылды, ал бірақ аргон элементінің триадтың қайсысымен жоғарғы тотығу дәрежесінде ұқсас екендігі айтылмаған, сонымен қатар сутегі аталған кестеде F, Cl мен бірге VIIA топқа жатқызылады. Бірақ бұларды қателік деп айту қиын, ол тек тәжірибелік дәлелдердің сол кезде аздау болуынан деп ойлау қажет. Сутегі бос күйінде атмосфераның жоғарғы қабатында, ал қосылыс түрінде судың, саз балшықтың және кейбір минералдардың, өсімдік пен жануарлар денесінің, көмірдің және мұнайдың құрамына кіреді. Сутегі өзінің электрондық құрылымы жағынан сілтілік металдарға ұқсас, оның атомында сілтілік металдардың сыртқы қабатына ұқсас жалғыз s-электроны бар. Реакцияға түсу кезінде ол осы дара электронын беріп, оң зарядталған ион түзеді. Сутегінің тотығу дәрежесі +1 болғандықтан, оны Д. И. Менделеевтің периодтық жүйесінде сілтілік металдар мен бірге бірінші негізгі топтың жоғарысына орналастырады. Бірақ осыған қарамастан, сутегі элементінің химиялық қасиеттері жағынан галогендерге ұқсастау. Ескерте кетер жай: ол p элемент емес және оның өзіне электронды қосып алу қабілеті фторға және хлорға қарағанда анағұрлым төмен, сондықтан оны галогендер тобына қосу дұрыс емес [5-9].

Периодтық жүйенің VIIB тобы үш триадқа біріккен (темір, рутений және осмий триадтары)

Период	4	5	6
Элементтер	Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd	Os, Ir, Pt

Басқа топтар сияқты VIII топта, негізгі VIIA және қосымша VIIB топшаға бөлінеді. VIIB топ элементтерін тік қатарға біріктірсек, онда олардың жеке айырмашылықтарын және өте жақын қасиеттерін білеміз. Мысалы, Fe қатары Ru, Os болады. Олардың максимал тотығу дәрежесі, группаның тік қатарының нөміріне тең. Рутений тетратотығы (RuO₄) қатты кристалды, сары түсті, ал осмий тетратотығы (OsO₄) түссіз. Екі қосылыста күшті тотықтырғыштар және улы болып табылады. Бұлар қышқылды қасиеті арқасында сілтілермен әрекеттесіп кешенді қосылыстар түзеді: K₂[OsO₄(OH)₂].

Элементтер	Fe	Ru	Os
Тотығу дәрежесі	2, 3, 4, 6, 8	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	2, 3, 4, 6, 8

Темірдің жиі кездесетін тотығу дәрежесі +2 және +3, ал көптеген туындыларында +4, +6 тотығу дәрежесін көрсетеді. Қазіргі кезде Fe (+8) темірдің тетратотығы (FeO₄) алынғаны жөнінде мәлімет бар. Бұл алқызыл түсті өте тұрақсыз қосылыс [9]. Fe, Ru, Os бұл қатар элементтерден аммиакты синтездеуде өте активті катализаторлар болып табылады. Ал, Ar және Kr (VIIIА) элементтерімен көршілес бірінші d-элемент болып табылатын VIIIВ топтағы темірдің Fe электрондық құрылымын қарастырайық. Олардың атом күйіндегі және +2, +6, +8 тотығу дәрежелеріндегі электрондар саны берілген (1-кесте).

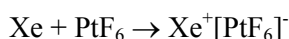
1-кесте – Темір, аргон және криптонның электрондық үйлесімін салыстыру

Тотығу дәрежесі	Fe (VIIIВ)	Ar (VIIIА)	Kr (VIIIА)
0	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ⁶ 4s ²	[1s ² 2s ² 2p ⁶] 3s ² 3p ⁶	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
+2	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ⁶	[1s ² 2s ² 2p ⁶] 3s ² 3p ⁴	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
+6	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ²	[1s ² 2s ² 2p ⁶] 3s ²	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰ 4s ²
+8	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁶	[1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶] 3d ¹⁰

Мұнда VIIIВ топтың бастапқы d-элементі темір, ал оның аналогтары рутений және осмий. Бұлардың электрондық құрылымы және валенттіліктері бірдей. Ал, егер VIIIА негізгі тобы элементтері аргонды, криптонды VIIIВ тобының элементі темірмен салыстырсақ, онда олардың электрондық құрылымын салыстыру нәтижесінде 0, +2, +6 тотығу дәрежелері үшін криптон аргонның аналогы, ал +8 тотығу дәрежесі үшін олар аналог еместігі белгілі. Оған керісінше бұл максимал валенттілікте темір аргонның аналогы. Міне, бұл бізге темір металы VIIIА және VIIIВ топтарын байланыстырушы элемент екендігіне күмән келтірмейді (+8 тотығу дәрежесінде).

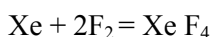
Ксенон химиясы басқа инертті газдарға қарағанда біршама дамыған: оның тотығу дәрежесі +1 ден +8-ге дейін өзгереді.

Химия ғылымының даму тарихында көптеген уақыт бойы инертті газдардың реакцияға түсу қабылеті жоқ деп есептелгенмен 1962 жылы Канада химигі Н. Бертелетт PtF₆ буымен Хе тотықтырып қызғылт сары түсті қатты өнімді синтездеп күтпеген жаналық ашты [10].

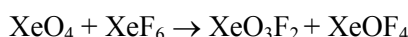


Мұнда PtF₆ ксенонның бір электронын өзіне қосып алады. Әрине, VIIIВ топшаның қосылысы PtF₆ химиялық қасиетін ауада да зерттей отырып, оның қоңыр-қызғылт түсі өзгеріп, нәтижесінде O₂⁺[PtF₆]⁻ түзілетінін байқады. Оның себебі оттег молекуласының иондалу энергиясымен ксенонның иондалу энергиясы шамалас (O₂ → O₂⁺+e⁻, иондалу энергиясы 1135 кДж/моль). Сондықтан да оттег гексафтороплатинатына ұқсас ксенон гексафтороплатинаты түзіледі.

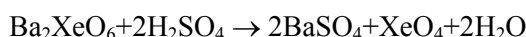
Іле шала ксенон не криптонды қыздырғанда фтормен орнықты қосылыс түзілетіні анықталды:



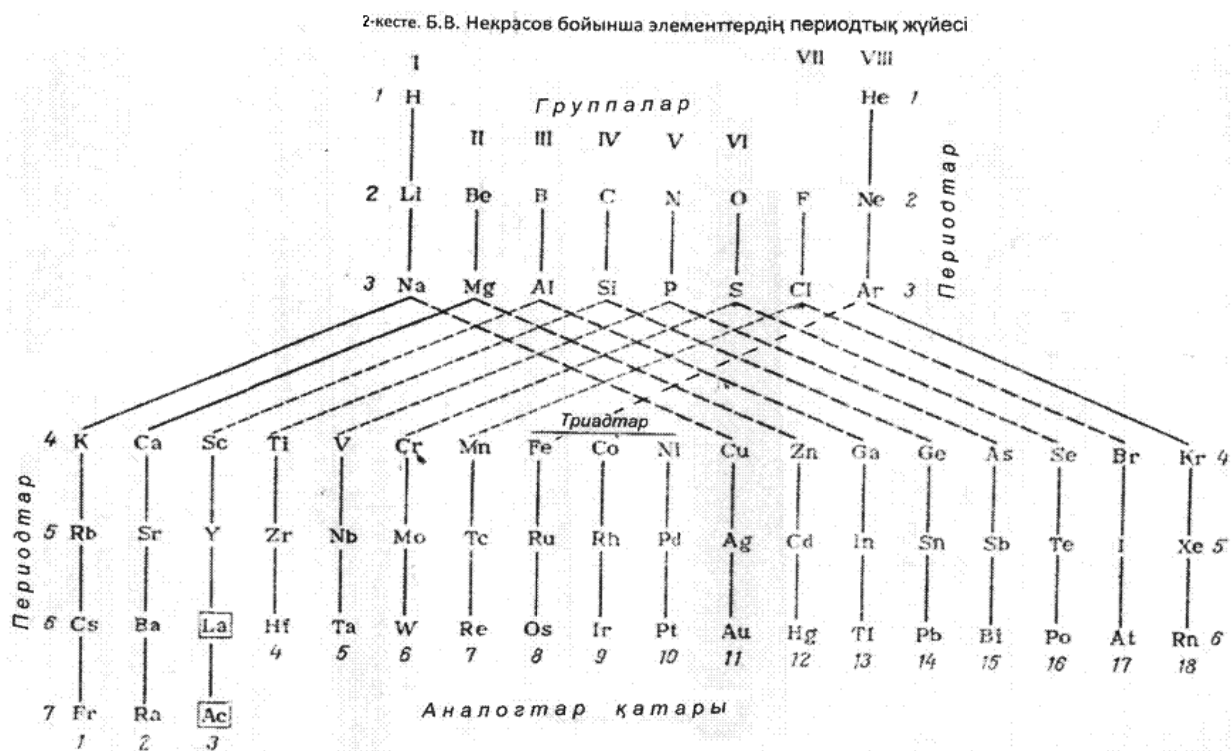
Ал, ксенонның жоғарғы тотығу дәрежесі +8 белгілі болған соң [10]:



оны VIIIА топқа жатқызды, сөйтіп нельдік топ жойылды. Ксенон тетратотығын (+8) ксенат тотығына (+8) суыз H₂SO₄ әсер етіп бөлме жағдайында алуға болады:



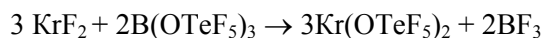
XeO₄ толығымен зерттелген жоқ, бірақ электронография және ИҚ-спектрокопиялық зерттеулер оның молекуласында OsO₄, RuO₄ сияқты тетраэдрлік құрылымға ие болатындығын көрсетті.



Ксенонның туындылары (+6) – күшті тотықтырғыштар. Егерде оларға оданда күштірек тотықтырғыштармен әсер етсек, онда түзілген қосылыстардағы ксенон +8 тотығу дәрежесіне ие болады. Бұндай қосылыстарға ксенонның тетра тотығы XeO_4 және екіфториді тотығы XeO_3F_2 жатады. Бұларда OsO_4 және RuO_4 сияқты қышқылды қосылыстар.

Неон мен аргонға қарағанда криптон тобының асыл газдары ксенон мен радонның белсенділігі олардың атомдарының төмен ионизация потенциалынан болу керек деп түсіну қажет және олардың атомдарының үлкен мөлшерімен, сол сияқты He-Ne-Ar-Kr-Xe қатарында поляризациялану дәрежесінің өсуімен түсіндіріледі. Өзінің иондалу энергиясының (15,76 эВ) жоғарылығынан аргонның электрондық құрылымы өте орнықты, сондықтанда одан валенттік қосылыстар алу өте қиын.

He, Ne және Ar үшін орнықты қосылыстар белгісіз [5]. Ал, асыл газ криптон үшін химиялық қосылыстар ксенонға қарағанда азырақ. Криптонның фторлы қосылыстарынан KrF_2 , KrF_4 басқа, ЯМР-спектроскопия көмегімен ^{19}F , ^{17}O ядролары бойынша алғаш рет құрамында Kr-O байланысы бар қосылыс синтезі бақыланды [12]:



Өзінің салыстырмалы түрде атом (молекула) мөлшерінің үлкендігіне байланысты, аргон гелий мен неонға қарағанда молекула аралық байланыстар түзуге өте икемді.

Ar, Kr және Xe үшін гидрохинон $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ және сумен клатратты қосылыстары белгілі болды. Клатраттар инертті газдарды сақтау үшін пайдаланылды.

VIII және V топта болған жайларға ұқсас III, IV, VI, VII, I және II топтардағы Si, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn – элементтер байланыстырушы элементтер екендігі дәлелденді [1, 13, 14]. Осы айтылғандарды ескеріп, Б. В. Некрасов кестесіне (2-кесте) толықтыру енгізіп, оны студенттер және магистранттармен жеке жұмыс жасау кезінде қосымша материал ретінде пайдаланамыз.

Бұл кестені пайдаланып, элементтердің Д. И. Менделеев жасаған қысқа түрдегі периодтық жүйесі құрылымы заңдылығына теориялық түсінік беруге болады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Насиров Р. Периодтық жүйенің VII тобының р- және d-элементтерін бір-бірімен салыстыру және олардың парамагниттік қасиеттерінің қолданылуы// Доклады НАН РК, 2015. №4. С.95-100.
- [2] Насиров Р. Жұбандық А.С. Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесіндегі V топтың р- және d-элементінің электрондық құрылымын және қасиеттерін салыстыру// Известия НАН РК, Сер. химии и технологии. 2013. №3. С.44-51.
- [3] Насиров Р., Матвеева Э.Ф. Приём сравнения при изучении химии элементов// Химия в школе. 2013. №10. С.49-52.
- [4] Некрасов Б.В. Учебник общей химии (4-е изд., перераб.) М.: Химия, 1981. 560 с.
- [5] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. 2 том. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. 671с.
- [6] Глинка Н.Л. Общая химия. Ленинград. Химия. 1987. 702 с.
- [7] Бірімжанов Б.А., Нұрахметов Н. Жалпы химия. Алматы. Ана тілі.1991. 639 б.
- [8] Насиров Р. Жалпы және неорганикалық химия. Алматы «Ғылым». 2003. 360б.
- [9] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М. Высшая школа. 2001. 743с.
- [10] Bartlett N. Proc.Chem.Soc., 218 (1962).
- [11] Huston J.L. Inorg. Chem., 21.685-688 (1982)
- [12] J.C.P. Saunders, C.J. Schobilgen. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1576-1578(1989).
- [13] Құспанова Б.К., Насиров Р., Баймұқашева Ғ.К. ІА негізгі топ және ІВ қосымша топша элементтерінің парамагниттік қасиеттері және оларды пайдалану// Известия НАН РК, Сер. химии и технологии. 2015. №4. С.61-65.
- [14] Насиров Р. Жоғарғы оқу орындарының химия мамандығы студенттеріне қосымша топ металдары химиясын оқыту// Известия НАН РК, Сер. химии и технологии. 2015. №4. С.66-71.

REFERENCES

- [1] Nasirov R. Periodtyk zhyjenin VII tobynun r- zhəne d-jelementterin bir-birimen salystyru zhəne olardyң paramagnittik qasiyetterinіn qoldanylyu// Doklady NAN RK, 2015. №4. S.95-100.
- [2] Nasirov R. Zhybandyq A.S. D.I.Mendeleevtin periodtyk zhyjesindegi V toptyn r- zhəne d-jelementinіn jelektrondyk qurylymyn zhəne qasiyetterin salystyru// Izvestiya NAN RK, Ser. himii i tehnologii. 2013. №3. S.44-51.
- [3] Nasirov R., Matveeva Je.F. Prijom sravnenija pri izuchenii himii jelementov// Himija v shkole. 2013.№10.S.49-52.
- [4] Nekrasov B.V. Uchebnik obshhej himii (4-e izd., pererab.) M.: Himija, 1981. 560 s.
- [5] Grinvud N., Jernsho A. Himija jelementov. 2 tom. M.: BINOM. Laboratorija znaniy. 2008. 671s.
- [6] Glinka N.L. Obshhaja himija. Leningrad. Himija. 1987. 702 s.
- [7] Birimzhanov B.A., Nyraxmetov N. Zhalpy himija. Almaty. Ana tili.1991. 639 b.
- [8] Nasirov R. Zhalpy zhəne anorganikalыq himija. Almaty «Fylym». 2003. 360b.
- [9] Ahmetov N.S. Obshhaja i neorganicheskaja himija. M. Vysshaja shkola. 2001. 743s.
- [10] Bartlett N. Proc.Chem.Soc., 218 (1962).
- [11] Nuston J.L. Inorg. Chem., 21.685-688 (1982)
- [12] J.C.P. Saunders, C.J. Schobilgen. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1576-1578(1989).
- [13] Qұspanova B.K., Nasirov R., Bajmұqasheva Ғ.K. ІА negizgi top zhəne ІV qosymsha topsha jelementterinіn paramagnittik qasiyetteri zhəne olardy pajdalanu// Izvestiya NAN RK, Ser. himii i tehnologii. 2015. №4. S.61-65.
- [14] Nasirov R. Zhoғarғy oqu oryndarynuң himija mamandyry studentterine kosymsha top metaldary himijasyn oqytu // Izvestiya NAN RK, Ser. himii i tehnologii. 2015. №4. S.66-71.

**ЖЕЛЕЗО КАК СВЯЗУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ В ПОДГРУППЕ VIII В И ПОДГРУППЕ VIII А
В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Р. Насиров¹, А. Д. Калимукашева¹, С. А. Тогаева¹, Б. К. Құспанова²

¹Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамбедова, Казахстан,

²Атырауский институт нефти и газа, Казахстан

Ключевые слова: переходные металлы, степень окисления, связывающий элемент, правила Клечковского, характеристические элементы.

Аннотация. В статье железо рассматривается как связующий элемент между подгруппой VIII А и подгруппой VIII В в периодической системе Д. И. Менделеева и внедряется как дополнение в таблицу Б. В. Некрасова. Данную таблицу можно использовать в качестве дополнительного материала в самостоятельной работе студентов и магистрантов.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 64 – 72

THE HYDROGENATION OF THE AROMATIC RING IN THE AROMATIC NITROCOMPOUNDS, HYDROCARBONS AND GASOLINES

L. R. Sassykova¹, M. Kalykhberdiyev¹, Zh. T. Basheva¹,
A. T. Massenova¹, N. A. Zhumabai², K. S. Rakhmetova¹

¹«D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry», JSC, Almaty, Kazakhstan,

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: larissa.rav@mail.ru

Key words: catalysts, hydrogenation, aromatic nitrocompounds, gasoline, aromatic hydrocarbons, aromatic ring.

Abstract. The purpose of the work was to study the process of hydrogenation of aromatic ring in the aromatic nitro compounds (nitrobenzene, o-nitrophenol), aromatic hydrocarbons (benzene, ethylbenzene, toluene) and gasolines under elevated hydrogen pressure. In work the catalysts supported on carbon, alumina and silica gel based on platinum group metals were used. For the hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine the best solvent is isopropanol, yield of cyclohexylamine at Rh catalysts is equal to 90-92%. The addition of 10% of Pd Rh in the composition of the catalyst leads to increase of the yield of cyclohexylamine to 98-99%. The content of by-products did not exceed 4-5%. It has been studied the hydrogenation of o-nitrophenol and it was shown a principal possibility of obtaining of o-amino cyclohexanol from o-nitrophenol through one step. Reduction of nitro groups and aromatic ring in all the catalysts is consecutive, maximum rate of the aromatic ring reduction is on the Rh-Pt and Rh-Pd-catalysts. By using these catalysts it can be achieved the yield up to 40-65% of aminocyclohexanol. For copper-modified palladium catalysts, supported on carbon and γ -Al₂O₃ and for the Pd / γ -Al₂O₃ are not observed the hydrogenation of the aromatic ring. It has been studied the hydrogenation of benzene, ethylbenzene, cumene to cyclohexane, ethyl cyclohexane and iso-propyl-cyclohexane respectively. Rh-Pt-catalysts supported on γ -Al₂O₃ are the most active catalysts in this process. The process was carried out at the temperatures of 20-100°C and hydrogen pressures of 0.5-6.0 MPa in the absence of solvent. In case of the benzene hydrogenation it did not require a heating system. The rate of reaction, selectivity of the catalysts is decreased in the order: Rh-Pt > Rh-Pd >> Pd-Ru > Rh. It has been studied the hydrogenation of two gasoline fractions of LLP "Atyrau Refinery" (stable catalysate LG 0.37% benzene, naphtha AVT 3.18%). It has been worked out the technological parameters of the process of the hydrodearomatization (pressure, temperature). Data on the group composition of the organic substances in gasolines show that after the catalytic hydrogenation benzene is absent in the final sample, the content of aromatic compounds decreased from 55.12 to 32.5% (wt.).

УДК 665.6+66.097+541.128:665.658.2+665.654.2+665.664.4+661.183.6+66.095.217+66.095.253.7

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА В АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ, УГЛЕВОДОРОДАХ И БЕНЗИНАХ

Л. Р. Сасыкова¹, М. К. Калыкбердиев¹, Ж. Т. Башева¹,
А. Т. Масенова¹, Н. А. Жумабай², К. С. Рахметова¹

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: катализаторы, гидрирование, ароматические нитросоединения, бензин, ароматические углеводороды, ароматическое кольцо.

Аннотация. Целью работы являлось изучение процесса гидрирования ароматического кольца в ароматических нитросоединениях (нитробензол, о-нитрофенол), ароматических углеводородах (бензол, этилбензол, толуол) и бензинах при повышенном давлении водорода. В работе использовались нанесенные на уголь, оксид алюминия и силикагель катализаторы на основе металлов платиновой группы. Для гидрирования нитробензола до циклогексиламина лучший растворитель – изо-пропанол, выход циклогексиламина на Rh катализаторах-90-92%. Добавление 10% Pd к Rh в составе катализатора приводит к повышению выхода циклогексиламина до 98-99%. Содержание побочных продуктов не превышало 4-5%. Изучено гидрирование о-нитрофенола и показана принципиальная возможность получения о-аминоциклогексанола из о-нитрофенола в одну стадию. Восстановление нитрогруппы и ароматического кольца на всех катализаторах последовательное, наибольшая скорость восстановления ароматического кольца - на Rh-Pt и Rh-Pd-катализаторах. На этих катализаторах можно получить до 40-65% о-аминоциклогексанола. Для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и γ -Al₂O₃, а также для Pd/ γ -Al₂O₃ не наблюдается гидрирование ароматического кольца. Исследовано гидрирование бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Процесс проводился при температурах 20-100°C и давлениях водорода - 0.5-6.0 МПа в отсутствие растворителя, в случае гидрирования бензола не требовался нагрев системы. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%). Отработаны технологические параметры процесса гидродеароматизации (давление, температура). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах свидетельствуют о том, что после каталитического гидрирования бензол в конечных пробах отсутствует, содержание ароматических соединений снизилось с 55,12 до 32,5 % (масс.).

Введение. Изучение процессов гидрирования нитросоединений привлекает уже многие годы внимание исследовательских центров мира, интерес к этим процессам не снижается, так как получаемые в результате процессов ароматические моно-, ди- и полиамины используются в различных отраслях промышленности [1-5]. Уменьшение содержания бензола и ароматических углеводородов реакцией гидрирования играет важную роль в нефтехимии. Общеизвестно, что удаление ароматических углеводородов, содержащихся в топливе, может способствовать повышению цетанового числа, а удаление ароматических углеводородов, содержащихся в топливе для реактивных двигателей, может увеличивать значение максимальной высоты некоптящего пламени топлива. Экологические требования по содержанию бензола и других ароматических углеводородов в топливах от года к году во всем мире ужесточаются. Гидрирование ароматических углеводородов в присутствии эффективных катализаторов позволяет изменить химическую структуру углеводородов в нужном направлении и обеспечить высокие выходы целевых продуктов. В процессе гидрирования прямогонных бензиновых дистиллятов в присутствии высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов, улучшаются эксплуатационные характеристики нефтяных топлив, масел и сырья для нефтехимической переработки [6-12]. Разработка и внедрение технологии гидродеароматизации топливных фракций нефтей и топлив улучшит эксплуатационные свойства отечественных бензинов и экологическую обстановку в Республике.

