

ISSN 1563-0331
Индекс 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

Химия сериясы

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЪ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

Серия химическая

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

KazNU BULLETIN

Chemistry series

№ 1 (73)

Алматы
«Қазақ университеті»
2014

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

Редакционная коллегия:

*д.х.н., профессор Буркитбаев М.М. (науч.редактор)
д.х.н., доц. Онгарбаев Е.К. (зам.науч.редактора)
к.х.н., доцент Адильбекова А.О. (ответ.секретарь)
тел. +77273773611
д.х.н., профессор Абилов Ж.А., д.х.н., профессор Абрамова Г.В.,
д.х.н., профессор Алдабергенов М.К., д.х.н., профессор Бурашева Г.Ш.,
д.т.н., профессор Жубанов К.А., д.х.н., профессор Камысбаев Д.Х.,
д.х.н., профессор Мансуров З.А., д.х.н., профессор Мун Г.А.,
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б., д.х.н., профессор Наурызбаев М.К.,
к.х.н., доцент Ниязбаева А.И., д.х.н., профессор Тажибаева С.М.,
к.х.н., ассоц. профессор Тасибеков Х.С., к.х.н., доцент Тулепов М.И.,
профессор Ф.Берендт (Германия), профессор И.Декани (Венгрия),
профессор П.Лангер (Германия)*

Научное издание

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№1 (73)

**Выпускающие редакторы Г. Бекбердиева, Г. Рустембекова
Компьютерная верстка К. Мухамедьяровой**

ИБ №xxx

Подписано в печать 28.04.2014. Формат 60х84 1/8. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Объем 9,0 п.л. Тираж 500 экз. Заказ №xxx.