Экспериментальная часть. Целью работы являлось исследование процесса гидрирования ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, ароматических соединениях (бензол, этилбензол, кумол) и бензинах. В работе использовались моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на различные носители с содержанием активных металлов в пределах 0,5-8 вес %. Атомное соотношение металлов варьировалось в пределах от 9:1 до 1:9. При приготовлении катализаторов использовали соли PdCl₂ марки “ч”, RhCl₃·3H₂O, H₂PtCl₆·6H₂O, RuOHCl₃, CuSO₄·5H₂O марки “х.ч.”. В процессе приготовления некоторых образцов катализаторов на основе палладия проводилось осаждение катализаторов раствором Na₂CO₃ (до pH=8). Приготовление биметаллических катализаторов проводилось совместным осаждением водных растворов соответствующих активных солей на носитель. Синтезированные катализаторы обладали непирофорностью. Реакцию гидрирования нитробензола, о-нитрофенола, ароматических углеводородов и спиртов изучали в среде растворителей (этанол, изо-пропанол, гексан) и в отсутствие растворителей. Анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили на хроматографе КРИСТАЛЛЮКС 4000М (колонка Zebron ZB-1, заполненная диметилсилоксаном, длина колонки 30 мм, диаметр колонки 0,53 мм).

Для проведения жидкофазной гидрогенизации ароматического кольца в изученных соединениях при повышенном давлении водорода по разработанной в лаборатории методике использовали автоклав с общим объемом 400 мл (рисунок 1), а также кинетическую установку высокого давления (КУВД), состоящую из усовершенствованного автоклава Вишневого (общий объем 60 мл) с интенсивным перемешиванием и измерительной части [13-16]. Эксперимент проводили в изобарно-изотермическом режиме. Для гидрирования использовали хроматографически чистые нитросоединения (нитробензол, о-нитрофенол), ароматические углеводороды (бензол, этилбензол, толуол) и бензины (Стабильный катализат ЛГ, прямогонный бензин АВТ ТОО «АНПЗ»). Реакцию изучали при температурах 50-200°C и давлениях водорода 0,5-6,0 МПа.



Рисунок 1 – Автоклав для гидрирования при повышенном давлении водорода (Amar Equipment, производство-Индия)

Результаты и их обсуждение. Опыты по гидрированию ароматического кольца в ароматических нитросоединениях были начаты с подбора оптимального растворителя. По литературным данным [17, 18], синтез циклогексиламина (ЦГА) из нитробензола исследовали в H₂O, этанол, вторичном и третичном спиртах. В настоящей работе при гидрировании нитробензола наилучшим растворителем оказался изо-пропанол (таблица 1). В этом растворителе были отмечены наиболее высокие скорости гидрирования нитробензола и выходы ЦГА. Наименьшие показатели процесса были выявлены для процесса, проводимого в H₂O.

Таблица 1 – Гидрирование нитробензола на Rh-катализаторах (0,3 г) при P_{H₂} = 1,0 МПа, T = 20°C, C_{НВ} = 297,6 ммоль/л

Растворитель	Начальная скорость реакции, см ³ /мин.	T, мин.	Выход ЦГА, %
H ₂ O	20,0	170	2,0
Бутанол	31,0	300	31,0
Пропанол	56,0	260	66,0
Этанол	62,0	270	88,0
Изо-пропанол	80,0	190	90,0

По результатам эксперимента было установлено, что добавление 10% Pd к Rh-содержащему катализатору приводит к высоким результатам (таблица 2).

Данные ГЖХ анализа свидетельствуют о том, что NO₂-группа и ароматическое кольцо гидрируются последовательно: вначале гидрируется NO₂-группа, затем – ароматическое кольцо:



В качестве побочных продуктов при гидрировании нитробензола на Rh и Rh-Pd (1:1) катализаторах были обнаружены дициклогексиламин (ДЦГА), циклогексанол (ЦГОЛ) и циклогексанон (ЦГОН). При гидрировании нитробензола на Rh-Pd (9:1)-катализаторах побочным продуктом был

Таблица 2 – Гидрирование нитробензола на Rh, Rh-Pd-катализаторах ($C_{\text{NB}} = 297,6$ ммоль/л, $q = 0,3$ г)

Условия		Катализатор			
		Rh/Al ₂ O ₃		Rh-Pd(90:10)/Al ₂ O ₃	
P _{H₂} , МПа	T, °C	Выход ЦГА, %	Производительность, кг ЦГА/ч·г-атом металла	Выход ЦГА, %	Производительность, кг ЦГА/ч·г-атом металла
0,5	20	67,0	1,66	65,0	1,08
1,0	20	90,0	2,35	95,0	2,63
2,0	20	92,0	7,37	97,0	7,9
3,0	20	93,0	15,4	97,0	8,6
4,0	20	98,0	19,48	98,5	8,8
1,0	40	92,0	2,08	98,0	2,55
1,0	50	96,0	1,99	98,0	1,99
1,0	60	99,0	1,66	99,0	2,1

только ДЦГА. Суммарное содержание побочных продуктов не превышало 4-5%. Порядок реакции по водороду – 1, для всех составов катализаторов. Кажущиеся энергии активации (по начальным скоростям реакции) были в пределах 32,0-35,0 кДж/моль. Формы кинетических кривых не меняются по форме при изменении давления водорода в интервале 0,5-4,0 МПа и температуры процесса в пределах 20-60 °С. В условиях, когда давление выше 4,0 МПа и температура больше 60 °С количество и содержание побочных продуктов увеличивается. При давлении ниже 1,0 МПа и любой температуре снижается выход ЦГА. Таким образом, процесс гидрирования нитробензола в присутствии Rh- and Rh-Pd(90:10)/Al₂O₃ катализаторов проводится в мягких условиях, а добавление 10% Pd к Rh/Al₂O₃ позволяет получать высокие выходы ЦГА с единственным побочным продуктом-ДЦГА (не выше 4-5% в конечной пробе).

В работе изучено восстановление о-нитрофенола непосредственно до о-аминоциклогексанола. В промышленности этот продукт получают в 2 стадии: о-нитрофенол → о-аминофенол, о-аминофенол → о-аминоциклогексанол в достаточно жестких условиях [19].

О-аминоциклогексанол применяется в качестве полупродукта при производстве красителей. В литературе очень мало сведений об одностадийном синтезе о-аминоциклогексанола непосредственно из о-нитрофенола, поэтому разработка катализаторов и условий синтеза этого соединения представляет практический и теоретический интерес. В работе изучено восстановление о-нитрофенола до о-аминоциклогексанола в присутствии изо-пропанола на моно- и биметаллических катализаторах. Расход катализатора во всех опытах составлял не более 8-10% от массы нитрофенола. Установлено, что оптимальной температурой для гидрирования НФ по нитрогруппе для получения аминофенола является 50° С. При гидрировании при 20-30°С на катализаторах, нанесенных на уголь, особенно для смешанных Pd-Pt-катализаторов, образуется 6-8% аминоциклогексанола (АЦГОЛ). При увеличении температуры выше 30 °С скорость гидрирования бензольного кольца увеличивается, а выход АЦГОЛ возрастает до 15-20%. Следует отметить, что для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и γ -Al₂O₃, а также для Pd/ γ -Al₂O₃ не наблюдалось гидрирование ароматического кольца. Наличие АЦГОЛ в катализате подтверждается результатами ГЖХ и ИКС. Для монометаллических родиевых катализаторов характерно восстановление только нитрогруппы, за исключением 5%-ного катализатора, на котором образуется до 20-25% о-аминоциклогексанола. Восстановление нитрогруппы и ароматического кольца на всех катализаторах последовательное, при этом наибольшая скорость восстановления ароматического кольца замечена на Rh-Pt и Rh-Pd-катализаторах. Подбирая условия, на этих катализаторах можно получить до 40-65% о-аминоциклогексанола. На катализаторах состава Pd-Ru в тех же условиях образуется до 30-35% о-аминоциклогексанола при сравнительно низкой скорости гидрирования как нитрогруппы, так и ароматического кольца. Вероятно, Rh- и Rh-Pd-катализаторы могут проявить высокую селективность только в достаточно жестких условиях. Таким образом, полученные данные показывают принципиальную возможность получения о-АЦГОЛ из о-нитрофенола в одну стадию.

Одной из задач настоящего исследования являлось изучение гидрирования ароматических углеводородов: бензола, этилбензола, кумола - до соответствующих циклогексана, этилциклогексана и изо-пропилциклогексана и отработка оптимальных условий синтеза и активных катализаторов. Эксперимент проводился при 20-100°C и давлениях водорода 0,5-6,0 МПа в отсутствие растворителя, количество катализатора - 2-5% от массы гидрируемого соединения. Установлено, что наиболее активные катализаторы - Rh-Pt/Al₂O₃. Для гидрирования бензола не требовалось повышение температуры, процесс проводился при 2,8-3,0 МПа. Гидрирование этилбензола протекало как при нагреве системы (не выше 50 °С), так и без нагрева реакционной смеси, при давлениях водорода - 3,0-3,3 МПа. В то же время, гидрирование кумола проводилось только при повышенных температурах (от 50 до 70-80 °С) и давлениях водорода - 3,2-3,3 МПа. Скорость реакции и каталитическая активность уменьшаются в ряду катализаторов: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh. При этом катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, оказались более активными и селективными, чем катализаторы, нанесенные на силикагель. Было установлено, что скорость реакции снижается с усложнением структуры соединений в ряду: бензол>> этилбензол> кумол. Данные ГЖХ-анализа и ИК-спектроскопии показали высокие выходы целевых продуктов (до 98-99%).

Также исследовано гидрирование бензола на моно- и биметаллических катализаторах в растворителях: спиртах (этанол, изо-пропанол) и гексане. На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексана (15%), выход циклогексана - не выше 35-40%. По скорости реакции, степени конверсии бензола и выходу циклогексана катализаторы образуют ряд: Pt > Pd > Rh >> Ru. Биметаллические катализаторы более эффективны, чем монометаллические. Максимальные значения конверсии бензола и толуола (90-93%) и выход соответствующих продуктов гидрирования ароматического кольца наблюдаются на Pt-Pd/Al₂O₃ и Pt-Rh/Al₂O₃. Наилучший катализатор для гидрирования бензола и толуола - образец с соотношением Pt:Pd = 2-8 и 1-9.

Для выяснения стабильности катализаторов на Pt-Pd(9:1)/Al₂O₃ было проведено многократное восстановление бензола (рисунок 2). Первые три навески бензола гидрировались без изменения активности катализатора. Затем с каждой навеской активность уменьшалась на 5-10%. После 7-8 загрузки бензола активность резко снизилась. Тем не менее, после удаления реакционного раствора и добавления свежей порции растворителя активность его опять возросла. (кривая 9). Полученные результаты говорят о долгосрочной службе катализатора и о легкой регенерации катализаторов. Получаемые продукты реакции десорбируются с поверхности и освобождают место на поверхности для следующей навески бензола.

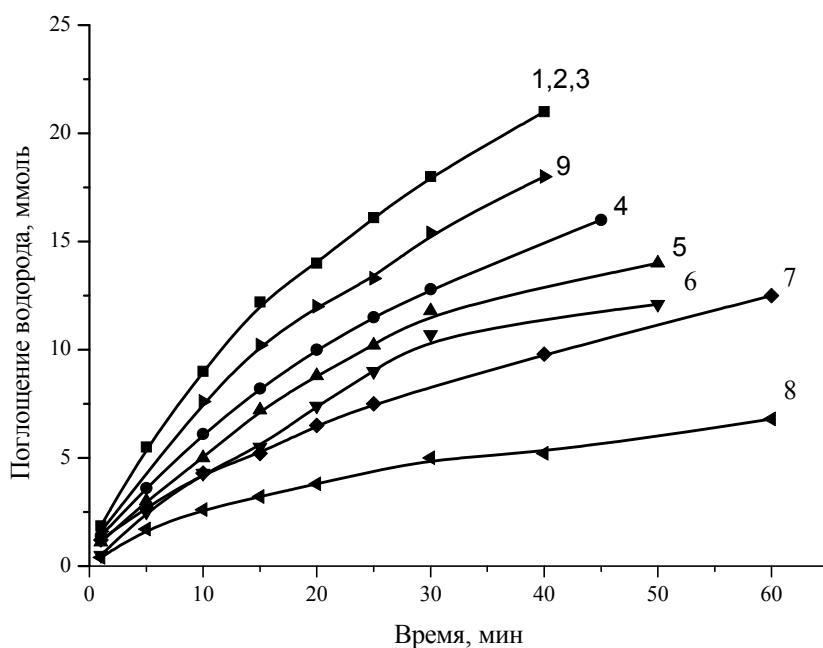


Рисунок 2 – Кинетические кривые восстановления последовательных навесок бензола на Pt-Pd(9:1)/Al₂O₃

Проведены исследования катализаторов гидрирования моно- и полиароматических углеводородов физико-химическими методами: электронная микроскопия (растровая и проникающая), БЭТ, порометрия. Удельная площадь поверхности этих катализаторов составляет 175–290 м²/г в зависимости от природы активного металла. Добавление второго металла незначительно снижает удельную площадь. Диаметр пор у монометаллических катализаторов изменяется от 5 до 14 Å в зависимости от металла, а у биметаллических – от 12 до 25 Å. Объем пор катализаторов составляет: Pt-Pd(1:1)/Al₂O₃ S_w = 318,33 мл/г, Rh-Pd(1:1)/Al₂O₃ S_w = 282,25 мл/г, Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃ S_w = 313,28 мл/г, Rh-Pd(9:1)/Al₂O₃ S_w = 213,39 мл/г., Pd-Ru(1:1)/Al₂O₃ S_w = 297,09 мл/г. Для биметаллических катализаторов были обнаружены тонкодисперсные частицы размером до 60-100 Å и незначительное количество плотных агрегатов 200 Å [20].

Моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы были также испытаны в процессе гидродеароматизации двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АБТ-3,18%). На рисунке 3 показаны кинетические кривые гидрирования бензина (стабильный катализат ЛГ) в гексане при 3,0 МПа и 25°C. Установлено, что на катализаторах состава Rh-Pd и Rh-Pt в первые же моменты реакции происходит большее поглощение водорода, чем на катализаторах другого состава. Результаты эксперимента показали снижение содержания как бензола, так и ароматических соединений (суммарно) после гидрирования бензина.

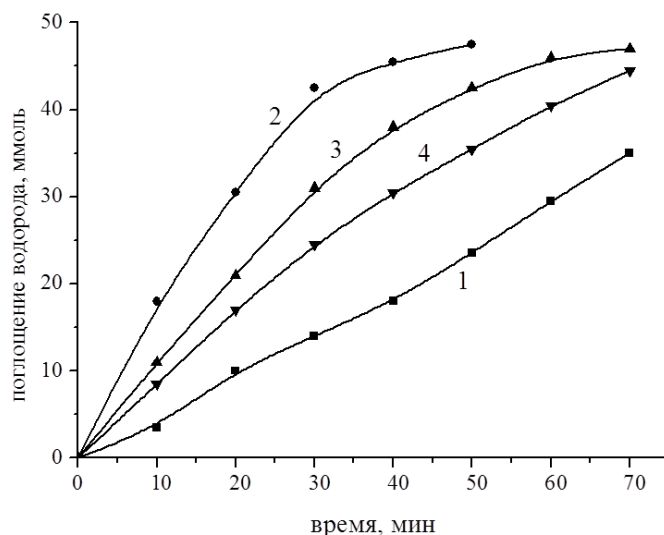


Рисунок 3 – Гидрирование бензина (Стабильный катализат ЛГ) на различных катализаторах в гексане при 3,0 МПа и 25°C: 1 – Rh/Al₂O₃, 2 – Pt-Pd (1:1)/Al₂O₃, 3 – Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃, 4 – Rh-Pd/Al₂O₃

Влияние давления водорода (в интервале давлений 2,0-4,0 МПа) на скорость процесса исследовано для наиболее высокоэффективного катализатора - Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃ (рисунок 4). С увеличением давления реакции время процесса снижается в 2 раза. Бензол (0,06%) был выявлен только при давлении 3,0 МПа, при других давлениях водорода бензол отсутствует. Содержание ароматических соединений в конечных пробах после гидрирования бензина- в пределах 32,5 - 34,6%.

Изучено гидрирование бензина на катализаторе состава Rh-Pt/HY(80) при различных температурах процесса (25-70°C). Установлено, что содержание бензола в конечных пробах после гидрирования (0,068%) при всех температурах одинаковое, тогда как содержание же ароматических соединений уменьшается от 55,12% в исходном бензине до 36,7% (25°C) и 35,5 (70°C).

Выводы. Изучено гидрирование ароматического кольца в различных соединениях: ароматических нитросоединениях (нитробензол, о-нитрофенол), ароматических углеводородах (бензол, этилбензол, толуол) и бензинах при повышенном давлении водорода. Для исследования синтезированы катализаторы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на уголь, оксид алюминия и силикагель. Процесс гидрирования нитробензола до ЦГА в присутствии Rh- and Rh-Pd(90:10)/Al₂O₃ катализаторов проводится в мягких условиях, а добавление 10% Pd к Rh/Al₂O₃

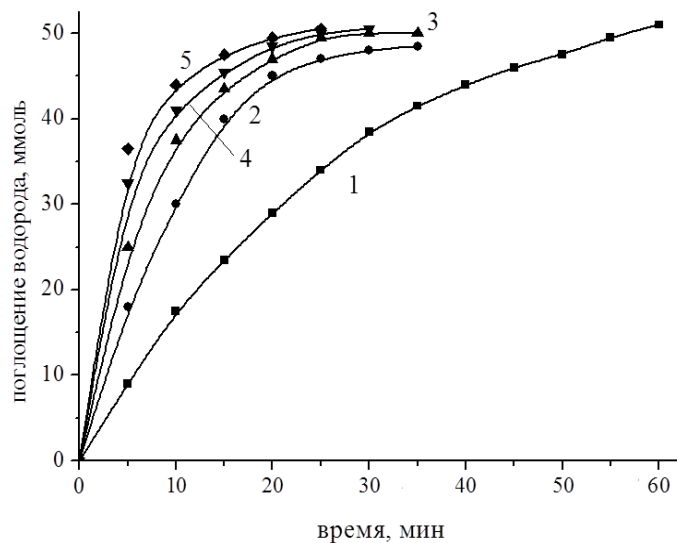


Рисунок 4 – Гидрирование бензина (Стабильный катализат ЛГ) при различных давлениях водорода на Rh-Pt(9:1)/Al₂O₃ в гексане при 25°C: 1 – 2,0 МПа; 2 – 2,5 МПа; 3 – 3,0 МПа; 4 – 3,5 МПа; 5 – 4,0 МПа

позволяет получать высокие выходы ЦГА с единственным побочным продуктом-ДЦГА (не выше 4-5% в конечной пробе). Изучено гидрирование о-нитрофенола и показана принципиальная возможность получения о-аминоциклогексанола из о-нитрофенола в одну стадию. Установлено, что гидрирование нитрогруппы и ароматического кольца на всех катализаторах последовательное, наибольшая скорость восстановления ароматического кольца - на Rh-Pt и Rh-Pd-катализаторах. На этих катализаторах можно получить до 40-65% о-аминоциклогексанола. Для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на уголь и γ -Al₂O₃, а также для Pd/ γ -Al₂O₃ не наблюдается гидрирование ароматического кольца. Исследовано гидрирование бензола, этилбензола, кумола до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана, соответственно. Rh-Pt-катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃, наиболее активные катализаторы в данном процессе. Скорость реакции и селективность катализаторов снижается в ряду: Rh-Pt > Rh-Pd >> Pd-Ru > Rh. Изучено гидрирование двух бензиновых фракций ТОО «АНПЗ» (Стабильный катализат ЛГ-0,37% бензола, прямогонный бензин АВТ – 3,18%). Отработаны технологические параметры процесса гидродеароматизации (давление, температура). Данные по групповому составу органических веществ в бензинах свидетельствуют о том, что после каталитического гидрирования бензол в конечных пробах отсутствует, содержание ароматических соединений снизилось с 55,12 до 32,5 % (масс.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Emmett P.H. Kinetics of liquid phase hydrogenation. IV. Hydrogenation of nitrocompounds over Rahey nickel and nickel power catalysts. // J. Am. Chem. Soc., (1961).-Vol. 84.-P.1086-1091.
- [2] Смирнова И.В. <http://www.dissercat.com>/Кинетика реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе в водно-спиртовых средах: Дисс..канд.хим.наук.- Иваново.-2010-138 с.
- [3] Дорохов В.Г., Савченко В.И. Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования ароматических нитро-соединений на нанесенных пористых катализаторах при нормальном давлении водорода // Кинетика и катализ 1996, Т. 37, №2, С.245-257.
- [4] Воронин М.В., Насибулин А.А., Ключев М.В. Смена лимитирующей стадии восстановления нитрогруппы. Влияние растворителя и катализатора // Журн.орг.химии.- 1997.- Т.33., №4.- С.1696.
- [5] Blaser H.W., Indolese A., Setnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis. // J. Mol. Catal. 2001. - V. 173.-P. 3-18.
- [6] Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В.. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003.- № 1.- С. 24-26.
- [7] Юркина О.В., Краев Ю.Л.. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. -2002. - № 11. – С. 8-11.
- [8] Ito K., Kurokava H., Ohshima M. etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethylsulfide over titania-anf alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts. //Advanced Catalytic Science and Technology: 4th Conf., Tokyo c, 14-19 July, 02 / Tokyo, 2002. – P.374.

- [9] Гальперин Л.Б., Федоров А.П., Маслянский Г.Н. и др. Одностадийный процесс гидродеароматизации реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1974 - №11. - С.42.
- [10] Пат. 3824181 США. Термостабильное реактивное топливо. // Стауффер Н.С., Титмус Р.А., Мухчи Дж.Р. опубл. 06.08.1973, РЖХим.- 1975. - Т.5. - П220.
- [11] Пат. 3649703 США Гидрогенизация ароматических углеводородов. // Рауш Р.Е. опубл.10.08.1970, РЖХим. – 1973 - Т.1 – П 133.
- [12] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation // Appl. Catalysis. A. - 1999. -Vol.185. - P.199-201.
- [13] Сасыкова Л.Р., Бижанов Ф.Б., Масенова А.Т. Каталитическое восстановление о-нитрофенола на 4%Pd/Al₂O₃ катализаторе в жидкой фазе // Изв.НАН РК, сер.хим.,1995, №1, с.50-54.
- [14] Sasykova L.R., Masenova A.T., Dosumova B.T., Bizhanov F.B. Catalytic synthesis of amines of aromatic and aliphatic rows // Тез. докл. на 4-м Межд. симпозиуме по гетерогенному катализу и тонкой химии, 1996 Базель, Швейцария, Book of Abstracts, Final Programm, p.166-167 .
- [15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts //4-th European Congress on Catalysis. Europacat- IV, Rimini, Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [16] Пат.США 3678108 кл.260-563 Д, C07 с 85/10. Hydrogenation of nitrobenzene. Arrigo J. Cristensen J.-18.07.72.
- [17] Шебалдова А.Д., Рыженко Л.М., Хидекель М.Л. Гидрирование нитробензола в циклогексиламин в присутствии родиевых катализаторов. Журн.орг.химии 1976 Т.12 Вып.4 С.806-809.
- [18] Nishimura S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds // Bull.chem.soc.Japan.1961.V.34.P.32.
- [19] Abdullaev, M.G. 4-Acetaminophenol and 4-hydroxyphenylsalicyamide synthesized by reductive of 4-nitrophenol on palladium catalysis. // Pharm. Chem. J.- 2005. Vol. 39, № 12. - P. 655-657.
- [20] O.A.Frolova, A.T.Massenova, L.R.Sasykova, Zh.T.Basheva, E.Baytazin, A.Ussenov. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan // Int. J. Chem. Sci.: 12(2), 2014, 625-634.

REFERENCES

- [1] Emmett P.H. Kinetics of liquid phase hydrogenation. IV. Hydrogénation of nitrocompounds over Rahey nickel and nickel power catalysts., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, Vol. 84, 1086-1091.(In Eng.)
- [2] Smirnova I.V. Kinetics of hydrogenation reactions isomers of nitrobenzoic acid and nitrophenol to Raney nickel catalyst in an aqueous alcoholic medium, diss.cand.chem.science, Ivanovo, **2010**, 138.(In Russ.)
- [3] Dorokhov V.G., Savchenko V.I. Kinetic laws of liquid-phase hydrogenation of aromatic nitro compounds deposited on a porous catalyst under atmospheric pressure of hydrogen, *Kinetics and Catalysis*, **1996**, 37, 2, 245. (In Russ.)
- [4] Voronin M.V., Nasibullin A.A., Kljuev M.V., Change of the limiting step of nitrogroup reduction. Influence of solvent and catalyst, *J.org.chemistry*, **1997**, 33, 4, 1696. (In Russ.)
- [5] Blaser H.W., Indolese A., Setnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis., *J. Mol. Catal.*, **2001**, Vol. 173, 3-18.(In Eng.)
- [6] Yurkina O.V., Krayev Y.L. and de Vecchi A.V., Hydrodearomatization of Kerosene Fractions, *Refining and Petrochemicals*, **2003**, 1, 24-26 (In Russ.).
- [7] Yurkina O.V. and Krayev Y.L. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons of Middle Oil Distillates by Palladium Containing Catalysts, *Refining and Petrochemicals*, **2002**, 11, 8-11. (In Russ.).
- [8] Ito K., Kurokava H., Ohshima M. etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethyldisulfide over titania-anf alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts., *Advanced Catalytic Science and Technology: 4th Conf.*, Tokyo c, 14-19 July, 02 / Tokyo, **2002**, 374. (In Eng.)
- [9] Galperin L.B., Fedorov A.P., Maslyansky G.N. et al., Single-Stage Process of Hydrodearomatization of Jet Fuels, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **1974**, 1, 42. (In Russ.).
- [10] U. S. Patent 3824181, Thermally Stable Jet Fuel, N. S. Stauffer, R. A. Titmus, J. R. Muhchi, Published on 08, **1973**, 06, *Abstract J. Chem.*, **1975**, 5, 220.
- [11] U. S. Patent 3649703, Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons, Rausch R. E., Published on 08, **1970**, 10, *Abstract J. Chem.*, **1973**, 1, 133.
- [12] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al₂O₃-B₂O₃ catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl. Catalysis. A.*, **1999**, Vol.185, P.199-201.(In Eng.)
- [13] Sasykova L.R., Bizhanov Ph.B., Masenova A.T. Catalytic reduction of o-nitrophenols on 4%Pd/Al₂O₃ catalyst in the liquid phase, *News of National Academy of RK*, **1995**, 1, 50-54. (In Russ.).
- [14] Sasykova L.R., Masenova A.T., Dosumova B.T., Bizhanov F.B. Catalytic synthesis of amines of aromatic and aliphatic rows, *4-d Int. Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemistry*, **1996**, Basel, Switzerland, Book of Abstracts, Final Programm, p.166-167 . (In Russ.).
- [15] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, *4-th European Congress on Catalysis, Europacat- IV*, Rimini, Italy, **1999**, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)
- [16] U. S. Patent 3678108 Arrigo J. Cristensen, Hydrogenation of nitrobenzene, Published on 07,18, **1972**.
- [17] Shebalдова А.Д., Рыженко Л.М., Хидекель М.Л. Hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine in the presence of rhodium catalysts, *J.org.chem.*, **1976**, 12, 4, , 806-809. (In Russ.).

[18] Nishimura S. Hydrogenation and hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum oxide as a catalyst for the hydrogenation of organic compounds, *Bull.chem.soc.Japan*, **1961**, Vol.34, 32. (In Eng.)

[19] Abdullaev, M.G. 4-Acetaminophenol and 4-hydroxyphenylsalicyamide synthesized by reductive of 4-nitrophenol on palladium catalysis, *Pharm. Chem. J.*, **2005**, Vol. 39, 12, 655-657. (In Eng.)

[20] O.A.Frolova, A.T.Massenova, L.R.Sassykova, Zh.T.Basheva, E.Baytazin, A.Ussenov. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan, *Int. J. Chem. Sci.*, 12(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)

АРОМАТТЫ САҚИНАНЫ АРОМАТТЫ НИТРОҚОСЫЛЫСТАРДА, КӨМІРСУТЕКТЕРДЕ ЖӘНЕ БЕНЗИНДЕРДЕ ГИДРЛЕУ

Л. Р. Сасыкова¹, М. К. Қалықбердиев¹, Ж. Т. Башева¹,
А. Т. Масенова¹, Н. А. Жумабай², К. С. Рахметова¹

¹«Д. В. Сокольский атындағы жанар май, органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан,

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

Тірек сөздер: катализаторлар, гидрлеу, ароматты нитроқосылыстар, бензин, ароматты көмірсутектер, ароматты сақина.

Аннотация. Жұмыстың мақсаты сутегінің жоғары қысымында ароматты сақинаны ароматты нитроқосылыстарда (нитробензол, о-нитрофенол), ароматты көмірсутектерде (бензол, этилбензол, толуол) және бензиндерде гидрлеу процестерін зерттеу болып табылады. Жұмыста платина тобы металдары негізіндегі көмірге, алюминий оксиді және силикагелге отырғызылған катализаторлар пайдаланылды. Нитробензолды циклогексилламинге дейін гидрлеуде ең жақсы еріткіш – изо-пропанол, Rh катализаторларында циклогексилламин шығымы - 90-92%. Катализатор құрамына 10% Pd-ге Rh қосу циклогексилламин шығымын 98-99% дейін жоғарлатады. Жанама өнімдер мөлшері 4-5% аспайды. О-нитрофенолды гидрлеу зерттелді және о-аминоциклогексанолаиз о-нитрофенолды бір сатыда алу мүмкіндіктері көрсетілді. Нитро топ және ароматты сақинаның тотықсыздануы барлық катализаторларда ретті, Rh-Pt және Rh-Pd-катализаторларында ароматты сақинаның тотықсыздану жылдамдығы ең жоғары болып отыр. Бұл катализаторларда 40-65% дейін о-аминоциклогексанол алуға болады. Мыспен түрлендірілген палладии катализаторларында, көмірге және γ - Al_2O_3 отырғызылған, сонымен қатар Pd/ γ - Al_2O_3 катализаторларында ароматты сақинаның гидрленуі байқалмайды. Бензолды, этилбензолды, кумолды сәйкесінше циклогексанға, этилциклогександы пропилциклогексанға дейін гидрлеу зерттелді. Бұл процесте γ - Al_2O_3 отырғызылған Rh-Pt-катализаторлары жоғары активтілікті көрсетті. Процесс 20-100°C температурада және 0.5-6.0 МПа сутегі қысымында еріткішсіз жүргізілді, бензолды гидрлеуде жүйені қыздырудың қажеттілігі болмады. Реакция жылдамдығы мен катализаторлар талғамдылығы мына қатар бойынша төмендейді: Rh-Pt>Rh-Pd>>Pd-Ru>Rh.

«АМӨЗ» ЖШС алынған екі бензин фракцияларын гидрлеу зерттелді (Стабильді катализат ЛГ-0,37% бензол, тікелей айдалған бензин АВТ – 3,18%). Гидродеароматизациялау процесінің технологиялық параметрлері жасалынды (қысым, температура). Бензин құрамындағы органикалық заттардың топтық құрамы бойынша мәлеметтер, катализдік гидрлеуден кейінгі сынамаларда бензол толғымен жойылатынын және ароматты қосылыстардың 55,12-дан 32,5 % (салмақ) дейін төмендегенін дәлелдеп отыр.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 73 – 78

**SYNTHESIS AND X-RAY STUDY OF NANOSIZED PARTICLES
OF FERROCHROME-MANGANATES
 $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)****B. K. Kassenov¹, N. S. Bekturganov², J. B. Kassenova¹,
J. I. Sagintayeva¹, A. A. Seysenova¹, E. E. Kuanyshbekov³**¹J. Abishev Chemical and Metallurgical Institute, Kazakhstan, Karaganda,²National Scientific and Technological Holding "Parasat" JSC, Kazakhstan, Astana,³Karaganda State University named after E. A. Buketov, Kazakhstan, Karaganda.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Keywords: iron, chrome, manganite, synthesis, x-ray.

Abstract. New ferro-chromium manganite $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba) was synthesized by ceramic technology with the oxides of lanthanum (III), iron (III), chromium (III), manganese (III) and carbonates of magnesium, calcium, strontium and barium. They were Grinding in a vibratory mill of company «Retsch» (Germany) brand "MM301", which received their to nano-sized particles. Size of crushed particles was adjusted with an electron microscope JSPM-5400 Scanning Probe Microscope "JEOL". Mode feedback AC-AFM, the measurement mode "Topography", the type of cantilever NSC35 / AIBS, 7,5 nm company «Mikromasch» (Japan). The method of X-ray was revealed that the synthesized nanoscale particles of ferro-chrome-manganite of lanthanum and alkaline earth metals was crystallized into the cubic system: $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a = 20,160 \pm 0,034 \text{ \AA}$, $V^0 = 8193,54 \pm 0,10 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $V^0_{\text{un.cell.}} = 1024,19 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray}} = 5.15$, $\rho_{\text{picn.}} = 5,12 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a = 20,143 \pm 0,036 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^0 = 8172,83 \pm 0,11 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{un.cell.}} = 1021,60 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray}} = 5.16$, $\rho_{\text{picn.}} = 5,18 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a = 20,103 \pm 0,025 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^0 = 8124,24 \pm 0,08 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{un.cell.}} = 1015,53 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray}} = 5.38$, $\rho_{\text{picn.}} = 5,37 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$; $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a = 20,335 \pm 0,038 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $V^0 = 8408,77 \pm 0,11 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{un.cell.}} = 1051,10 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray}} = 5.60$, $\rho_{\text{picn.}} = 5,66 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$.

УДК 546.654:442:72:76:711/.717:47

**СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФЕРРО-ХРОМО-МАНГАНИТОВ
 $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)****Б. К. Касенов¹, Н. С. Бектурганов², Ш. Б. Касенова¹,
Ж. И. Сагинтаева¹, А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Куанышбеков³**¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Казахстан, Караганда,²АО «Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Казахстан, Астана,³Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан, Караганда**Ключевые слова:** железо, хром, манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. Из оксидов лантана (III), железа (III), хрома (III), марганца (III) и карбонатов магния, кальция, стронция и бария методом керамической технологии синтезированы новые ферро-хромо-манганиты состава $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba). Измельчением их на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «MM301» получены их наноразмерные частицы. Размеры измельченных частиц

устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL”. Режим обратной связи АС-AFM, режим измерения «Топография», тип кантелевера NSC35/AIBS, 7,5 nm фирмы «Mikromasch» (Япония). Методом рентгенографии установлено, что синтезированные наноразмерные частицы феррохромоманганитов щелочноземельных металлов и лантана кристаллизуются в кубической сингонии: $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,160\pm 0,034\text{ \AA}$, $V^0=8193,54\pm 0,10\text{ \AA}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1024,19\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,15$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,12\pm 0,06\text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,143\pm 0,036\text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8172,83\pm 0,11\text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1021,60\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,16$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,18\pm 0,02\text{ г/см}^3$; $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,103\pm 0,025\text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8124,24\pm 0,08\text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1015,53\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,38$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,37\pm 0,02\text{ г/см}^3$; $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,335\pm 0,038\text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8408,77\pm 0,11\text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1051,10\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,60$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,66\pm 0,06\text{ г/см}^3$.

Ферриты – современные магнитные материалы, которые благодаря низкой себестоимости и простоте получения завоевали прочные позиции в производстве компонентов для электронной техники [1-4].

Сложные оксидные соединения на основе хрома (III) характеризуются наибольшей устойчивостью. Одна из особенностей хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ) при нормальных температурах – их значительная электропроводность. При введении добавок щелочноземельных элементов электропроводность увеличивается [5-8].

Манганиты обладают эффектом гигантского магнетосопротивления, полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, парамагнитными, ферро- и антиферромагнитными и др. свойствами [9-11].

Определенный интерес вызывает сочетание манганитов, хромитов и ферритов в одном соединении в виде феррохромоманганитов, и получение их наночастиц. Наноматериалы стали основным направлением развития перспективных технологий последнего десятилетия [12-14].

В связи с вышеизложенными, целью данной работы является синтез и рентгенографическое исследование наноразмерных феррохромоманганитов состава $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).

Твердофазный синтез соединений $\text{LaM}^{\text{II}}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) проведен по керамической технологии. Исходными реагентами для получения служили La_2O_3 (марки «ос.ч.»), Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 , карбонаты щелочноземельных металлов (квалификации «ч.д.а.»). Синтез соединений проводили в печи SNOL при 800-1200°C в течение 20 часов. Низкотемпературный отжиг для получения устойчивых модификаций при низкой температуре проведен при 400°C в течение 10 ч.

Наноразмерные частицы синтезированных феррохромоманганитов получали измельчением на вибрационной мельнице компании Retsch (Германия) марки «ММ301».

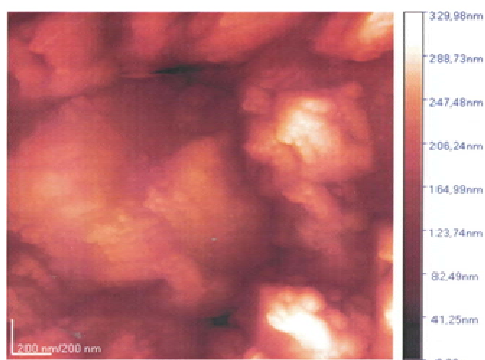
Размеры измельченных частиц устанавливали на электронном микроскопе JSPM-5400 Scanning Probe Microscope “JEOL”. Ниже на рисунке представлены электронно-микроскопические снимки соединений. Как видно из данных рисунка, в среднем имеются наночастицы (нанокластеры) размерами 30-60 нм.

Рентгенофазовый анализ наноразмерных частиц феррохромоманганитов проводили на установке ДРОН-2,0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100-балльной шкале. Пикнометрическая плотность определена с использованием в качестве индифферентной жидкости толуола по методике [15].

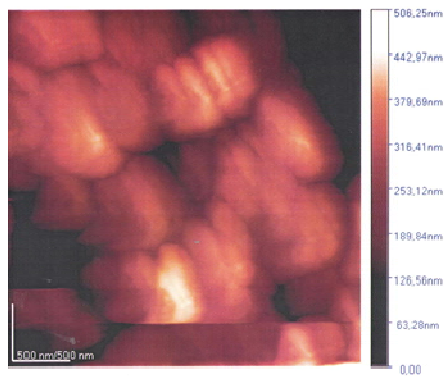
Индицирование рентгенограмм соединений проводили аналитическим методом [16]. Результаты индицирования приведены в таблице.

На основании индицирования установлено, что синтезированные наноразмерные феррохромоманганиты кристаллизуются в кубической сингонии с параметрами решетки: $\text{LaMg}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,160\pm 0,034\text{ \AA}$, $V^0=8193,54\pm 0,10\text{ \AA}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1024,19\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,15$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,12\pm 0,06\text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,143\pm 0,036\text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8172,83\pm 0,11\text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1021,60\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,16$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,18\pm 0,02\text{ г/см}^3$; $\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,103\pm 0,025\text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8124,24\pm 0,08\text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1015,53\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,38$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,37\pm 0,02\text{ г/см}^3$; $\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$ – $a=20,335\pm 0,038\text{ \AA}$, $Z=8$, $V^0=8408,77\pm 0,11\text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1051,10\pm 0,01\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,60$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,66\pm 0,06\text{ г/см}^3$.

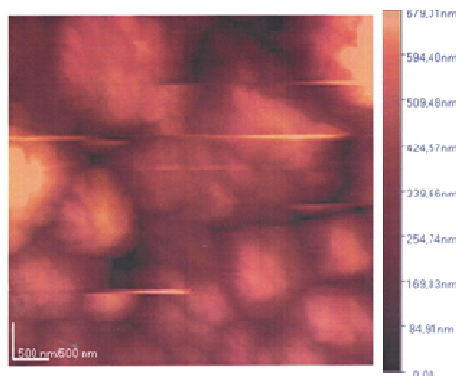
Удовлетворительное согласие $10^4/d^2_{\text{экс.}}$ и $10^4/d^2_{\text{расч.}}$, а также рентгеновских и пикнометрических плотностей в пределах погрешности эксперимента указывает на корректность результатов индицирования.



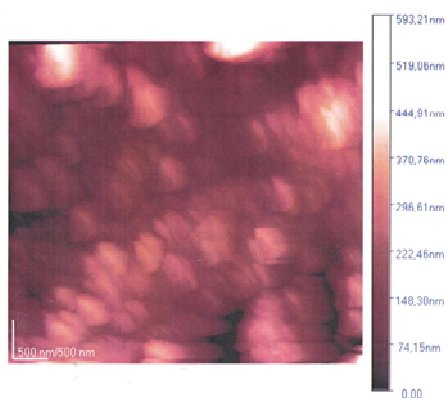
LaMg_{0,5}FeCrMnO_{6,5}



LaCa_{0,5}FeCrMnO_{6,5}



LaSr_{0,5}FeCrMnO_{6,5}



LaBa_{0,5}FeCrMnO_{6,5}

Электронные микрофотографии ферро-хромо-манганитов
 Индексирование рентгенограмм наноразмерных ферро-хромо-манганитов состава
 $LaM^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

J/J ₀	10 ⁴ /d ² _{эксп}	hkl	10 ⁴ /d ² _{выч}
1	2	3	4
LaMg _{0,5} FeCrMnO _{6,5}			
21	665,3	333	665
8	1134	631	1133
100	1330	721	1331
27	1560	800	1577
21	1986	900	1996
9	2253	931	2242
31	2649	10.2.2	2661
9	3314	10.5.3	3302
10	3825	11.5.3	3819
29	3976	990	3992
12	4522	12.6.2	4534
12	6642	13.10.0	6628

<i>Окончание таблицы</i>			
1	2	3	4
$\text{LaCa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$			
10	665,3	333	665
8	1126	631	1133
100	1343	721	1331
16	1538	651	1528
17	2000	900	1996
8	2215	931	2218
29	2665	10.2.1	2661
8	3341	10.6.0	3351
6	3773	10.7.2	3770
26	4001	990	3992
6	4468	10.9.0	4460
10	5328	10.10.4	5322
10	6631	13.10.0	6628
$\text{LaSr}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$			
15	668,4	333	668
100	1337	721	1337
9	1472	553	1461
19	2000	900	2005
30	2663	10.2.2	2673
6	3629	11.5.1	3639
27	4001	990	4010
4	4628	13.3.3	4629
5	5982	11.11.0	5990
12	6653	13.10.0	6659
$\text{LaBa}_{0,5}\text{FeCrMnO}_{6,5}$			
17	653,4	333	653
5	812,1	530	823
100	1310	721	1307
10	1533	800	1549
21	1961	900	1960
8	2215	931	2202
31	2622	10.2.2	2614
7	3295	10.6.0	3291
29	3946	991	3945
10	5228	10.10.4	5227
11	6578	16.4.0	6582

Анализ параметров решеток показывает, что в ряду соединений от Mg к Ba наблюдается вторичная периодичность: значения параметров « a » и « $V_{эл.яч.}^0$ » от Mg падает к Ca и Sr и повышаются к Ba.

По аналогии [17-20] можно предположить, что синтезированные наноразмерные ферро-хромоманганиты относятся к пространственной группе перовскита $Pm\bar{3}m$.

Таким образом, впервые синтезированы ферро-хромоманганиты состава $LaM^{II}_{0.5}FeCrMnO_{6.5}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba), получены наноразмерные частицы, определены типы их сингонии и параметры решеток.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1962. – 504 с.
- [2] Летюк Л.М., Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов. Учеб. Пособие для вузов. – Л.: «Химия», 1970. – 256 с.
- [3] Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [4] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Сагинтаева Ж.И., Абильдаева А.Ж., Едильбаева С.Т., Сергазина С.М., Толоконников Е.Г., Жумадилов Е.К. Рентгенография, термодинамика и электрофизика двойных ферритов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 112 с.
- [5] Набока М.Н., Палатник Л.С., Шевченко В.Я. Структура и свойства тонких пленок на основе соединений редкоземельных металлов //Журн. Всесоюз. Хим. общества им. Д.И. Менделеева. – М.: Химия, 1981. – Вып. 36, № 6. – С. 31-39.
- [6] Жузе В.П. Оптические свойства редкоземельных полупроводников //Журн. Всесоюз. Хим. общества им. Д.И. Менделеева. – М.: Химия, 1981. – Вып. 36, № 6. – С. 95-102.
- [7] Супоницкий Ю.Л. Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI-группы: автореферат дисс. докт. хим. наук. – Москва, 2001. – 40 с.
- [8] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С., Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И., Жумадилов Е.К. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «TENGRI Ltd», 2013. – 172 с.
- [9] Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: УРО РАН, 2000. – 398 с.
- [10] Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Metallurgy, 1986. – 480 с.
- [11] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [12] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы //Учебное пособие для студентов вузов. – М.: ИЦ «Академия», 2005. – 192 с.
- [13] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
- [14] Струк А.В., Кравченко В.И., Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В. и др. Наноконпозиционные полимерные материалы и технологии. В кн.: Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. – М.: Энергаториздат; Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
- [15] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191с.
- [16] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232с.
- [17] Вест А. Химия твердого тела. Ч.1. – М.: Мир, 1988. – 588с.
- [18] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Меркурьева С.Н. и др. Синтез и рентгенографическое исследование манганитов $La_2M^{II}_3Mn_4O_{12}$ (M^{II} =Mg, Ca, Sr, Ba) //Журнал неорган. химии. – 2007. – Т.52, №10. – С.1616-1617.
- [19] Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С. и др. Синтез и рентгенографическое исследование соединений $LaMe^I Mg(CrO_3)_2$ (Me^I =Li, Na, K) //Журнал неорган. химии. – 2008. – Т.53, №11. – С.1812-1813.
- [20] Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Акубаева М.А. и др. Рентгенографическое исследование двойных ферритов $ErMeFe_2O_{5.5}$ (Me – Ca, Sr, Ba) //Журнал неорган. химии. – 2010. – Т.55, №3. – С.459-461.

REFERENCES

- [1] Smit Ja., Vejn H. Ferrite. *M.: Izd-vo inostr. literatury*, **1962**, 504 (In Russ.).
- [2] Letjuk L.M., Zhuravljov G.I. Chemistry and technology of ferrites. *Ucheb. Posobie dlja vuzov. L.: «Himija»*, **1970**, 256 (In Russ.).
- [3] Tret'jakov Iu.D., Bryliov O.A. *Journal RHO n/a D.I. Mendeleeva*. **2000**, 45, 4, 10-16 (In Russ.).
- [4] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Radiography, thermodynamics and electrophysics double iron alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 112 (In Russ.).
- [5] Naboka M.N., Palatnik L.S., Shevchenko V.Ja. *Zhurn. Vsesojuz. Him. obshhestva im. D.I. Mendeleeva. M.: Himija*, **1981**, 36, 6, 31-39 (In Russ.).
- [6] Zhuze V.P. *Zhurn. Vsesojuz. Him. obshhestva im. D.I. Mendeleeva. M.: Himija*, **1981**, 36, 6, 95-102 (In Russ.).

- [7] Suponickij Ju.L. Thermal chemistry oxo compounds and rare earth elements VI-groups: abstract diss. Doctor. chemical. Sciences. *Moscow*, **2001**, 40 (In Russ.).
- [8] Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. Double and triple chromite alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «TENGRITd»*, **2013**, 172 (In Russ.).
- [9] Balakirev V.F., Barhatov V.P., Golikov Yu. M., Meisel O.G. Manganites: equilibrium and unstable states. *Yekaterinburg: UB RAS*, **2000**, 398 (In Russ.).
- [10] Portnoj K.I., Timofeeva N.I. Oxygen compounds of rare earth elements. *M.: Metallurgy*, **1986**, 480 (In Russ.).
- [11] Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. *Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [12] Andrievskij R.A., Ragulja A.V. Nanostructured materials. *Uchebnoe posobie dlja studentov vuzov. M.: IC «Akademija»*, **2005**, 192 (In Russ.).
- [13] Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology. *M.: Fizmatlit*, **2005**, 416 (In Russ.).
- [14] Struk A.V., Kravchenko V.I., Lovshenko F.G., Panteleenko F.I., Rogachev A.V. i dr. Composite polymeric materials and technology. In the book: The new resource-saving technologies and composite materials. *M.: Jenergotomizdat; Gomel': BelGUT*, **2004**, 519 (In Russ.).
- [15] Kivilis S.S. Technique measuring the density of liquids and solids. *M.: Standartgiz*, **1959**, 191 (In Russ.).
- [16] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. *M.: Izd-vo MGU*, **1969**, 232 (In Russ.).
- [17] Vest A. Solid State Chemistry. *M.: Mir*, **1988**, 1, 588 (In Russ.).
- [18] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Merkur'eva S.N. i dr. *Zhurnal neorgan. himii*. **2007**, 52, 10, 1616-1617 (In Russ.).
- [19] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S. i dr. *Zhurnal neorgan. himii*. **2008**, 53, 11, 1812-1813 (In Russ.).
- [20] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Akubaeva M.A. i dr. *Zhurnal neorgan. himii*. **2010**, 55, 3, 459-461 (In Russ.).

LaM^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5} (M^{II}- Mg, Ca, Sr, Ba) НАНОӨЛШЕМДІ ФЕРРО-ХРОМ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Б. Қ. Қасенов¹, Н. С. Бектұрғанов², Ш. Б. Қасенова¹,
Ж. И. Сағынтаева¹, А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Қуанышбеков³

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қазақстан, Қарағанды,

²«Ұлттық ғылыми-технологиялық холдинг «Парасат» АҚ, Қазақстан, Астана,

³Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан, Қарағанды

Тірек сөздер: темір, хром, манганит, синтез, рентгенография.

Аннотация. Лантан (III), темір (III), хром (III), марганец (III) тотықтары мен магний, кальций стронций және барий карбонаттарынан керамикалық технология әдісімен жаңа LaM^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5} (M^{II}- Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды ферро-хром-манганиттері синтезделініп алынды.

«ММ301» маркалы «Retsch» (Германия) компаниясының вибрациялық диірменінде үгіту арқылы олардың наноөлшемдері алынды.

Үгітілген бөлшектер өлшемдері «Mikromasch» (Япония) фирмасының JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «JEOL» электрондық микроскопында зерттелді. Кері байланыс режимі АС-AFM, өлшеу режимі «Топография», кантелевер типі NSC35/AIBS, 7,5 nm.

Рентгенографиялық әдіспен синтезделініп алынған наноөлшемді лантан және сілтілі-жер ферро-хром-манганиттерінің кубтық сингонияда кристалданатыны анықталып, келесідей тор көрсеткіштері алынды: LaMg_{0,5}FeCrMnO_{6,5} – $a=20,160\pm 0,034\text{Å}$, $V^0=8193,54\pm 0,10\text{Å}^3$, $Z=8$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1024,19\pm 0,01\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,15$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,12\pm 0,06\text{ г/см}^3$; LaCa_{0,5}FeCrMnO_{6,5} – $a=20,143\pm 0,036\text{ Å}$, $Z=8$, $V^0=8172,83\pm 0,11\text{ Å}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1021,60\pm 0,01\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,16$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,18\pm 0,02\text{ г/см}^3$; LaSr_{0,5}FeCrMnO_{6,5} – $a=20,103\pm 0,025\text{ Å}$, $Z=8$, $V^0=8124,24\pm 0,08\text{ Å}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1015,53\pm 0,01\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,38$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,37\pm 0,02\text{ г/см}^3$; LaBa_{0,5}FeCrMnO_{6,5} – $a=20,335\pm 0,038\text{ Å}$, $Z=8$, $V^0=8408,77\pm 0,11\text{ Å}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=1051,10\pm 0,01\text{ Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,60$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,66\pm 0,06\text{ г/см}^3$.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 79 – 86

ULTRASONIC TREATMENT OF COLLOIDAL SYSTEMS – A METHOD OF PRODUCING AND REGULATING THE PROPERTIES OF DISPERSED MIXTURES

Zh. Zh. Sabayev, A. M. Kaliyeva, B. Oserov, B. S. Sadykov, A. T. Zhalenova,
M. Nazhipkyzy, N. N. Mofa, T. V. Chernoglazova, Z. A. Mansurov

Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: Nina.Mofa@kaznu.kz

Key words: colloid system, gelatin, glycerin, silicon dioxide, ultrasonic processing, properties.

Abstract. In this paper it is discussed the obtaining colloidal systems on gelatin-glycerin basis of amorphous silicon dioxide as dispersion filler. Such systems are basic to the development of various pharmaceuticals and cosmetic purpose. There were conducted the measurements of pH, viscosity and conductivity of the obtained systems with different variations of ingredients in the colloidal composition. Also, it was considered a soft gel system containing 3% gelatin with a low viscosity and solid helium systems (up to 10% of gelatin, and more) at a constant content (50 %) of silicon dioxide. To change the morphology, structure and condition of the particles of silicon dioxide, and helium basis of the system it was used ultrasonic treatment (RCD). Selection of the most effective modes of the RCD provided the stabilization and regulation properties of fine-graded mixtures. It is shown that the change in viscosity, acidity and electrical conductivity, as one of the most sensitive indicators of structural changes of the system, when the ultrasound treatment is a consequence of dispersion and transfer of silica fractions in the helium condition. As a result there is the formation of nanostructured colloidal homogeneous system with a certain set of functional properties.

УДК 665.58:661.12

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ – СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ

Ж. Ж. Сабаев, А. М. Калиева, Т. Б. Осеров, Б. С. Садыков, А. Т. Жаленова,
М. Нажипкызы, Н. Н. Мофа, Т. В. Черноглазова, З. А. Мансуров

Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: коллоидные системы, желатин, глицерин, диоксид кремния, ультразвуковая обработка, свойства.

Аннотация. Рассматривается получение коллоидных систем на желатинно-глицериновой основе аморфным диоксидом кремния в качестве дисперсионного наполнителя. Такие системы относятся к базовым при разработках различных препаратов фармацевтического и косметического назначения. Проводились измерения показателя pH, вязкость и электропроводность полученных систем при вариации различных ингредиентов в составе коллоидной композиции. Рассмотрены мягкие гелиевые системы, содержащие до 3% желатина, с достаточно низкими показателями вязкости и твердые гелиевые системы (до 10% желатина и более) при постоянном содержании (50 %) диоксида кремния. Для изменения морфологии, структуры и состояния частиц диоксида кремния, а также состояния гелиевой основы системы использовалась ультразвуковая обработка (УЗО). Подбор наиболее эффективных режимов УЗО обеспечил стабилизацию состояния и

регулируемости свойств тонкодисперсных смесей. Показано, что изменение вязкости, кислотности и электропроводности, как одного из наиболее чувствительных показателей структурных изменений системы, при обработке ультразвуком является следствием диспергации и перевода кремнеземной фракции в гелиевое состояние, в результате имеет место формирование наноструктурированной коллоидной гомогенной системы с определенным набором функциональных свойств.

Введение. Коллоидные системы состоят из частичек коллоида (дисперсная фаза), и дисперсионной среды – окружающего их вещества. По величине частиц (степени дисперсности) распределенного вещества различают грубодисперсные системы (размер частиц более 100 нм) и тонкодисперсные (коллоидные, размер частиц от 1 до 100 нм) [1, 2]. Коллоидные системы широко применяются в различных отраслях промышленности в частности в медицине и косметических препаратах.

Все мази и крема состоят из коллоидной основы и лекарственных веществ, или активных ингредиентов равномерно в ней распределенных [3-5]. Приготовление любых лекарственных форм препаратов и косметических средств в виде кремов и мазей состоит из двух этапов: разработка и приготовление коллоидной основы и введение в смесь загустителя, наполнителя и биологически активных (лекарственных) веществ [6-8]. Важным этапом в разработке косметических и лекарственных кремов (и мазей) является подготовка коллоидной основы. В большинстве случаев она состоит из очищенной воды и какого-либо гель-образующего вещества. В качестве гель-образующей составляющей системы используются такие вещества как, желатин, гуммиарабик, агар-агар и различные виды эфира целлюлозы. Такие основы относятся к гидрофильным и характеризуются сильным взаимодействием с водой, смешиваясь или набухая в ней и широко применяются в косметике и медицине [9, 10].

Использование желатина в таких системах обусловлено тем, что он является гидролизованым (расщепленным) коллагеном. А коллаген, это белок, отвечающий за упругость и эластичность нашей кожи. Недостаток коллагена - одна из основных причин старения кожи, и, несмотря на то, что на рынке косметической продукции имеется немало коллагеновых средств, было доказано, что молекулы коллагена, содержащиеся в них, слишком велики, и не способны проникать в глубокие слои кожи. В случае с желатином – молекулы коллагена расщеплены, и имеют более высокую степень проникновения [11-14]. Поэтому присутствие желатина в любых косметических средствах очень полезно, особенно при наличии возрастных изменений кожи: образование морщин, вялость, дряблость, потеря эластичности и упругости кожи. Желатин также обладает смягчающим действием и легким отбеливающим эффектом. При производстве косметики также широко применяют спирты: этиловый, глицерин, бензиловый спирт, полиэтиленгликоль [9, 15].

Кроме вариации различных ингредиентов в составе коллоидной композиции, используют различные физические способы воздействия, в частности ультразвуковую обработку (УЗО), с воздействием которой изменяется структура и свойства обрабатываемой системы [16-19]. Подбор наиболее эффективных режимов УЗО безусловно связан с составом обрабатываемой композиции и требованиями к показателям качества синтезируемой продукции [20]. В настоящей работе при получении коллоидной основы использовали желатин-глицериновую смесь, а для регулирования свойств тонкодисперсной композиции использовалась ультразвуковая обработка.

Материалы и методы. В работе при подготовке коллоидной основы использовался желатин медицинский, а в качестве спиртовой добавки применялся глицерин- $C_3H_5(OH)_3$. Желатинно-глицериновые основы были получены классическим методом нагревания на водяной бане глицерина с желатином, предварительно разбухшим в воде. Для отработки состава системы и условий ее подготовки количество желатина варьировалось от 1 до 20 %, а соотношение желатиновой фракции с глицерином составляло 50% на 50%. Для полученных систем измерялись показатели pH, вязкость и электропроводность как альтернатива определению показателя изостатического потенциала (изменение активности системы). Определение pH – проводилось прибором pH-метр "pH-150МИ", который предназначен для измерения активности ионов водорода (pH), окислительно-восстановительных потенциалов (Eh) и температуры измеряемых растворов. Определение вязкости коллоидных систем проводилось на ротационном вискозиметре ЭАК-2М, предназначенном для оперативного контроля реологических показателей различных веществ. Для

определения электропроводности был выбран комбинированный (Солемер/Кондуктометр) TDS/EC метр НМ COM-80. Этот прибор представляет собой измеритель электропроводности (EC Диапазон), общего содержания растворенных солей (TDS Диапазон) и температуры жидкостей. Измерение электрической проводимости коллоидных растворов производится с помощью измерительной кюветы, снабженной двумя электродами. Для измерения в кювете были проведены калибровочные измерения и вычислен коэффициент пересчета равный 1,29.

В качестве дисперсионной составляющей использовался аморфный диоксид кремния чистотой 99,9 %, который измельчался до высокой степени дисперсности в спиртовом растворе. Затем он высушивался и водился в желатинно-глицериновую основу в виде порошка. Количество нанодисперсного наполнителя (диоксида кремния) варьировалось от 20 до 50 %. Механохимическую обработку (МХО) порошков проводили в шаровой лабораторной мельнице (активатор) МЛ-1р производитель ЗАО «ПАРИТЕТ» г. Екатеринбург, предназначенной для тонкого мокрого или сухого измельчения материалов: емкость барабана 12 литров, скорость вращения - 100 оборот/мин, мощность – до 0,55 кВт.

Дальнейшее регулирование состояния и формирование качественно необходимых структурно-реологических показателей свойств исследуемых систем проводилось с использованием УЗО при частоте колебаний 27 кГц и мощности 100 ватт. Измерения показателей проводилось после остывания обработанной ультразвуком системы до комнатной температуры. Время УЗО варьировалось от 2 до 10 минут. Как следует из предыдущих исследований [21, 22], МХО и УЗО в различных режимах обеспечивают изменение морфологии, структуры и состояния частиц диоксида кремния. Такие порошки могут эффективно использоваться в качестве наполнителя различных композиционных систем, что особенно важно при создании композитов на гелиевой основе фармацевтического и косметического назначения.

Результаты и обсуждение. В начале исследовались характеристики смеси гели, полученной на водяной бане при содержании от 1 до 3 % желатина, с последующим добавлением глицерина в количестве до 50%. Таким образом гелиевая основа представляла собой смесь желатина и глицерина. Гели, содержащие до 3 % желатина, имеют достаточно низкую вязкость (0,13-37,39 Па·с) и представляют собой легкоплавкие студни. Они имеют значения pH – (6,62-6,26) и электропроводности – (42-62 μ S). Такие основы применяются при изготовлении кремов. Последующая ультразвуковая обработка гелиевой системы с желатином, приводит к незначительному снижению pH системы, но существенному изменению ее электропроводности (49-130 μ S) и вязкости (0,08-0,53 Па·с). В целом полученные результаты показывают, что вариацией основных составляющих компонентов гелиевой системы и ультразвуковой обработкой можно направленно регулировать состояние и качественное изменение свойств получаемого материала.

На следующем этапе исследований были получены смеси коллоидной основы и наполнителя из высокодисперсного диоксида кремния, содержащего до 50 % частиц размером в пределах 10 мкм, остальные 50 % частиц распределены от 10 до 100 мкм. Вначале рассматривались мягкие гели с содержанием желатина 1 и 3 % при равном соотношении воды и глицерина, а затем твердые, содержащие желатина до 10 % и более. После добавления диоксида кремния в коллоидную основу изменяется pH, вязкость и электропроводность. С увеличением содержания диоксида кремния вязкость и водородный показатель (pH) системы повышается. Но поскольку диоксид кремния является диэлектриком, то присутствие его в гелиевой системе снижает ее электропроводность (таблица).

Затем полученная смесь подвергалась ультразвуковой обработке. Измерения показателей свойств проводились после остывания обработанной ультразвуком системы до комнатной температуры. Из представленных в таблице результатов следует, что после первой 2-х минутной УЗ-обработки происходит снижение вязкости системы с содержанием кремнезема до 20 %. При повышении содержания кремнезема до 50 % после УЗО наблюдается повышение вязкости системы. Повышение продолжительности обработки ультразвуком усиливает этот эффект. Особенно значительно повышается вязкость для системы на основе с 3 % желатина. При этом происходит снижение значений pH системы и электропроводности, что особенно существенно проявляется с увеличением количества желатина и при большом содержании кремнезема в смеси.

Значения показателей свойств системы на желатина-глицериновой основе с наполнителем диоксида кремния в зависимости от условий подготовки коллоидных смесей

Содержание ингредиентов, %		Виды обработки	Время УЗО, мин	Показатели свойств		
желатин	кремнезем			pH	μS	Вязкость, Па·с
1	20	ВБ*		5,51	42,2	0,11
1	50	ВБ		5,71	19,8	0,32
1	20	УЗО**	2	5,91	28,3	0,09
1	50	УЗО	2	5,86	35,5	0,19
1	50	УЗО	4	5,84	31,6	0,38
1	50	УЗО	6	5,81	28,1	0,51
1	50	УЗО	8	5,80	27,0	0,63
1	50	УЗО	10	5,73	29,3	0,70
3	20	ВБ		5,59	52,1	0,39
3	50	ВБ		5,68	58,7	1,08
3	20	УЗО	2	5,62	54,5	0,60
3	50	УЗО	2	5,57	35,0	1,23
3	50	УЗО	4	5,62	15,4	2,47
3	50	УЗО	6	5,53	13,8	4,63
3	50	УЗО	8	5,51	11,8	6,58
3	50	УЗО	10	4,86	11,2	9,31

*ВБ – водяная баня, **УЗО – ультразвуковая обработка.

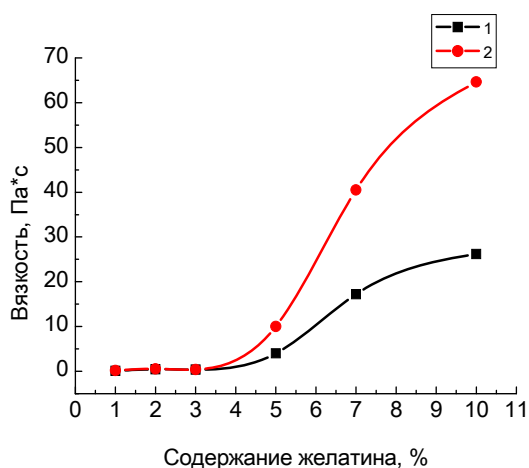
Таким образом, ультразвуковой обработкой смеси коллоидной основы и наполнителя из диоксида кремния при вариации составляющих ингредиентов можно регулировать свойства получаемых композиций. В результате УЗО системы, содержащей 50 % диоксида кремния, повышается ее вязкость и показатель кислотности. Полученные результаты являются следствием того, что высокодисперсные частички диоксида кремния в гелиевой матрице желатина под воздействием ультразвука разрушаются с образованием коллоидного диоксида кремния. В результате система фактически представляет собой симбиоз двух коллоидных образований, с равномерно распределенной высокодисперсной фазой из частичек кремнезема.

Выше были рассмотрены мягкие гелиевые системы с достаточно низкими показателями вязкости. Для получения твердых гелиевых систем на основе желатина, количество его было увеличено до 10 % при постоянном содержании (50 %) диоксида кремния. С увеличением количества желатина от 1 до 10 % вязкость возрастает от 1,2 до 27 Па·с, одновременно повышается электропроводность и pH системы (рисунок 1).

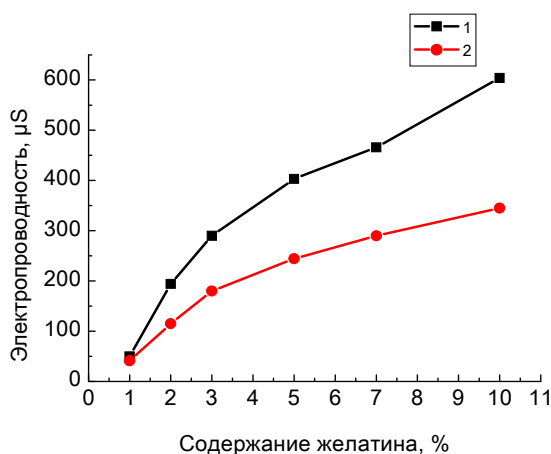
Ультразвуковая обработка полученных систем приводит к повышению вязкости и снижению электропроводности и pH образцов. В результате формируется композитное гелиевое образование из желатина и кремнезема, обеспечивающее стабилизацию структурных форм и показателей свойств рассматриваемой системы.

При многократной ультразвуковой обработке системы желатин-глицериновая основа+диоксид кремния повышение вязкости и снижения электропроводности усиливается. Причем чем больше концентрация желатина в системе, тем эффект в изменении свойств проявляется ярче (рисунок 2).

С увеличением количества желатина в системе, т.е. при повышении исходной вязкости системы, значительное влияние ультразвуковой обработки проявляется для систем, содержащих до 10 % желатина. При более высокой желатинизации системы эффект УЗО снижается и при содержании 20 % желатина уже практически не проявляется (рисунок 3).

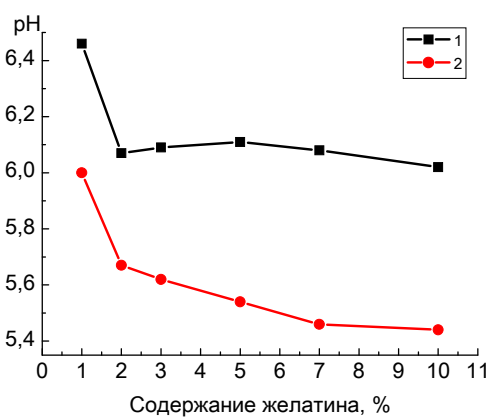


a

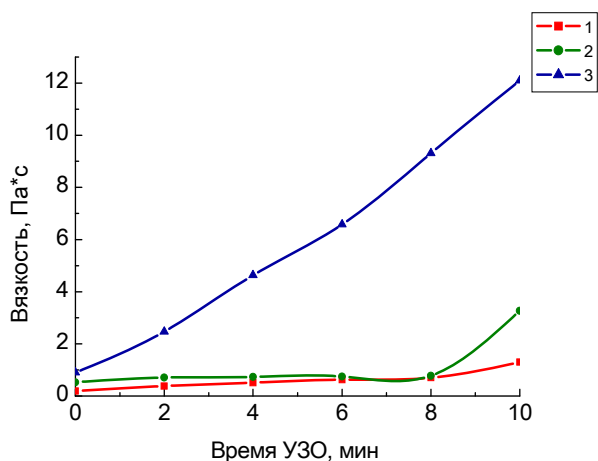


б

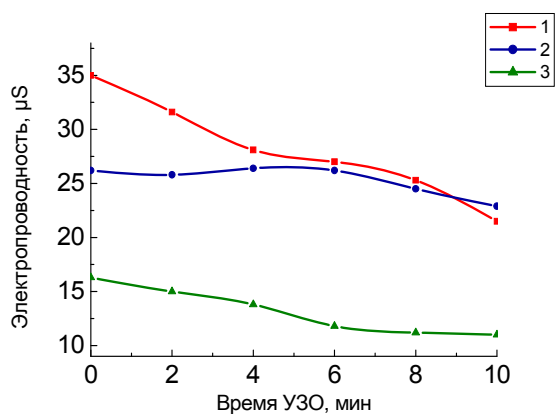
Рисунок 1 – Изменение вязкости, электропроводности и pH от содержания желатина в системе с 50 % диоксида кремния до (1) и после УЗО (2): *a* – вязкость; *б* – электропроводность; *в* – pH



в



a



б

Рисунок 2 – Изменение вязкости и электропроводности системы от времени воздействия УЗО при содержании в системе с 50 % диоксида кремния желатина 1(1), 2 (2) и 3% (3): *a* – вязкость; *б* – электропроводность

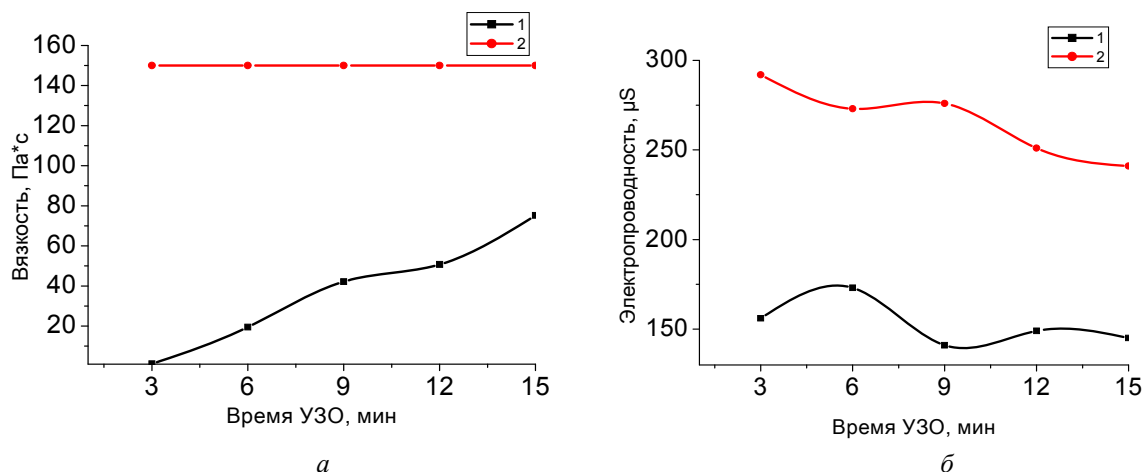


Рисунок 3 – Изменение вязкости и электропроводности системы от времени воздействия УЗО при содержании в системе с 50 % диоксида кремния желатина 10 (1) и 20 % (2): а – вязкость, б – электропроводность

Итак, как следует из представленных результатов, под действием УЗО коллоидной системы, состоящей из гелиевой фракции и высокодисперсного наполнителя из аморфного диоксида кремния, изменяется ее рН, причем с увеличением содержания желатина отмечается тенденция к снижению значений водородного показателя. Ультразвуковая обработка приводит также к снижению электропроводности гелиевой системы и к значительному повышению ее вязкости. Следовательно, УЗО является эффективным регулятором состояния и качества гелиевой системы. Необходимый уровень показателей свойств системы определяется вариацией желатиновой составляющей и количеством неорганического наполнителя из высокодисперсного диоксида кремния в сочетании с ультразвуковым воздействием на композиционную систему.

Заключение. Таким образом показано, что ультразвуковой обработкой коллоидной смеси различного состава, состоящей из органической гелиевой основы и высокодисперсного наполнителя, возможно обеспечить направленное изменение свойств коллоидных композиций и достижение заданных функциональных свойств системы. Повышение вязкости и кислотности коллоидных композиций, содержащих диоксид кремния, является следствием перехода диоксида кремния в гелиевую матрицу на основе желатина под воздействием ультразвука в коллоидное состояние и формирования двухфазной гелиевой системы на основе желатина и кремнезема. Обработка ультразвуком обеспечивает диспергацию и перевод кремнеземной фракции в гелиевое состояние, в результате - формирование наноструктурированной коллоидной гомогенной системы, что проявляется в повышении вязкости и стабилизации значений электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ельцов С.В., Водолазкая Н.А. Физическая и коллоидная химия. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2005. – 241с.
- [2] Дерягин Б. В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) // Успехи химии, Т. 48(4), 1979, С.675–721.
- [3] Марченко Л.Г. Технология мягких лекарственных форм: учебное пособие.– СПб.: СпецЛит., 2004. – 174 с.
- [4] Бабиян Л. К., Шрамм Н. И., Трухина В. И., Чиркова М. А., Рюмина Т. Е. Разработка технологии и исследование лечебно-косметических кремов с фитокомпонентами // Современные проблемы науки и образования, 2012. № 3.- С.1-6.
- [5] Семкина О. А., Джавахян М. А., Левчук Т. А., Гагулашвили Л. И., Охотникова В.Ф. Вспомогательные вещества, используемые в технологии мягких лекарственных форм (мазей, гелей, линиментов, кремов) (обзор) // Химико-фармацевтический журнал, 2005, Том 39, № 9. С.45-48
- [6] Нестерова К. С. Перспективы развития косметического рынка на основе применения нанотехнологий // Успехи в химии и химической технологии, 2008, Том 22, № 13 (93). – С.99-101
- [7] Tu W., Liu H., Liew K.Y. Preparation and Catalytic Properties of Amphiphilic Copolymer-Stabilized Platinum Metals Colloids // J. Colloid and Interface Sci. – 2000. –V.229. – P.453– 461.
- [8] Cherian A. K., Rana A. C., Jain S. K., Self-assembled carbohydrate-stabilized ceramic nanoparticles for the parenteral delivery of insulin // Drug Development and Industrial Pharmacy. – 2000. –№ 4(46). – P. 459–463.

- [9] Гаврилов А. С. Фармацевтическая технология. Изготовление лекарственных препаратов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 624 с.
- [10] Афанасьева Ю. Г., Сысоева Т. В., Кильдияров Ф. Х. Разработка состава мазей для применения в дерматологии и их исследование // Медицинский Вестник Башкортостана, 2012, №4, Том 7. – С.48-51
- [11] Ажгихин А.С. Технология лекарств. – 2е изд., перераб. и доп. – М.: Москва. 1980. – 440 с.
- [12] Бобылев Р.В., Грядунова Г.П., Иванова Л.А. Технология лекарственных форм. // Медицина, 1991, № 2. – С. 491-503
- [13] Ананьев В.Н. Нанотехнологическая матрица механизма действия и доставки лекарственных препаратов в виде желатиновых пленок // Современные наукоемкие технологии, 2011, № 5. – С. 53-57
- [14] Шикова Ю. В., Лиходед В. А., Елова Е. В., Епифанова А. В. Применение вспомогательных веществ в технологии мягких лекарственных средств // Здоровье - основа человеческого потенциала - проблемы и пути их решения, 2013, Т. 8, № 2. – С.655-656
- [15] Тараненко, М. Типы косметической продукции // Парфюмерия и косметика от А.до Я, 1998, № 2. – С.152-153
- [16] Агранат Б.А. Основы физики и техники ультразвука. – М.: Книга по требованию. 2012. – 352 с.
- [17] Кудишова Л.А., Мясников С.К. Приготовление и разрушение эмульсий физическими и комбинированными методами // Успехи в химии и химической технологии, 2010, Т XXIV, №2 (107). – С. 25-30
- [18] Yang X.G. Demulsification of Crude Oil Emulsion via Ultrasonic Chemical Method // Petroleum Science and Technology. – 2009. – V.27. – P.2010-2020.
- [19] Tan W. Study on Demulsification of Crude Oil Emulsions by Microwave Chemical Method // Separation Science and Technology. –2007. – V.42. – P. 1367-1377.
- [20] Басок Б.И. Оценка эффектов диспергирования включений в роторно-пульсационном аппарате дисково-цилиндрического типа // Промышленная теплотехника, 2006, Т. 28, № 6. – С. 37–43.
- [21] Mofa N.N., Shabanova T.A., Kalieva A.M. Sabayev Zh. Zh., Sadykov B.S., Mansurov Z.A. Mechanochemical treatment and production of nanocomposite mixtures based on silicon dioxide //Материалы IX Международной конференции «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». 20-23 мая, Усть-Каменогорск. – 2015.- С. 298-304.
- [22] Мофа Н.Н., Калиева А.М., Черноглазова Т.В., Шабанова Т.А., Сабаев Ж.Ж., Садыков Б.С., Осеров Т.Б., Васин К.А., Мансуров З.А. Способ получения и модифицирования высокодисперсного кремнезема для фармацевтических и косметических препаратов //Вестник КазНУ, 2015, №3.

REFERENCES

- [1] Eltsov S.V., Vodolazkaya N.A. Physical and colloid chemistry. Kharkiv: KhNUimeniV. N. Karazin, **2005**, 241 p. (In Russ.).
- [2] Deryagin B.V. Stability of colloidal systems (theoretical aspect) // Success of chemistry, V. 48 (4), 1979, p. 675-721. (in Russ.).
- [3] Marchenko L.G. Technology of soft medicinal forms: study guide . St. Petersburg: SpetsLit., **2004**, 174 p. (In Russ.).
- [4] Babiyan L.M., Shramm N.I., Chirkova M.A., Riymina T.E. *Development of technology and research of therapeutic and cosmetic creams with phytochemicals* // Modern problems of science and education, 2012. № 3.- p.1-6. (In Russ.).
- [5] Semkina L.A., Javakhyan M.A., Levchuk D.A., Gagulashvili L.I., Okhotnikov V.F. Other ingredients used in the technology of soft medicinal forms (ointments, gels, liniments, creams) (review) // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2005, Volume 39, № 9. p.45-48. (In Russ.).
- [6] Nesterova K.S. Prospects for the development of the cosmetic market through the application of nanotechnology // Advances in Chemistry and Chemical Technology, 2008, Volume 22, number 13 (93). - p.99-101. (In Russ.).
- [7] Tu W., Liu H., Liew K.Y. *J.Colloid and Interface Sci*, **2000**, 229, 453-461.(In Eng.).
- [8] Cherian A. K., Rana A. C., Jain S. K. *Drug Development and Industrial Pharmacy*,**2000**, 4, 459-463.(In Eng.).
- [9] Gavrilov A.C. Pharmaceutical Technology. Production Medicine. M.: GEOTAR Media, **2010**, 624 p. (In Russ.).
- [10] Afanasyeva Yu.G., Sysoeva T.V., Kildiyarov F.H. Development of ointments for use in dermatology and study // Medical Journal of Bashkortostan, 2012, №4, Volume 7. - p.48-51. (In Russ.).
- [11] Azhgikhin A.S. Technology of medicines. - 2nd ed., Rev. and add. - M.: Moscow. 1980. - 440 p. (In Russ.).
- [12] Bobylev R.V., Gryadunova G.P., Ivanova L.A. Technology of dosage forms. // Health, 1991, № 2. - p. 491-503. (In Russ.).
- [13] Ananiev V.N. Nanotechnology matrix mechanism of action and the delivery of drugs in the form of gelatin films // Modern high technologies, 2011, № 5. - p. 53-57.
- [14] Shikova Yu.V., Likhoded V.A., Elova E.V., Yepifanova A.V. Application auxiliaries in the technology of soft drugs // Health - the foundation of human potential - problems and solutions, 2013 T. 8, № 2. - p.655-656. (In Russ.).

- [15] Taranenko M. Types of cosmetic products // Perfumes and cosmetics from A.do I, 1998, № 2. - p.152-153. (In Russ.).
- [16] Agrat B.A. Basics of physics and technology of ultrasound. - M.: Book on demand. 2012. - 352 p. (In Russ.).
- [17] Kudishova L.A., Myasnikov S.K. Preparation of emulsions and the destruction of physical and combined methods // Advances in Chemistry and Chemical Technology, 2010 T XXIV, №2 (107). - P. 25-30. (In Russ.).
- [18] Yang X.G. *Petroleum Science and Technology*, 2009, 27, 2010-2020. (In Eng.).
- [19] Tan W. *Separation Science and Technology*, 2007, 42, 1367-1377. (In Eng.).
- [20] Basok B.I. Assessment of the effects of dispersing the inclusions in rotary pulsation apparatus of disk-type cylindrical // Industrial Heat Engineering, 2006 TA 28, № 6. - p. 37-43. (In Russ.).
- [21] Mofa N.N., Shabanova T.A., Kalieva A.M. Sabayev Zh. Zh., Sadykov B.S., Mansurov Z.A. Materials of IX International conference «Efficient use of resources and the environment – key issues for the development of mining-metallurgical complex» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nanomaterials». 20-23 may, Ust-Kamenogorsk, 2015, 298-304.
- [22] Mofa N.N., Kalieva A.M., Chernoglazova T.B., Shabanova T.A., Sabayev Zh.Zh., Sadykov B.S., Oserov T.B., Vasin K.A., Mansurov Z.A. A process for preparing and modifying the fumed silica for pharmaceutical and cosmetic preparations // Bulletin of KazNU, 2015, №3., 2015. (In Russ.).

КОЛЛОЙДТЫ ЖҮЙЕНІ УЛЬТРАДЫБЫСТЫ ӨНДЕУ – ЖОҒАРЫ ДИСПЕРСИЯЛЫ ҚАСИЕТТІ ҚОСПАНЫ АЛУ ЖӘНЕ РЕТТЕУ

**Ж. Ж. Сабаев, А. М. Калиева, Т. Б. Осеров, Б. С. Садыков, А. Т. Жаленова,
М. Нажибкизы, Н. Н. Мофа, Т. В. Черноглазова, З. А. Мансуров**

Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: коллойдты жүйе, желатин, глицерин, кремний диоксиді, ультрадыбысты өңдеу, қасиет.

Аннотация. Ұсынылып отырған мақалада құрамында дисперсті толықтырғыш ретінде аморфты кремний диоксиді бар желатин-глицерин негізіндегі коллойдты жүйені алу қарастырылған. Мұндай жүйелер әр түрлі дәрі-дәрмектерді фармацевтикалық және косметикалық мақсатта өңдеу үшін негіз болып табылады. Коллойдты композиция құрамындағы түрлі ингредиенттердің мөлшерін өзгерту арқылы алынған жүйеге рН, тұтқырлығы және электрөткізгіштігі сияқты өлшеулер жүргізілді. Құрамында тұрақты (50%) кремний және 3% дейін желатиннің тұтқырлығы төмен және қатты гель жүйесінен (10% желатин немесе одан да көп) құралған жұмсақ гелді жүйелер қарастырылған. Кремний диоксидінің бөлшектерінің құрылымын, морфологиясын және гелді негіздегі жүйенің жағдайын өзгерту үшін ультрадыбысты өңдеу қолданылды (УДӨ). УДӨ тиімді режимін таңдау арқылы жоғары дисперсті қасиетті қоспаның жағдайын реттеді және тұрақтандырды. Ультрадыбысты өңдеуден кейін ұнтақталған және кремнезем фракциясынан гелді күйге ауысқан, жүйенің құрылымдық өзгерісінің сезімтал көрсеткішінің бірі ретінде электрөткізгіштіктің, тұтқырлықтың және қышқылдықтың өзгеруі көрсетілген. Нәтижесінде, функционалды қасиеттердің белгілі бір жиынтығында нанокұрылымды коллойдты гомогенді жүйенің қалыптасуынды орын алады.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 87 – 91

**PERSPECTIVES OF USE OF DRILLING FOR OIL
AND OIL-PROCESSING PLANT'S WASTE-SULFUR
IN PRODUCTION OF TECHNICAL RESIN****G. Z. Turebekova¹, A. S. Naukenova¹, Z. I. Bagova¹, P. M. Zharylkasyn¹,
S. A. Sakibayeva¹, A. A. Sadenova¹, Sh. K. Shapalov¹, M. S. Kurmanbayeva²**¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,²Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: g.ture@mail.ru

Keywords: Emergency situations, mudflows, reinforced compositional materials, mudflow constructions, and strength of constructions to bend.

Abstract. There are considered information about development optimal composition of compound materials with industrial waste using, differed with high strength on bend for mudflow-protective constructions material using on people protection of the high-mountain areas of the Republic of Kazakhstan at the emergency situations of natural character in the article.

For resolution of the problem of the work the following main tasks were solved: learning of variety of the mudflow constructions; learning mechanism of destroying of mudflow-protective constructions; development of technology of the compositional material with Portland cement, waste of electric-thermo phosphoric slag production, mineral wool and slate-pipe production application, calculation and determination of optimal compound of the raw mixture, which strength of mudflow constructions on bend improvement, length of exploitation period, mathematical method of experiment planning.

The experimental works with physical-chemical methods complex application: X-ray-phase, analytical, electron-microscopic with electron-solution microscope JSM 63-90 LV, JED-2300 "Analysis station" Japanese firm JOEL. It is established optimal compound and shown calculation meanings for compositional material with the aim of strengthened mudflow-protective constructions manufacturing.

УДК 661.2

**ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ СЕРЫ –
ОТХОДА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗИНАХ****Г. З. Туребекова¹, А. С. Наукенова¹, З. Багова¹, П. М. Жарылкасын¹,
С. А. Сакибаева¹, А. А. Саденова¹, Ш. К. Шапалов¹, М. С. Курманбаева²**¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: сера, полимерная сера, тенгизская сера, сернистые соединения, химические соединения, серная пыль, сульфид серы, каучук, резиновые изделия, вулканизаты, вулканизирующий агент.

Аннотация. В статье рассматриваются сведения о разработке оптимального состава композиционных материалов с использованием отходов промышленности, отличающийся высокой прочностью на изгиб, для изготовления конструкций селезащитных сооружений по защите населения высокогорных районов Республики Казахстан при чрезвычайных ситуациях природного характера.

Для решения поставленной цели работы решались следующие задачи: изучение разновидностей селезащитных сооружений; изучение механизма разрушения селезащитных сооружений; разработка технологий композиционного материалов с использованием портландцемента, отходов производства электротермофос-

фора, минеральной ваты и шиферно-трубного производства; расчет и определение оптимального состава сырьевой смеси композиционных материалов, повышающих прочность селезащитных сооружений на изгиб, длительность эксплуатационного срока, методом математического планирование экспериментов.

Проведение экспериментальных работ с применением комплекса физико-химических методов: рентгенофазного, аналитического, электронно-микроскопического с помощью электронно-растрового микроскопа JSM 63-90 LV, JED-2300 "Analysis station" японской фирмы JOEL. Установлен оптимальный состав и представлены расчетные значения для композиционных материалов с целью изготовления прочных на изгиб селезащитных сооружений.

Введение. Особенности Тенгизского месторождения: высокое внутрипластовое давление и высокая концентрация сероводорода требуют решения сложнейших технических и технологических задач. Особенно решения экологических проблем утилизации серы.

Высокий уровень содержания меркаптана в тенгизской сырой нефти является наиболее серьезной проблемой, хотя сера является одной из постоянных частей нефти и содержится главным образом в виде органических сернистых соединений, а содержание общей серы относительно не высокое от 0,51 до 0,8 мас. %. В процессе очистки сырой нефти от сероводорода ТШО производит элементарную серу, которая является в Тенгизе результатам переработки «кислых» нефти и газа, обозначающих содержание в них сероводорода. Из года в год растут искусственные «горы» серных массивов, около 69 кг серы на 1 тонну добытой нефти. Гигантские объемы отходов нефтедобычи - серы (сегодня в «серных картах» хранится более 8 млн. тонн продукта) вызывает серьезную озабоченность экологов и местного населения, так как при местных климатических условиях сера может перейти во многие серные соединения [20]. При комнатной температуре сера слабо окисляется, но под сильным воздействием ультрафиолетовых лучей на Тенгизе процесс окисления идет достаточно активно, вероятно с образованием кроме серной кислоты различных оксидов серы. Тем более что массивы серы расположены в санитарно-защитной зоне Тенгизского газоперерабатывающего завода, загазованной зоне, находящихся под влиянием отходящих факельных газов, содержащих углерод, водород различные металлы и многое другое. Их действие усиливается, когда ветры направлены в сторону участка хранения серы [3]. Для окисления серы, особенно в летнее время созданы «идеальные условия»: открытая поверхность массива серы, свободный доступ кислорода, наличие природного катализатора – сильных ультрафиолетовых лучей. На контакте атмосфера – сера могут возникнуть микрзоны выветривания различной интенсивности по всей поверхности массивов серы, и при постоянном сильном ветре частицы серы могут разноситься по воздушному бассейну на значительные расстояния. При этом они могут оседать на поверхность земли, воды или вступать в реакции с другими химическими соединениями, переходя при это в новые вредные вещества [19]. Поэтому главными проблемами, возникающих при добыче нефти на Тенгизе является опасность загрязнения почвы и грунтовых вод, распространение серной пыли, а также поступление сульфида серы в атмосферу. В этой связи правительство Казахстана поставило перед ТШО задачу ликвидировать накопившиеся запасы. Очевидно, что по мере увеличения добычи нефти (по прогнозам добыча нефти возрастет с 12 до 20 млн т в год) проблема утилизации серы будет все более острой [1, 2].

В практике мировой нефтяной и газовой промышленности используют в основном три способа получения твердой серы: чешуйчатая, гранулированная и комовая. На Тенгизе сера выделяется в жидком виде. Поиск применения серы ведется во многих странах мира и одним из перспективным направлением признано использование ее при производстве резин [18]. Много элементарной серы потребляет резиновая промышленность - для вулканизации каучуков. Сера, входящая в вулканизирующую группу, обеспечивает вулканизацию, т.е. превращение пластичной и вязкоупругой резиновой смеси в высокоэластичную резину в результате образования единой пространственной сетки с атомами серы, соединяющей химическими связями отдельные макромолекулы каучука [4].

Сера является основным агентом вулканизации для большинства резиновых изделий, в том числе шин. К ее качеству и химическому составу предъявляются особые требования, к которым в первую очередь относятся высокая степень чистоты продукта (минимальное содержание вредных примесей – металлов переменной валентности) и высокая степень дисперсности. Эти характеристики определяют вулканизационную активность серы, ее диспергируемость в каучуке, технологические и технические свойства резиновых смесей и резин [5].

Постоянно возрастающие требования к качеству шин обуславливают необходимость создания эффективных компонентов резиновых смесей. Особенно большое внимание уделяется разработке

вулканизирующих агентов. Еще в начале 80-х годов прошлого столетия появилась полимерная сера, которая быстро стала применяться на предприятиях, выпускающих шины и резино-технические изделия [6, 7].

Методы исследования. Нами проведены исследования и в данной работе представлены результаты экспериментов по возможности применения полимерной серы, полученной из отходов нефтепереработки. Полимерная сера позволяет снизить количество серы в рецептуре не снижая при этом скорость вулканизации, что приводит, в конечном счете к повышению качества резин. Применение полимерной серы позволяет также возможность регулировать эластические свойства получаемых резин. Предварительно тенгизскую серу, содержащую много примесей, очищали и переводили в полимерное состояние. Полимерную серу получали из расплава при резком охлаждении расплавленной серы в закалочной среде. Полимерная сера получается в виде дисперсного порошка светло-желтого цвета [11].

В резиновые смеси сера полимерная вводилась для частичной или полной замены технической серы.

Технологический регламент № 12 «Л»-2004 г. производства легковых шин, ТОО «Интерконшина»; г. Шымкент, 2005 г.

Технологический регламент № 12 «Г»-2004 г. производства грузовых шин, ТОО «Интерконшина»; г. Шымкент, 2005 г.

Рецепты протекторных резиновых смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецепты резиновых смесей

Наименование	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Наименование	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука
СКИ-3	50	Ацетонанил Р	1,0
СКД	50	Октофор NN	2,0
Сера техническая	1,8	Смолы углеводородные	4,0
Сера полимерная	0-1,5	Воск ЗВИ	1,0
Сульфенамид М	1,5	Масло ПН-6Ш	4,0
Фталевый ангидрид	0,3	Диафен ФП	1,5
Белила цинковые	3,0	Технический углерод П 245	55,0
Стеариновая кислота	2,0		

Полимерную серу вводили на лабораторных вальцах в конце смешения, на второй стадии, в целях предотвращения преждевременной вулканизации. Проведенные опыты показали, что технология смешения, переработка резиновых смесей и вулканизация практически не отличается от стандартного режима, указанного в технологическом регламенте. Вулканизацию образцов проводили при температуре 155⁰С в течение 15 минут. Испытание образцов на старение проводили в автоклаве при температуре 393⁰К в среде насыщенного водяного пара при давлении 0,2 МПа в течение 40 часов, а также в аналогичных условиях при постоянном орошении 5%-ным водным раствором NaCl в течение 8 часов [12].

Результаты исследований

Таблица 2 – Физико-механические свойства протекторных резин

Показатели	Содержание полимерной серы масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
	эталон	0,5	1,0	1,3	1,5
Напряжение при удлинении 300%, МПа	8,5	8,9	8,7	8,6	8,5
Условная прочность при растяжении, МПа	20,0	19,9	20,7	20,8	21,2
Относительное удлинение при разрыве, %	650	650	643	644	645
Сопrotивление раздиру, кН/м	70	72	68	68	75
Сопrotивление многократному растяжению при удлинении 200%, тыс. цикл	4,2	3,05	5,5	5,6	4,8
Истираемость, кДж/м ³	45	48	45,7	45,9	44,5
Твердость по Шору А, усл. ед.	52	53	53	53	55

Обсуждение результатов

По результатам исследований показанных в таблице 2 наиболее оптимальная дозировка полимерной серы при которой достигается максимум основных физико механических свойств протекторных резин составляет 1,3 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука. [15, 16] При этом в эталонном рецепте дозировка технической серы составляет 1,8 масс.ч. на 100 масс. Ч. Каучука, что на 0,5 больше чем при применении полимерной серы. Это, по видимому, объясняется тем что благодаря своей активности полимерная сера полностью вступает в реакцию вулканизации, образуя при этом довольно таки прочные серные мостики, благодаря которым происходит частичное повышение прочностных свойств вулканизатов при меньшей дозировке [13, 14].

Выводы. Таким образом, применение полимерной серы, полученной из отходов нефтепереработки позволяет улучшить физико-механические свойства шинных резин, решая при этом и экологическую проблему утилизации отходов нефтяной промышленности [17].

Источник финансирования исследований. *Источник финансирования исследования тенгизской серы, очистение и получение полимерной серы проводилось в научно-исследовательской лаборатории ИРЛИП ЮКГУ им. М. Ауезова. Источник финансирования исследования - ЮКГУ им. М. Ауезова.*

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Надиров Н.К. Тенгиз – море нефти – море проблем. Алматы: Гылым, 2003
- [2] Надиров Н.К., Зайкина Р.Ф., Зайкин Ю.А. и др. Современные методы сероочистки казахстанских нефтей // Проблемы нефтегазового комплекса: Материалы международной научно-технической конференции. Атырау, 5-6 декабря 2001г. Т.2, 456с.
- [3] Туребекова Г.З., Пусурманова Г.Ж., Сакибаева С.А., Оразымбетова А.О. Перспективы использования отхода нефтедобычи и нефтепереработки – серы в производстве технических резин// Инновация – 2015: Материалы международной научно-технической конференции. Ташкент, 23-24 октября 2015 г., С. 51-53
- [4] Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1998. – 509 с.
- [5] Калверт С., Трешоу М. и др. Защита атмосферы от промышленных загрязнений // Под ред Калверта С. – М.: Химия, 1988. – Т.1, Т.2. – 1470 с.
- [6] Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая химическая технология резин. – М.: Химия, 1978. – 527 с.
- [7] Горелик Р.А. и др. Минеральные наполнители резиновых смесей. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. -56 с.
- [8] Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. В 2-х т. Алматы: Гылым, 1996
- [9] Ормистон Р.М., Кербер Дж.Л., Мазгаров А.М. Демеркаптаназия сырой нефти Тенгизского месторождения// Нефть и газ Казахстана.1997, № 2 С.71-83
- [10] Драйден Р.Л. Хранение комовой серы и охрана окружающей среды// Нефть и газ Казахстана. 1997, № 2. С.126-133
- [11] Сера – отходы производства или ценное ископаемое?//Cashian.202.С. 80-82
- [12] Кенжегалиев А. Экологическое состояние Тенгизского месторождения пути его оздоровления// Нефть и газ Казахстана. 1997, № 2. С.119-122
- [13] Нефтяная энциклопедия Казахстана. В 2-х т. Астана-Лондон, 1999
- [14] Б. В. Некрасов. Основы общей химии. – 3-е изд., исправленное и доп. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 656 с.
- [15] Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы. – М.: «Лесная промышленность», 1976. – С. 151.
- [16] Ключников Н. Г. Неорганический синтез. М., Просвещение, 1971, С. 267–269
- [17] Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия / Рецензент: проф. Я.А.Угай. – Москва: Высшая школа, 1981. – Т. 1. – 672 с.
- [18] Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: «Издательство иностранной литературы», 1961. – С. 695.
- [19] Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: «Химия», 1977, переработанное. – С. 382. – 720 с.
- [20] Химическая энциклопедия: в 5 т. / Редкол.: Зефилов Н. С. (гл. ред.). – Москва: Советская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – С. 319. – 639 с. – 20 000 экз. – ISBN 5–85270–039–8.

REFERENCES

- [1] Nadirov N. To. The Tengiz – sea of oil, sea of problems. Almaty: Gylym, 2003
- [2] Nadirov N. To., Zaykin R. F., Zaykin Yu. a. IDR. Modern methods of desulfurization of oils Kazakhstan// Problems of oil and gas complex: Materials of international scientific-technical conference. Atyrau, 5-6 December 2001. T.2, 456с.
- [3] G. Z. Turebekova, Pusurmanov G. J., Sakibaev S. A., Orazymbetova A. O. prospects for the use of waste oil production and refining – sulfur in the production of technical rubbers// Innovation – 2015: Materials of international scientific-technical conference. Tashkent, 23-24 October 2015, Pp. 51-53
- [4] Rodionov A. I., Klushin V. N., Torocheshnikov N. With. The technique of environmental protection. – М.: Chemistry, 1998. – 509 p.

- [5] Calverts., Treshow M., etc. protection of the atmosphere from industrial pollution // ed Calvert S. – M.: Chemistry, 1988. – Т. 1, Т. 2. – С. 1470
- [6] Koshelev FF, Kornev A. E., Bukanov, A. M. General chemical technology of rubber. – M.: Chemistry, 1978. – 527 S.
- [7] R. A. Gorelik and other Mineral fillers of rubber mixtures. – M.: Tsniiteneftchim, 1984. -56 C.
- [8] Nadirov N. To. Oil and gas of Kazakhstan. 2-НТ. Almaty: Gylym, 1996
- [9] Ormiston R. M., Kerber, J. L., Mazgarov A. M. Demercaptanization of crude oil Tenginskogo Deposit// Oil and gas of Kazakhstan.1997, No. 2 P. 71-83
- [10] Dryden, R. L., Storage of solid sulphur and the environment// Oil and gas of Kazakhstan. 1997, No. 2. P. 126-133
- [11] Sulfur – production waste or valuable fossil?//Cashian.202.With. 80-82
- [12] kenzhegaliev A. Ecological condition of Tengiz mestorozhdenii ways of its improvement// Oil and gas of Kazakhstan. 1997, No. 2. Pp. 119-122
- [13] Petroleum encyclopedia of Kazakhstan. 2 Т. Astana-London, 1999
- [14] B. V. Nekrasov. Fundamentals of General chemistry. – 3rd ed., fixed and extra – M.: Chemistry, 1973. – Vol. 1. – 656 p.
- [15] Nepenin N. N. Technology of cellulose. The production of sulphite pulp. M: "Forest industry", 1976. – S. 151.
- [16] Klyuchnikov N. G. Neorganicheskie synthesis. Moscow, Prosveshchenie, 1971, Pp. 267-269
- [17] N. S. Akhmetov. General and inorganic chemistry / Rezedent: Professor J. A. Ugai. – Moscow: Higher school, 1981. – Vol. 1. – 672 p.
- [18] Remy, Course of inorganic chemistry. – M.: "Publishing house of foreign literature", 1961. – S. 695.
- [19] Glinka N. L. General chemistry. – M.: Chemistry, 1977, revised. – S. 382. – 720 p.
- [20] Chemical encyclopedia: in 5 volumes / editorial Board.:Zefirov N. S. (ed.) – Moscow: Soviet encyclopedia, 1995. – Т. 4. – С. 319. – 639 S. – 20 000 copies – ISBN 5-85270-039-8.

МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ӨНДЕУ ӨНЕРКӘСІБІНДЕ КҮКІРТТІ ТЕХНИКАЛЫҚ РЕЗИНАДА ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ КӘДЕГЕ ЖАРАТУ МҮМКІНДІГІ

Г. З. Туребекова¹, А. С. Наукенова¹, З. Багова¹, П. М. Жарылқасын¹,
С. А. Сакибаева¹, А. А. Саденова¹, Ш. К. Шапалов¹, М. С. Курманбаева²

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,
²эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: күкірт, полимерлі күкірт, теңіз күкірті, күкіртті қосылыстар, химиялық қосылыстар, күкірт шаңы, сульфид күкірті, каучук, резеңке бұйымдар, вулканизаттар, вулканизация агенті.

Аннотация. Осы жұмыста мұнай өндеу қалдықтарының - күкірттің - вулкандық жүйе үшін техникалық резеңке өндірісінде игеру мүмкіншілігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Мұнайлы Солтүстік - Каспий аймағында, Қазақстан шетел компанияларымен бірге бірнеше перспективалық және ауқымды жобаларды жүзеге асырады. Тенгиз және аталмыш аймақтың басқа кен орындарының шикі мұнайы жоғары күкіртті болып табылады, яғни осындағы мұнайдың маңызды өзгешелігі ілеспе газда күкіртті сутектің зор мөлшері бар болып табылады. Шикі мұнайды тауар калпына келтіру үшін, ол тазаланады және нәтижеде элементарлық күкірт пайда болады. Мұнайды шығарудың артуымен күкірттің жинақталуы да өседі. Қазақстандық мұнайдан шығатын элементарлық күкірт-химиялық өнеркәсіптің индустриялық кәсіпорындары үшін құнды шикізат болып табылады. Алайда шынайы ақиқатқа сүйенер болсақ осы химиялық заттың негізгі көлемі әлі мұнай шығару нысандарының жанында тапталып тасталады. Тенгизде күкірт көлемді қатты блоктар түрінде әдейі жабдықталған алаңшықтарда, басқаша айтқанда - "күкірттің карталары", сақталады. Күкірттің шығырларда сақталуы - Канада, Мексика, Нидерландия, Польша және АҚШ сияқты елдерде қолданылатын бірден-бір әдіс.

Күкірт, техникалық резеңке бұйымының көпшілігі үшін вулканизацияның негізгі агенті болып табылады. Оның сапасы мен химиялық құрамына айрықша талап көрсетіледі, оның ішінде ең маңыздысы шикізаттың адалдығының (зарарлы қоспаның, айнымалы валенттіктің, металдардың ең төмен мөлшері) және дисперсиялық биік дәрежесі жатады. Осы мінездемелер күкірттің вулканизациялық белсенділігін, оның каучукта дисперсиялануы, резеңке қоспаның және резеңкелердің технологиялық және техникалық қасиеттерін анықтайды. Полимерлік күкірт рецептурадағы вулканизацияның жылдамдығын төмендетпей күкірттің санын төмендетуге мүмкіндік береді, ақыр соңында резеңке сапасының көтерілуіне алып келеді. Полимерлік күкірттің қолданысы, өндіріліп алынатын резеңкелердің икемділік қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді.

Мұнай қалдықтарынан шығатын күкірттің қолданысы, мұнай өнеркәсібінің қалдықтарын кәдеге жарату экологиялық мәселесін шешеді және дөңгелек резеңкелерінің физикалық-механикалық қасиеттерін жақсартады.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 92 – 96

TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF GASES PURIFICATION FRON SUPHUR ANHYDRIDE

G. U. Bekturyeva¹, Zh. S. Bekbayeva², M. I. Satayev¹, Sh. K. Shapalov¹

¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,

²Regional of Social Innovative University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: gulzhan,bektureeva@mail.ru

Keywords: gidroliz, kontsentratsiya, adsorbent, regeneratsiya.

Abstract. Active coal and other carbonic adsorbents are catalyzers of transmission of absorbed sulphur anhydride in sulphur anhydride. At the presence of water sulphur anhydride forms sulphur acid. Sulphur acid in excess of ware is diluted. The concentration of forming sulphur acid depends on conditions of process carrying out and humidity of purified gas. At 373K and water vapours concentration in air is 10% , concentration of sulphur acid in adsorbed phase achives 70%.

Oil products which are in reservoirs with sewage are undergone to different changing step by step are downed to bottom of reservoir . Bacterial oxidation of oil products on the bottom occurs equally in 10 times slowly than on surface.

ӘОЖ 66.074:534.121.2

КҮКІРТТІ АНГИДРИТТЕН ГАЗДАРДЫ ТАЗАРТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ

Г. У. Бектүреева¹, Ж. С. Бекбаева², М. И. Сатаев¹, Ш. К. Шапалов¹

¹М. Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Аймақтық әлеуметтік-инновациялық университеті, Шымкент, Қазақстан

Тірек сөздер: гидролиз, концентрация, адсорбент, регенерация.

Аннотация. Белсенді көмір және де басқа көміртекті адсорбенттер жұтылған күкіртті ангидридті күкірт ангидридіне айналдыратын катализаторлар болып саналады. Күкірт ангидридi сумен қосылып, өз кезегінде күкірт қышқылын түзеді. Күкірт қышқылы артық сумен сұйылады. Түзілген күкірт қышқылының концентрациясы процестің жүргізілу жағдайына байланысты болады және тазартылатын газдың ылғалдылығына байланысты болады. 373 К кезінде және ауадағы су буының концентрациясы 10% болғанда күкірт қышқылының концентрациясы сорылу фазасында 70%-ға жетеді [1]. Бастапқы газдағы күкіртті ангидридтің концентрациясына тәуелді болмай-ақ, сорылған белсенді көмірмен фазада 50% шамасында осы компонент болады, басқа бөліктері оның тотығуы мен гидролизіне кетеді. Бұл қатынас тек қана ортаның ылғалдылығы мен температурасына байланысты өзгереді.

Кіріспе. Қазақстан Республикасының талабы өнеркәсіп қуатын арттыру, сонымен бірге қоршаған ортаның тазалығын сақтау мәселесі қоршаған ортаны қорғау саласындағы кешендік міндеттерді алға тартады, мұнай және химиялық өнеркәсіптердегі аппараттарды және процестерді жетілдіру, бұл жағдай, өз кезегінде жаңадан тазарту аппараттарын жасап ендіруді, олардың есептеу әдістерін және тазарту процестерін моделдеуді талап етеді. Сондықтан, тиімді қалдықсыз, әсері жоғары адсорбциялық және ағынды суларды және газды қоспаларды мембраналық жолмен тазарту тәсілін ендіру, әсіресе, экологиясы нашар аудандарға өзекті мәселе болады. Қазіргі

замандағы өндіріс (технологиялық қондырғылар, ғимараттар, кешендер) қатаң түрде техникалық, технологиялық және экологиялық талаптарға сәйкес болуы керек.

Қоршаған ортаны өндірістік кәсіпорандардың улы қоқыстармен ластанудың қорғау және жергілікті өндіріс қалдықтарын кешенді түрде пайдаға асыру – қазіргі замандағы химиялық технологияның және халық-шаруашылығының өзекті мәселесі және маңызды экологиялық міндеті болып табылады.

Сорылу әдістері, заттарды тазарту және бөлу, әсерлі және рентабельді адсорбенттерді талап етеді. Өнеркәсіптің кейбір салаларында пайдаланылып жүрген лай ұнтақтары, белсендірілген көмірлер, силикогелдер, иониттер және коагулянттар Ресейден, Өзбекстаннан, Украинадан және басқа да елдерден әкелінеді, олардың бағасы қымбат, жеткіліксіз, рН мөлшерін және судың тұздылық құрамын өзгертеді, термохимиялық тұрақсыз, ағынды сулар мен газды қоспаларды тазарту үшін тиімсіз, бояуға, тағамдық өндіріске пайдаланылады, бұл жағдай, оларды суды тазарту процесінде қолдануға бөгет болады.

Фармокопейлік тағамдық май алынатын май комбинаттарында және жеміс консервілерін өндіретін зауыттарда жеміс сүйегінің қабығы тоннанып қалдық ретінде тасталады. Орталық Азия аумақтарында оларды бірге таратсақ арзан әрі адсорбциялық және физикалық химиялық қасиеттері жақсы болатын осы сүйек қабықтарынан табиғи ағынды суларды және газ қалдықтарын тазартатын адсорбент алуға болар еді.

Жергілікті өндіріс орындарынан шығарылатын сүйек қалдықтарының негізінде өзгертіп белсендірілген көмір алу технологиясын жасау мәселесін шешу үшін олардың физикалық және химиялық қасиеттерін алдын-ала зерттейді және адсорбциялық қасиетін белсенді етеді, ол өнеркәсіптің өзіне сәйкес саласындағы жұмыстың техникалық-экономикалық көрсеткіштерін жақсартуды қамтамасыз етуі тиіс, қоршаған ортаның ластануын төмендетеді, яғни, үлкен экономикалық, әлеуметтік және экологиялық маңызды болады.

Сұйықтарды және газдарды мембранамен бөлу процесі қазіргі уақытта технологиялық өнеркәсіптік процестердің құрамындағы негізгі орынды алып отыр, мембраналық ғылым мен технологияның толығымен зерттеліп өндірілуін жақын уақыттарда жүзеге асырылады [4-7]. Кейбір салаларда мембраналық технологияға бәсекелестер болмайды. Кейінгі жылдары мембраналық технологияның маңыздылығы шұғыл түрде өсті, ол өнеркәсіпті және экологияны біріктіруге қабілетті технология ретінде таныла бастады.

Мембраналық аппараттар және оның технологиясы тазарту, сұйық және газды қоспаларды молекулалық және молекула үстінен бөліп алу деңгейіндегі процестерді жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, бір мезгілде бағалы өнімдерді пайдаға асырады. Реагенттері болмайтын, фазалық жағдайлары және еріткіштерді пайдаланбайтын энергияны аз жұмсайтын, экологиялық таза, технологиялық құрылымы қарапайым және төменгі температурада өтетін бұл мембраналық процестер жоғарғы бәсекеге қабілетті болады және адамзат қызметінің барлық салаларында кеңінен пайдаланылады [8].

Қазақстан Республикасы қысқа уақыт аралығында, өнеркәсіптегі, сумен қамтамасыз ету сорылу және мембраналық технологияның негізінде өнімдерді өндіріп бірқатар экологиялық мәселелерді шешу мүмкіндігіне ие болады, және мембраналық технологиялардың нақты түрлерін жасап әлемдік базарға (рынок) шығады. Сорылудың және мембраналық технологиялардың жаңа мүмкіндіктерін іздестіру, өзекті қолданбалы мәселелерді шешу үшін, сонымен қатар, бұл процестердің технологиялық параметрлерін қоршаған ортаны қорғаумен үйлестіру, көптеген кешенді міндеттерді алға тартады, мысалы математикалық моделдерді жасау, алгоритмдер және олардың негізіндегі бағдарламаларды жасау, олар процестің алдын-ала есебін жасап таңдап алуға мүмкіндік береді, қолайлы параметрлерге шығуды жылдамдатады және жоба алдындағы жұмыс мерзімін қысқартады, процестің негізгі кезеңдерінің қолайлы параметрлерін және бүтіндей сызбасын жасауға аппараттар құрылымын мақсатты бағытқа ылайықтап жасауға мүмкіндік береді.

Зерттеу әдістері

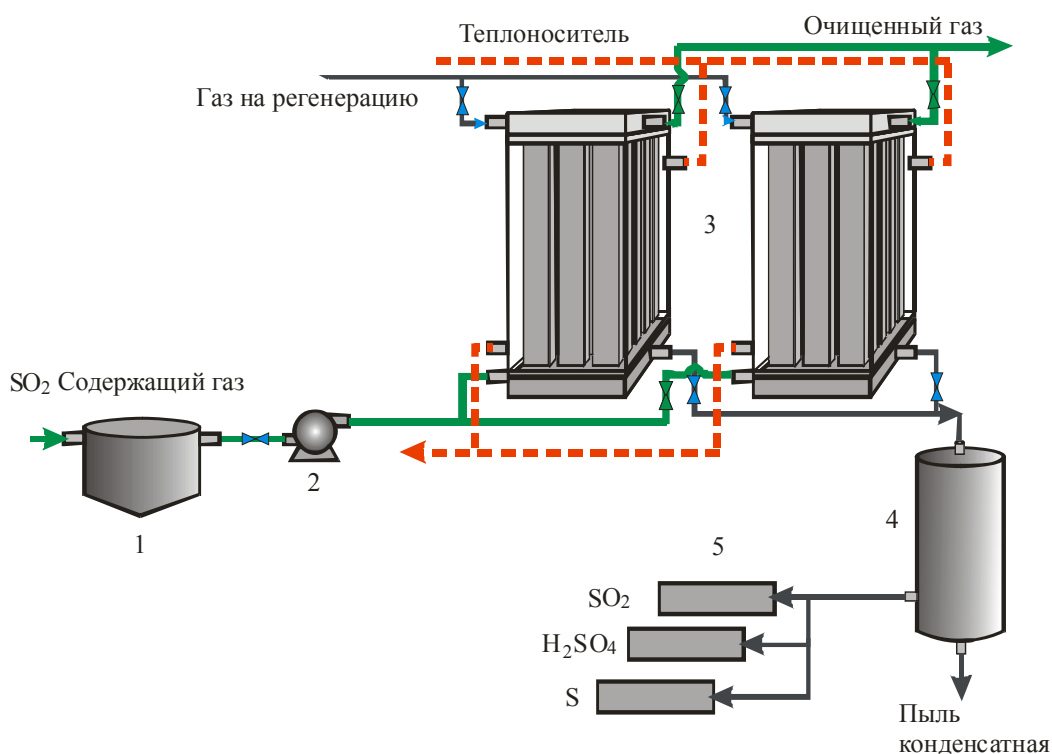
Сорылған белсендіріліген сүйек қабығының фазасы заттың үш категориясын құрайды: сорылған күкіртті ангидрид, ол сорылу температурасындағы газдың үрленуінен түзіледі, мысалы, 373К; сорылған қайтымсыз күкірт қышқылы 463К темепературада бөлінбейді, бірақ, сумен жуылса

алынады; көміртегімен берік байланысқан күкіртті қосылыстар, оларды сумен жуғанмен алынбайды, оларды сутегінің асқын тотығымен айырады. Сіңірілген күкіртті газдың қайтымды және қайтымсыз қатынастары сорылу температурасына байланысты болады. Жоғары температурада күкіртті ангидридтің күкірт қышқылына айналу жылдамдығы өседі, соның нәтижесінде, адсорбент молекуласының адсорбентпен арасындағы байланыс қайтымсыз болады.

Күкірт қышқылын айыру жылдамдығы, алынған белсенді көмірдің құрылымына байланысты болады. Көмірдегі тесіктердің мол болуы айыру кезеңін ұлғайтады және шайылатын су шығынын көбейтеді. Сондықтан біркелкі саңылаулы белсендірілген көмір алынды.

Белгілі әдістердің негізгі кемшілігі будың шығыны мол болады, аппараттың жұмыстық әсері төмен болады, адсорбент көлемі толық пайдаланылмайды, белсендірілген көмір қабатында сорылу фазасында біркелкі таратылмайды, көлемі үлкендігі, адсорбент регенерациясын жүргізу және аппаратты пайдалану қиындығы, газды күкіртті ангидридтен тазартудың дәрежесінің төмен болуы.

Оқулық көздерінен алынған анализдердің және біздер жүргізген зерттеулер нәтижесінде күкіртті ангидридтен газды тазартатын технологиялық сызба жасады (сурет) оған масса алмастырғыш аппарат-адсорбер ендірілген [2].

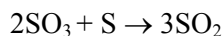
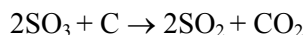


Газды күкіртті ангидридтен тазартудың технологиялық сызба-нұсқасы:

1 – шаңаулағыш; 2 – газүрлегіш; 3 – адсорбер; 4 – жылуалмастырғыш; 5 – тауарлық өнімдерге өңдейтін блок

Газды күкіртті-ангидридтен тазарту процесі адсорбенттің қозғалмайтын қабатында жүргізіледі. Бастапқы SO₂-сі бар газ шаң ұстағыш арқылы өтіп адсорберге беріледі 3. Адсорбент бағанасындағы гидравликалық кедергі газ үрлегіштің көмегімен жойылады 2. Газ штуцер арқылы адсорбердің төменгі қимасына беріледі 3, ол таратқыш құрылым арқылы өтіп сүзіледі, ол жерде сүйек қабығынан өтеді және адсорберден шығарылады. Газ адсорбердің төменгі қимасынан өткенде қосылу камерасындағы ағыстың тығыздығы теңеледі және біркелкі таратылады.

Белсендірілген көмір регенерациясы кезінде 673 К температурада, көмірге сіңірілген күкіртті қосылыстар күкіртті ангидридке айналады:

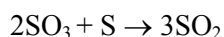
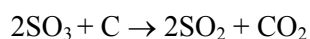


Осындай жағдаймен белсендірілген сүйек қабығындағы көміртегі және түзілген күкіртті ангидридті тотықсыздандырады. Қосалқы реакциялар, мысалы, күкіртті баланстардың түзілуі (H_2S , CS_2 , COS) бұл температурада өтпейді. Осы уақытта, түзілген күкіртті ангидрид адсорбциялық фазадан оңай бөлініп шығады. Оның булы-газды қоспаға енетін концентрациясы азоттан тұрады, көміртегінің қос тотығынан және су буларынан тұрады, ол 40-55%-ға жетеді.

Егер, газдың құрамында шайырлы заттар және көмірсутегілер болса, кейде жаман иісті немесе тіпті канцерогендік болса, олар да толығымен адсорбентке сорылады, ал адсорбция кезінде күкірт қышқылының әсерімен және жоғары температураның әсерімен коксқа айналады. Сондықтан тазартылған газдың құрамында да және рекуперленген күкіртті ангидридте де бұл секілді зиянды заттар болмайды.

Адсорбердегі желдеткіштерде процесті басқару жүйесінде, адсорбент транспортерінде, күкірт қышқылы және ылғал бос күйінде бөлінбейді және тат басу қауіпі болмайды. Сондықтан, бұл желілер нелегирленген болаттан жасалады. Тазарту және газды суыту тарабында күкіртті ангидрид болады, сонымен қатар, күкіртті ангидридті өңдейтін блоктардағы өнімдік тауарларға қышқылға төзімді материалдар қарастырылған: легирленген болат, керамика, қорғасын т.б.

Күкіртті ангидридпен және күкірт қышқылымен қаныққан белсендірілген көмір регенерациясын оны 673К-ға дейін қыздыру жолымен жүргізеді, газбен үрлеп жасайды.



Газдың бір бөлігі үздіксіз шығарылып отырылады және жылу алмастырғышта 4 салқында тылады; бұл жерде газдан шаң түседі, ол шығарылады және хлор және фторидің бар конденсат жүйеден шығарылады. Күкіртті ангидрид (50%-дық) азотпен және көміртегінің қос тотығымен қосылып блокқа 5 түседі, ол жерден өнімдік тауарларға өңделеді: жанатын күкіртті ангидридке күкірт қышқылына және элементарлық күкіртке бөлінеді. Қарапайым күкіртті Клаус әдісі бойынша күкіртті газды пайдалана отырып алады.

Күкіртті ангидридтен газдарды тазарту үшін оның технологиясына белсендіріліген сүйек қабығын пайдалану тазарту тиімділігін 99%-ға дейін жоғарылатады.

Зерттеу нәтижелері

Күкіртті ангидридтен газдарды өнеркәсіпте тазарту технологиясы ұсынылды және қорғасын өндірісіндегі күкіртті газдың рекуперациясы жасалды.

Болжамдау және экожүйенің нысандарын бағалап талдауға арналған көзбен шолатын интерпретация жасалды және ГИС-технология, бұлар төтенше экологиялық жағдайларды бағалауға мүмкіндік береді, антропогендік салмақтың сипатын көрсетеді, экологиялық жағдайдың даму болжамын жүзеге асырады. Адсорберлердің адсорбент қабатының жылжымалы және жылжымайтын құрылымдары жасалды, қозғалатын және қозғалмайтын элементтері бар мембраналық аппараттар жасалды, олар масса берілісінің жоғарғы қарқындылығын және үлкен өнімділікті қамтамасыз етеді. Жоғары өнімділікті, кіші көлемдегі және жұмысы тұрақты соққылы әсерлі диірмен құрылымы жасалды.

Қорытынды. Сандық тәжірибе жүргізілді және экологиялық жағдайларды болжамдау үшін тазартудың сорылу және мембраналық әдістері қолданылды, олар бағаланды олар сорылу, ультра-және микросүзілу көрсеткіштеріне болжамдық баға беруді қамтамасыз етеді. Түрлендірілген белсенді көмірдің күкіртті ангидридпен әсерлік қатынасының механизмі анықталды.

Күкіртті ангидридтен газдарды өнеркәсіпте тазарту технологиясы ұсынылды және қорғасын өндірісіндегі күкіртті газдың рекуперациясы жасалды.

Қоршаған ортаның мониторингі және экологиялық зерттеу анализі бойынша, адсорбциялық және мембраналық тазартуды моделдеу, солардың негізінде сулы және газды ағыстарды тазартуға арналған қондырғылар жасалды және суды, газды тазарту технологиясын жоғары техникалық деңгейде, қазіргі заманғы сынақ және тәжірибелік жабдықтарды, метрологиялық стандарттарды және қазіргі заманауи өлшеу құралдарын пайдалана отырып жүргізілді. Ерітінділерді мембраналық

концентрациялау және қоспаларды бөлу процестеріндегі жетістіктерді салыстырғанда, бұл ұсынылып отырған зерттеу жұмыстары белгілі тәсілдермен салыстырғанда ағынды суларды және газдарды тазарту тиімділігін 20-30%-ға жоғарылатуға мүмкіндік берді

Зерттеуді қаржыландыру көзі. Б-11-04-1 «Техногендік қалдықтар мен сапасыз шикізатты қайта өңдеу технологиясын жасау және өңірдің өндірістік, экологиялық қауіпсіздікті жақсарту» тақырыбындағы мемлекеттік бюджеттік ғылыми-зерттеу жұмыстары.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Надиров Н.К. Нефть и газ Казахстана. Алматы, Гылым, 1995, часть 1 и 2, 393 с.
- [2] Нурсултан М.У. О развитии нефтяной и нефтехимической промышленности Казахстана в 1970-1990 гг. / Известия НАН РК. Серия химическая. 2003. № 4.
- [3] Процессы и аппараты химической промышленности. Том 1. Основы теории, процессы химии / Под ред. Кутепова, М., 2000, 288 с.
- [4] Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы, М., Химия, 1986, 272 с.
- [5] Агеев Е.П. Мембранные процессы разделения // Крит. технол. Мембраны, 2001, № 9, С. 42–56.
- [6] Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии, Л., Химия, 1991, 239 с.
- [7] Меньшутина Н.В., Гусева Е.В., Лебедев Е.О., Шишулин В. Мультимедийный курс «Мембраны: применение и моделирование» // Крит. технол. Мембраны, 2001, № 10, С. 18–24.
- [8] Орлов Н.С. Ультра - и микрофльтрация, теоретические основы, М., 1990, 176 с.

REFERENCES

- [1] Nadirov N.K. Neft' i gaz Kazahstana. Almaty, Gylym, 1995, chast' 1 i 2, 393 s.
- [2] Nursultan M.U. O razvitii nefljanoy i neftehimicheskoy promyshlennosti Kazahstana v 1970-1990 gg. / Izvestija NAN PK. Serija himicheskaja. 2003. № 4.
- [3] Processy i apparaty himicheskoy promyshlennosti. Tom 1. Osnovy teorii, processy himii / Pod red. Kutepova, M., 2000, 288 s.
- [4] Dytnerskij Ju.I. Baromembrannye processy, M., Himija, 1986, 272 s.
- [5] Ageev E.P. Membrannye processy razdelenija // Krit. tehnol. Membrany, 2001, № 9, S. 42–56.
- [6] Cherkasov A.N., Pasechnik V.A. Membrany i sorbenty v biotekhnologii, L., Himija, 1991, 239 s.
- [7] Men'shutina N.V., Guseva E.V., Lebedev E.O., Shishulin V. Mul'timedijnyj kurs «Membrany: primeneniye i modelirovaniye» // Krit. tehnol. Membrany, 2001, № 10, S. 18–24.
- [8] Orlov N.S. Ul'tra - i mikrofil'tracija, teoreticheskie osnovy, M., 1990, 176 s.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

Г. У. Бектуреева¹, Ж. С. Бекбаева², М. И. Сатаев¹, Ш. К. Шапалов¹

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан

²Региональный социально-инновационный университете, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: гидролиз, концентрация, адсорбент, регенерация.

Аннотация. В статье рассматриваются активный уголь и другие углеродные адсорбенты которые являются катализаторами превращения поглощенного сернистого ангидрида в серный ангидрид. В присутствии воды серный ангидрид, в свою очередь, образует серную кислоту. Серная кислота в избытке воды разбавляется. Концентрация образовавшейся серной кислоты зависит от условий проведения процесса и влажности очищаемого газа. При 373К и концентрации паров воды в воздухе 10 % концентрация серной кислоты в адсорбированной фазе достигает 70 %. Вне зависимости от концентрации сернистого ангидрида в исходном газе, в адсорбированной активированным улем фазе содержится около 50 % (масс.) этого компонента, остальная часть приходится на продукты его окисления и гидролиза. Это соотношение изменяется только в зависимости от температуры и влажности среды.

Поступила 03.12.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 415 (2016), 97 – 102

**THE INFLUENCE OF SURFACE ACTIVE AGENT
ON PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF DISPERSE SYSTEM****Z. M. Kerimbekova¹, Zh. N. Akilbekova², E. B. Eshaieva²,
N. A. Taubaev¹, Sh. K. Shapalov¹, C. C. Zarpullaeva², N. B. Rahimbaeva²**¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan,²Regional of Social Innovative University, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: Zaurekul Maidanbekovna1973@mail.ru

Keywords: skin-deep active matter, soluble polymer, portlandcement clinker, triethanolamyn, astringent materials.

Abstract. In this article the ways of getting and examining a new kind of soluble polymer on the basis of phenol and its physico-chemical, colloidal-chemical qualities are given.

For resolution of the problem of the work the following main tasks were stayed: profitable technological ways of soluble polymer by modification of MAF remnant production with triethanolamyn and by sulphuring the half-finished product with natron sulphite have been offered; according to the indicator of FFSP polymer the physical and colloidal-chemical qualities of soluted concentration have been analysed; with the help of BAZ the liquescent process of cement production climate has been defined.

The technical-economical profitability of the taken FFSP polymer was determined and the adoption of BAZ which multiplies the clinker reduction in size (by crushing) in the cement production has been revealed.

УДК 661.185:666.942

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ****З. М. Керимбекова¹, Ж. Н. Акилбекова², Э. Б. Ешаева²,
Н. А. Таубаев¹, Ш. К. Шапалов¹, К. С. Зарпуллаева², Н. Б. Рахымбаева²**¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан,²Региональный социально-инновационный университет, Шымкент, Казахстан

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, водорастворимые полимеры, портландцементных клинкер, триэтаноламин, вяжущие материалы.

Аннотация. В статье рассматриваются получение новых поверхностно-активных вещества (ПАВ) разжижителей цементного сырьевого шлама и интенсификаторов помола портландцементных клинкеров и известняка на основе отходов производства орта-аминофенолов модифицированием техническим триэтаноламином, применение их в процессе помола цемента.

В соответствии с этой целью решались следующие задачи: разработка технологии получения водорастворимых полимеров ФФСП и поверхностно-активных веществ на основе отходов производства орта-аминофенолов модифицированием техническим триэтаноламином; исследования поверхностных и объемных свойств водных растворов полученных ПАВ; исследования влияния ПАВ на эффективность процесса помола известняка и портландцементных клинкеров; исследование строительно-технических свойств полученных цементов. Установлены оптимальные варианты применения поверхностно-активных веществ в процессах производства портландцемента.

Введение. Одной из основных проблем современной коллоидной химии является получение новых материалов с заданными механическими свойствами из мономеров и промышленных отходов, содержащих водорастворимые полимеры (ВРП), улучшение их эксплуатационных качеств. Эффективность процесса измельчения в технологии цемента достигается физико-химическим способом интенсификации, основанным на создании адсорбционно-активной среды в мельнице путем введения в первую камеру в тонкодисперсном (распыленном) состоянии малых количеств поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Эффективными интенсификаторами помола в современном производстве вяжущих материалов считаются аминспирты, высшие спирты, лигносульфонаты или их композиции и ряд других добавок. Цемент с указанными добавками наряду с положительными свойствами характеризуется рядом недостатков, прежде всего повышенным пылеобразованием при помоле и транспортировке, избыточной воздухоовлекающей способностью в бетонах и растворах. Широко применяемый в настоящее время интенсификатор помола технический триэтаноламин (ТЭА)- N (CH₂-CH₂-OH)₃ является дефицитным и дорогостоящим продуктом, в связи с чем внедрение его ограничено, что и вызвано необходимостью изыскания новых высокоэффективных, более дешевых ПАВ [1].

Методы исследования

Данная работа посвящена получению ПАВ на основе отходов производства орто-аминофенола модифицированием техническим триэтаноламином, изучению их адсорбционно-поверхностных свойств влиянию на интенсификацию процесса помола цементных дисперсий (портландцементных клинкеров, известняка) адсорбционно-активной среды в мельнице и изучению строительно-технических свойств полученных цементов [2].

В связи с этим нами проведены работы по возможности использования в качестве интенсификаторов помола отходов производства ортоаминофенола, модифицированных техническим триэтаноламином.

Отходы, образующиеся в процессе получения ортоаминофенола из ортонитрофенола, представляют собой маслянистую жидкость, имеющую цвет от коричневого до темно-коричневого, растворяющуюся в воде.

Выбранные, в качестве объекта исследования отходы производства ОАФ, обладают повышенной реакционной способностью благодаря наличию активного водорода в фенольном ядре, способного к реакциям замещения с введением ионогенных групп [3].

Разработан способ получения водорастворимого полимера, условно названного серия ФФСП, на основе ортоаминофенола, содержащегося в твердых отходах производства фозалона. Найдены оптимальные условия получения новых водорастворимых поверхностно-активных веществ; соотношение реагирующих компонентов, время и температура проведения реакций. При перемешивании смесь нагревают с помощью водяной бани. Процесс поликонденсации ОАФ проводят при температуре 348-358 К в течение 2,0 ÷ 2,5 часа, при pH = 9:10. полученная смолообразная масса не растворяется в воде и для придания растворимости необходимо проведение реакций полимералогичных превращений, в частности, сульфирования ароматического натрия. Процесс сульфирования полиаминофенолов осуществляют в этой же реакционной массе, добавлением сульфита натрия. Реакция сульфирования полиаминофенолов протекают при температуре 368-373 К pH=9:13 в течение 3,5 ÷ 4,0 часа. В процессе сульфирования полиаминофенолов наблюдается постепенная гомогенизация реакционной массы и образуется вязкая однородная масса черно-коричневого цвета, хорошо растворимая в воде. Функциональный состав синтезированных препаратов изучен методом ИК-спектроскопии, которой показал наличие на ИК-спектрах обоих образцов характерных полос поглощения орто-замещенного бензольного кольца 760-780 см⁻¹ - OH, Ar-NH; Ar-NH₂; Ar-NO₂-группы: 1 530-1 510 см⁻¹, Ar-NH₂: 1650-1630 см⁻¹ Ar-NH - связи 2400-2380 см⁻¹ полимерных фенолов, 3400 -3450 см⁻¹. При этом на ИК-спектрах полученных продуктов исчезает полоса поглощения [4].

Вследствии содержания этих групп, водные растворы ВРП в зависимости от pH среды, ведут себя как поликислоты или полиоснования, что подтверждено (рисунок 1) результатами потенциометрического титрования растворов полимеров серии ФФСП подчиняются общим законо-

мерностям, характерным для растворов амфотерных полиэлектролитов с увеличением концентрации водных растворов полимеров ФФСП-1,2,3 удельная электропроводность раствора растет, что объясняется повышением ионной силы раствора (рисунок 2).

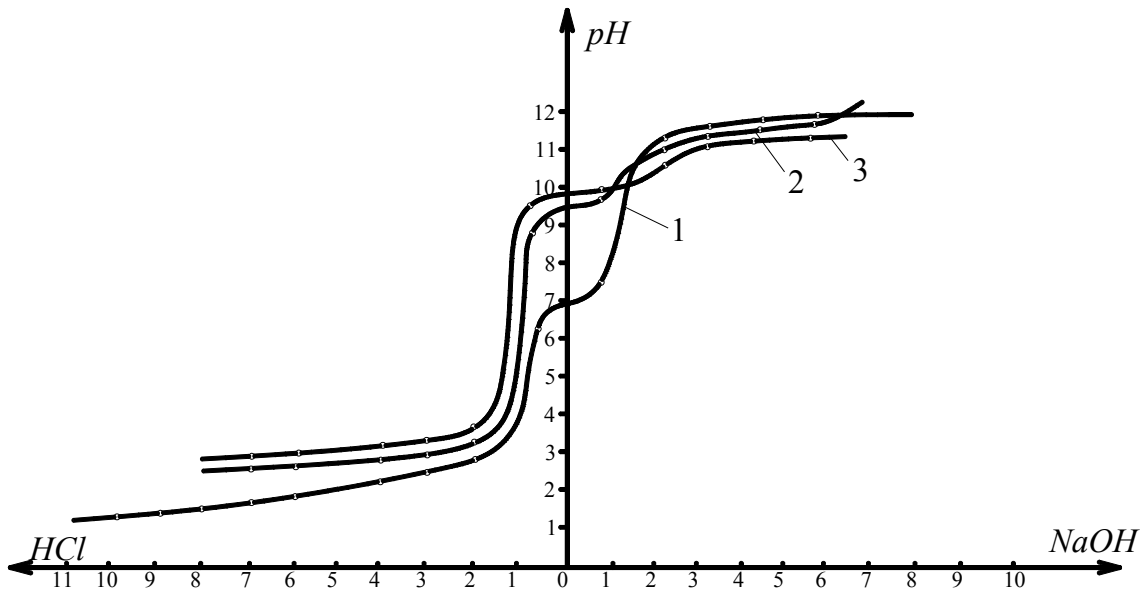


Рисунок 1 – Интегральные кривые потенциметрического титрования полимеров: 1 – ФФСП-1; 2 – ФФСП-2; 3 – ФФСП-3

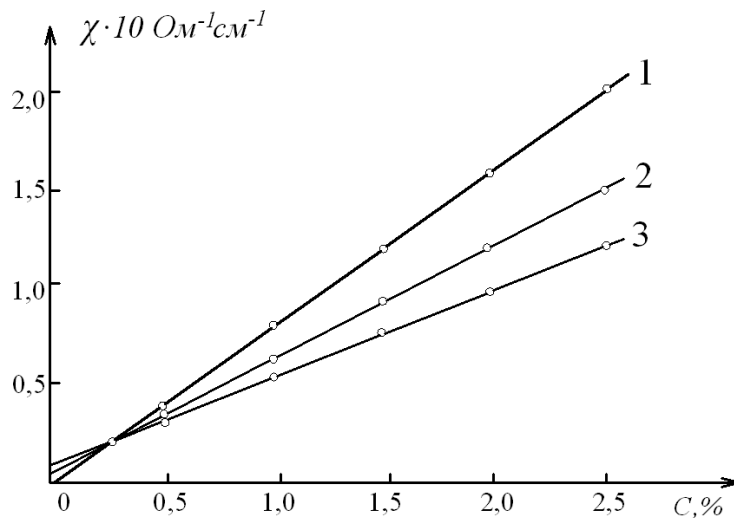


Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов: 1 – ФФСП-1; 2 – ФФСП-2; 3 – ФФСП-3

При этом, удельная электропроводность водных растворов полимера ФФСП-1 выше, чем полимеров ФФСП-2, 3, что по-видимому, можно объяснить наличием двух гидроксильных групп в элементарном звене, образующих более компактную группу, находящихся внутри клубков [5].

Результаты исследования

В результате исследований по кривой зависимости удельной вязкости растворов различных образцов полимерных препаратов серии ФФСП на основе порошкообразных отходов ОАФ соединений и их концентраций (рисунок 3) можно заключить, что исследуемые препараты подчиняются общим закономерностям, характерным для растворов полимеров, содержащих ионизируемые функциональные группы [5-8].

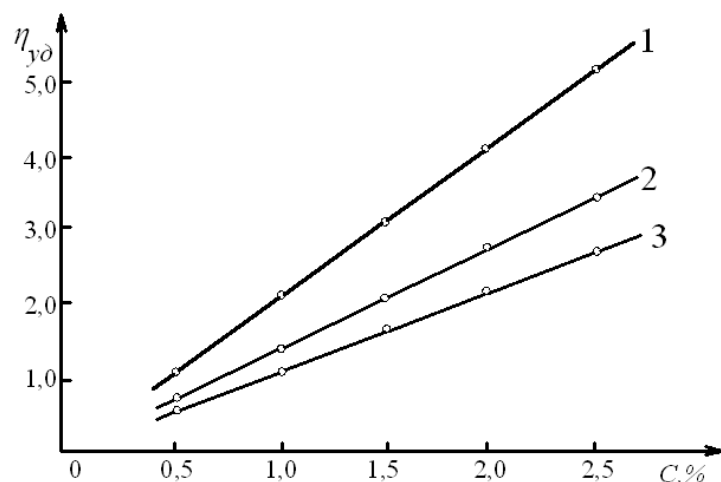


Рисунок 3 – Зависимость удельной вязкости от концентрации водных растворов:
1 – ФФСП-1; 2 – ФФСП-2; 3 – ФФСП-3

Увеличение числа кинетических единиц в объеме раствора и ассоциация макромолекул приводит к повышению удельная вязкости.

Поверхностные свойства водных растворов ПАВ характеризовали по величин поверхностного натяжения и поверхностного двумерного давления. Объемные свойства характеризовали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для этого измерили поверхностное натяжение, растворов ПАВ концентрации 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 кг/м³. На основании полученных данных построили изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ при постоянной температуре (293 К). Результаты исследования приведены на рисунке (рисунок 4).

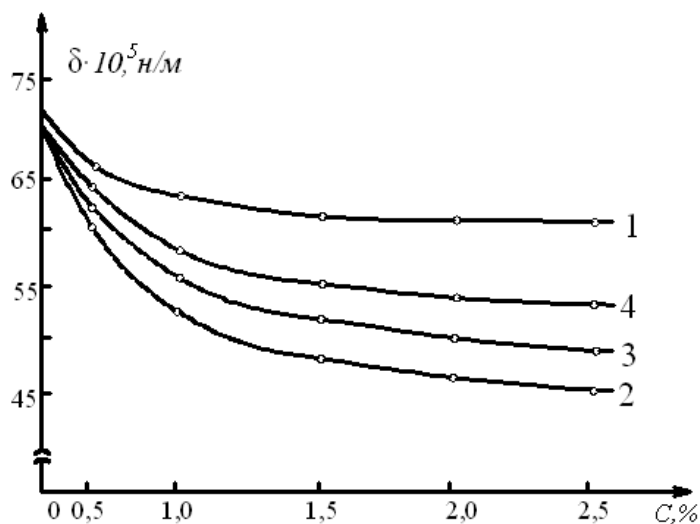


Рисунок 4 – Изотермы (при 293К) поверхностного натяжения водных растворов ПАВ:
1 – ТЭА, 2 – ФФСП-1, 3 – ФФСП-2, 4 – ФФСП-3

На рисунке (рисунок 4) видно, что поверхностное натяжение при возрастании концентрации сначала резко падает, а затем падение замедляется и делается настолько небольшим, что практически величина σ достигает постоянного минимального значения [6].

Использование этой добавки обеспечивают возможность получения за короткий срок цемента с удельной поверхностью 3000 см²/г, резкое снижение удельного расхода электроэнергии при производстве цемента.

Таблица 1 – Приведенные в таблице данные показывают, что поверхностно-активная добавка ФФСР-1 позволяет повысить коэффициент размалываемости цементного клинкера

№	Добавка, %	Удельная поверхность, см /г	Время помола, мин.	Коэффициент размалываемости
1	б/д	3000	120	1,0
2	0,015	3000	80	1,40
3	0,03	3000	75	1,45
4	0,05	3050	70	1,60
5	0,5	3070	65	1,60
6	1,0	3000	60	1,75

Таким образом, введение добавки серии ФФСР, интенсифицируя помол вяжущего материала, предотвращает переизмельчение и увеличивает выход средней фракции в цементе.

Обсуждение результатов

Впервые получены поверхностно-активные вещества на основе отходов производства орто-аминофенола модифицированием техническим триэтаноломином и разработан производственный способ их получения. Установлено влияние новых ПАВ на интенсификацию процесса помола цементных дисперсий и строительно-технические свойства. Добавка изучена также в качестве разжижителя цементно-сырьевых шламов. Выявлено, что полученные водорастворимые поверхностно-активные вещества хорошо растворяются в воде с образованием мономолекулярных слоев на поверхности раствора, способных понижать межфазные натяжения.

Выводы. Полученные данные позволяют сделать заключение о целесообразности модифицирования отхода производства орто-аминофенола с техническим триэтаноломином. Показана возможность использования полученных водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ в качестве эффективного интенсификатора помола цементных дисперсий. Установлены оптимальные варианты применения поверхностно-активных веществ в процессах производства портландцемента.

Источник финансирования исследований. Работа выполнялась в ЮКГУ им. М. Ауезова по госбюджетной теме НИР Б-ТФ 06-04-01 «Разработка технологии по переработке некондиционного сырья и отходов химических производств на целевые продукты».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. М.: Академия, 2010, 368 с. С.4-18, С.183-225.
- [2] Б.Т.Таймасов, А.Ж.Элжанова Тұтастырғыш заттардың химиялық технологиясы. Оқулық/. – Шымкент: М.Әуезов атындағы ОҚМУ, 2013. – 320 б.
- [3] Абрамзон А.А./Л Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л: «Химия», 1975.
- [4] Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. // Фенолы//. М: Химия, 1974.
- [5] Карибаев К.К. //Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов//. Алма-Ата: Наука, 1980 г.
- [6] Тажибаев К.Т., Пашенко А.А., Карибаев К.И., Таймасов Б.Т. //Влияние этаноламинов на удельную поверхность цемента //.-Цемент. 1974.
- [7] Тимашев В.В., Сулименко Л.М., Смазнова О.Н. // Влияние регентов-понижителей вязкостей на свойства сырьевых шламов // . «Груды МХТИ им. Д.И. Менделеева», 1974.
- [8] Круглицкий Н.Н., Есжанов С.Е., Касымов М.Н. Влияние поверхностно-активных веществ на процессы разжижителя цементно-сырьевых шламов. – Вкн: «Химическая технология и силикаты». Изд-во «Наука», А., 1974.

REFERENCES

- [1] Semchikov Ju.D. Vysokomolekuljarnye soedinenija: Uchebnik dlja vuzov. M.: Akademija, 2010, 368 s. S.4-18, S.183-225.
- [2] B.T.Tajmasov, A.Zh.Əlžhanova Tұtastyrғыsh zattardуң himijalyқ tehnologijasy. Oқulyқ/. – Shymkent: M.Əuevov atyndaғы OҚMU, 2013. – 320 b.
- [3] Abramzon A.A./L Poverhnostno-aktivnye veshhestva. Svojstva i primenenie. L: «Himija», 1975.
- [4] Harlampovich G.D., Churkin Ju.V. // Fenoly//. M: Himija, 1974.

- [5] Karibaev K.K. //Poverhnostno-aktivnye veshhestva v proizvodstve vjzhushhih materialov//. Alma-Ata: Nauka, 1980 g.
[6] Tazhibayev K.T., Pashhenko A.A., Karibaev K.I., Tajmasov B.T. //Vlijanie jetanolaminov na udel'nuju poverhnost' cementa //.-Cement. 1974.
[7] Timashev V.V., Sulimenko L.M., Smaznova O.N. // Vlijanie regentov-ponizitelej vjzkostej na svojstva syr'evyh shlamov // . «Trudy MHTI im. D.I. Mendeleeva», 1974.
[8] Kruglicskij N.N., Eszhanov S.E., Kasymov M.N. Vlijanie poverhnostno-aktivnyh veshhestv na processy razzhizhitelja cementno-ser'evyh shlamov. – Vkn: «Himicheskaja tehnologija i silikaty». Izd-vo «Nauka», A., 1974.

ДИСПЕРСТІ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ФИЗИКО-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ ӘСЕРІ

**З. М. Керимбекова¹, Ж. Н. Акилбекова², Э. Б. Ешаева²,
Н. А. Таубаев¹, Ш. К. Шапалов¹, К. С. Зарпуллаева², Н. Б. Рахымбаева²**

¹М. Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Аймақтық әлеуметтік-инновациялық университеті, Шымкент, Қазақстан

Тірек сөздер: беттік-активті заттар, суда еритін полимерлер, портландцемент клинкері; үшэтанолламин, тұтқыр материалдар.

Аннотация. Мақалада үшэтанолламинді орта-аминофенол өндірісі қалдығын модифицирлеу арқылы фенол негізіндегі суда еритін цемент шикізат шламын сұйылтатын жаңа полимер алу және оның портландцемент клинкері мен әк тасын майдалауға күшейткіш әсері анықталып, цемент кликерін майдалау процесіне қолданылуы қарастырылды.

Алға қойылған мақсатқа сәйкес келесі міндеттер анықталды: суда еритін полимерді поликонденсация жолымен орта-аминофенол өндірісі қалдығын үшэтанолламинмен модификациялау және алынған жартылай өнімді натрий сульфидімен сульфидтеу арқылы алудың тиімді технологиялық жолдары; шартты аталып алынған ФФСП полимерінің рН көрсеткішіне байланысты және сулы ерітіндідегі концентрациясының кең аралығындағы физикалық және коллоидты химиялық қасиеттері; цемент шикізат шламын БАЗ-дың қатысуымен сұйылту процесі қарастырылды.

Поступила 03.12.2015г.

ОБЩЕСТВО КАТАЛИТИКОВ КАЗАХСТАНА

Химическая наука в Казахстане развита, благодаря научным школам в области химии. Это научные школы Усановича М.И., Сокольского Д.В., Шарифканова А.Ш. и других. Среди них особое место занимает научная школа по катализу Сокольского Д.В. В научной школе Сокольского Д.В. было подготовлено более 300 кандидатов и 60 докторов наук. Гидрогенизационный катализ был основным научным направлением. Кафедра катализа и технической химии КазНУ им. аль-Фараби является основой этой школы. Развитие работ в области позволило Сокольскому Д.В. в 1969 году создать Институт органического катализа и электрохимии, который в настоящее время носит его имя. Ученики Сокольского Д.В. работают по всему миру. Монография Сокольского Д.В. «Гидрирование в растворах» 1962 года издания переведена на английский и еврейский языки и переиздана в 1979 году. Кроме этого написано множество монографий и научных статей.

В условиях суверенного Казахстана значение работ по катализу резко возрастает, поскольку более 90 % процессов, работающих в химической и нефтехимической промышленности, протекают с помощью катализаторов. Создание активных и селективных катализаторов является основным рычагом увеличения производительности химической промышленности. В настоящее время в Казахстане в области катализа проводятся исследования в крупных ВУЗах и НИИ. К ним относятся КазНУ им. аль-Фараби, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, КазНТУ им. К.И. Сатпаева, КарГУ им. Е.А. Букетова, ЮКТУ им. М.О. Ауезова и другие.

Для объединения исследователей, работающих в области катализа, в Казахстане создается Общество каталитиков. Основные задачи общества:

- Координация деятельности исследователей для решения важных для Казахстана государственных задач в области катализа и химической технологии;
- Вступление в международные организации, как Азиатско-тихоокеанская ассоциация каталитических сообществ и Европейская федерация каталитических сообществ;
- Проведение экспертной и аналитической деятельности в области катализа и химической технологии;
- Привлечение ведущих специалистов мира в области катализа для подготовки специалистов в области катализа и химической технологии;
- Привлечение рейтинговых научных форумов в Казахстан, проведение научных конгрессов и конференций по проблемам катализа;
- Проведение семинаров и круглых столов с привлечением на них ведущих специалистов мира.

Общество каталитиков функционирует, как отделение Химического общества им. А.Б. Бектурова, на основе «Положения об Обществе каталитиков Казахстана». Общество управляется членами бюро, избранным общим собранием Химического общества им. А.Б. Бектурова. Бюро из своего состава выбирает президента и ученого секретаря, которые руководят повседневной работой Общества.

Членами Общества автоматически являются все исследователи, работающие в области катализа в Казахстане. Каждый член общества может внести и отстаивать свои предложения по улучшению работы и новым направлениям его деятельности.

МАЗМУНЫ

<i>Дергачева М.Б., Уразов К.А., Нуртазина А.Е., Хусурова Г.М., Яскевич В.И.</i> Қалайы селенидін молибден подложкасына жаңа екі сатылы электротұндыру әдісін жасау.....	5
<i>Дарибаев Ж.Е., Абишова Г.У.</i> Технология переработки гранулированных шлаков свинцового производства.....	13
<i>Ташмухамбетова Ж.Х., Аубакиров Е.А., Бурханбеков К.Е., Маканова Г.Б.</i> Өндірісті-тұрмыстық көміртек құрамды қалдықтарды гидрогенизациялық термокаталитикалық қайта өңдеу үшін алдын ала ультрадыбысты өңдеу мен радиациялық сәулелендіру.....	18
<i>Балабеков О.С., Сарсенбекұлы Д., Волненко А.А., Жумадуллаев Д.К.</i> Жүйелі құрылымды құбырлы шоғыр саптамасын сырттай ағып өту кезіндегі жылуберу коэффициентін есептеу.....	25
<i>Бекенова Г.С., Баешов А.Б.</i> Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы калий хлориді ерітіндісіндегі никель электродының электрохимиялық қасиеттерін зерттеу.....	32
<i>Балабеков О.С., Сарсенбекұлы Д., Волненко А.А., Жумадуллаев Д.К.</i> Жүйелі құрылымды құбырлы шоғырда жылу тасымалдағыштың қозғалысы кезіндегі жылуалмасу мен гидравликалық кедергі.....	38
<i>Жұбанов Б.А., Өмерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исқаков Р.М., Сариева Р.Б., Қайнарбаева Ж.Н.</i> Алициклді полиимид және әртүрлі қоспалар негізіндегі композициялардың спектрлік зерттеуі.....	44
<i>Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Рахметова К.С., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Гильмундинов Ш.А., Бунин В.Н., Касенова Д.Ш., Башева Ж.Т., Калықбердиев М., Усенов А., Кензин Н.Р.</i> Автокөліктердің пайдаланылған газдарын тазартуға арналған блокты металды және керамикалық катализаторлар.....	51
<i>Насиров Р., Қалимұқашева А.Д., Тоғаева С.А., Құспанова Б.Қ.</i> Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесінде VIII және VIIIA топтарын байланыстырушы элемент – темір.....	59
<i>Сасықова Л.Р., Қалықбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С.</i> Ароматты сақинаны ароматты нитрокосылыстарда, көмірсутектерде және бензиндерде гидрлеу.....	64
<i>Қасенов Б.К., Бектұрғанов Н.С., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Қуанышбеков Е.Е.</i> $LaMn_{0,5}FeCrMnO_{6,5}$ (M ^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba) наноөлшемді ферро-хром-манганиттерінің синтезі және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	73
<i>Сабаев Ж.Ж., Калиева А.М., Осеров Т.Б., Садықов Б.С., Жаленова А.Т., Нажипқызы М., Мофа Н.Н., Черноглазова Т.В., Мансуров З.А.</i> Коллойдты жүйені ультрадыбысты өңдеу – жоғары дисперсиялы қасиетті қоспаны алу және реттеу.....	79
<i>Турбекова Г.З., Наукенова А.С., Багова З., Жарылқасын П.М., Сакибаева С.А., Саденова А.А., Шапалов Ш.К., Курманбаева М.С.</i> Мұнай қалдықтарын өңдеу өнеркәсібінде күкіртті техникалық резинада қолдану арқылы кәдеге жарату мүмкіндігі.....	87
<i>Бектүреева Г.У., Бекбаева Ж.С., Сатаев М.И., Шапалов Ш.К.</i> Күкіртті ангидриттен газдарды тазарту технологиясын жасау.....	92
<i>Керімбекова З.М., Ақилбекова Ж.Н., Ешаева Э.Б., Таубаев Н.А., Шапалов Ш.К., Зарпуллаева К.С., Рахымбаева Н.Б.</i> Дисперсті жүйелердің физико-механикалық қасиеттеріне беттік-активті заттардың әсері.....	97
<i>Пресс-релиз.</i> Қазақстандағы катализатор қоғамы.....	103

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Дергачева М.Б., Уразов К.А., Нуртазина А.Е., Хусурова Г.М., Яскевич В.И.</i> Разработка нового двухстадийного метода электроосаждения селенида олова на молибденовой подложке.....	5
<i>Дәрібаев Ж.Е., Абишова Г.У.</i> Қорғасын өндірісінің түйіршіктелген шлактарын өңдеу технологиясы.....	13
<i>Ташмухамбетова Ж.Х., Аубакиров Е.А., Бурханбеков К.Е., Маканова Г.Б.</i> Предварительная ультразвуковая обработка и радиационное облучение промышленно-бытовых углеродсодержащих отходов к гидрогенизационной термокаталитической переработки.....	18
<i>Балабеков О.С., Сарсенбекулы Д., Волненко А.А., Жумадуллаев Д.К.</i> Расчет коэффициентов теплоотдачи при внешнем обтекании насадочного трубчатого пучка регулярной структуры.....	25
<i>Бекенова Г.С., Баешов А.Б.</i> Исследование электрохимического поведения никеля при снятии потенциодинамических поляризационных кривых в растворе хлорида калия.....	32
<i>Балабеков О.С., Сарсенбекулы Д., Волненко А.А., Жумадуллаев Д.К.</i> Гидравлическое сопротивление и теплообмен при движении теплоносителя в трубном пучке регулярной структуры.....	38
<i>Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н.</i> Спектральные исследования композиций на основе алициклического полиимида и различных добавок.....	44
<i>Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Рахметова К.С., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Гильмундинов Ш.А., Бунин В.Н., Касенова Д.Ш., Башева Ж.Т., Калыкбердиев М., Усенов А., Кензин Н.Р.</i> Блочные металлические и керамические катализаторы для очистки выхлопных газов автотранспорта.....	51
<i>Насиров Р., Калимукашева А.Д., Тогаева С.А., Куспанова Б.К.</i> Железо как связующий элемент в подгруппе VIII и подгруппе VIIA в периодической системе Д. И. Менделеева.....	59
<i>Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С.</i> Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах.....	64
<i>Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куаньшибеков Е.Е.</i> Синтез и рентгенографическое исследование наноразмерных частиц ферро-хромо-манганитов $LaM^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5}$ (M ^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba).....	73
<i>Сабаев Ж.Ж., Калиева А.М., Осеров Т.Б., Садыков Б.С., Жаленова А.Т., Нажипкызы М., Мофа Н.Н., Черноглазова Т.В., Мансуров З.А.</i> Ультразвуковая обработка коллоидных систем – способ получения и регулирования свойств тонкодисперсных смесей.....	79
<i>Туребекова Г.З., Наукенова А.С., Багова З., Жарылкасын П.М., Сакибаева С.А., Саденова А.А., Шапалов Ш.К., Курманбаева М.С.</i> Возможности утилизации серы – отхода нефтеперерабатывающей промышленности путем применения в технических резинах.....	87
<i>Бектуреева Г.У., Бекбаева Ж.С., Сатаев М.И., Шапалов Ш.К.</i> Разработка технологии очистки газов от сернистого ангидрида.....	92
<i>Керимбекова З.М., Акилбекова Ж.Н., Ешаева Э.Б., Таубаев Н.А., Шапалов Ш.К., Зарпуллаева К.С., Рахымбаева Н.Б.</i> Влияние поверхностно-активные вещества на физико-механические свойства дисперсных систем.....	97
<i>Пресс-релиз.</i> Общество катализаторов Казахстана.....	103

CONTENTS

<i>Dergacheva M.B., Urazov K.A., Nurtazina A.E., Khussurova G.M., Yaskevich V.I.</i> Development of a new two-stage method of electrodeposition of tin selenide on a molybdenum substrate.....	5
<i>Daribayev Zh.E., Abishova G.U.</i> Technology of processing of the granulated slags of lead production.....	13
<i>Tashmukhambetova Zh.Kh., Aubakirov E.A., Burkhanbekov K.E., Makanova G.B.</i> Provisional ultrasonic treatment and radiation exposure of carbon-containing industrial and domestic wastes to the hydrogenation thermocatalytic processing.....	18
<i>Balabekov O.S., Sarsenbekuly D., Volnenko A.A., Zhumadullayev D.K.</i> Calculation of heat-exchange coefficient at external flowing of packed tube bundle of regular structure.....	25
<i>Bekenova G.S., Bayeshov A.B.</i> Research of nickel's electrochemical property in potassium chloride solution by using potentiodynamic polarization curve.....	32
<i>Balabekov O.S., Sarsenbekuly D., Volnenko A.A., Zhumadullayev D.K.</i> Hydraulic resistance and heat-exchange when moving coolant in tube bundle of regular structure.....	38
<i>Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Kainarbaeva Zh.N.</i> Spectral study of compositions on the basis of alicyclic polyimide, natural mineral montmorillonite and polyacrylamide.....	44
<i>Sassykova L.R., Massenova A.T., Rakhmetova K.S., Gasparyan M.D., Grunskii V.N., Gil'mundinov Sh.A., Bunin V.N., Kassenova D.Sh., Basheva Zh.T., Kalykhberdyev M., Ussenov A., Kenzin N.</i> Block metal and ceramic catalysts for cleaning of exhaust gas of vehicles.....	51
<i>Nasirov R., Kalimukasheva A.D., Tugaeva S.A., Kuspanova B.K.</i> Iron as the binding element of the subgroup VIIIB and the subgroup VIIIA in the D. I. Mendeleev periodic system.....	59
<i>Sassykova L.R., Kalykhberdyev M., Basheva Zh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S.</i> The hydrogenation of the aromatic ring in the aromatic nitrocompounds, hydrocarbons and gasolines.....	64
<i>Kassenov B.K., Bekturganov N.S., Kassenova J.B., Sagintayeva J.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E.</i> Synthesis and x-ray study of nanosized particles of ferrochrome-manganates $LaM^{II}_{0,5}FeCrMnO_{6,5}$ (M ^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba).....	73
<i>Sabayev Zh.Zh., Kaliyeva A.M., Oserov B., Sadykov B.S., Zhalenova A.T., Nazhipkyzy M., Mofa N.N., Chernoglazova T.V., Mansurov Z.A.</i> Ultrasonic treatment of colloidal systems – a method of producing and regulating the properties of dispersed mixtures.....	79
<i>Turebekova G.Z., Naukenova A.S., Bagova Z.I., Zharylkasyn P.M., Sakibayeva S.A., Sadenova A.A., Shapalov Sh.K., Kurmanbayeva M.S.</i> Perspectives of use of drilling for oil and oil- processing plant's waste- sulfur in production of technical resin.....	87
<i>Bekturyeva G.U., Bekbayeva Zh.S., Satayev M.I., Shapalov Sh.K.</i> Technology development of gases purification from sulphur anhydride.....	92
<i>Kerimbekova Z.M., Akilbekova Zh.N., Eshaieva E.B., Taubaev N.A., Shapalov Sh.K., Zarpullaeva C.C., Rahimbaeva N.B.</i> The influence of surface active agent on physicochemical properties of disperse system.....	97
<i>Press-release.</i> Community of catalysts in Kazakhstan.....	103

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

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

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

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

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

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

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

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

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 02.02.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,75 п.л. Тираж 300. Заказ 1.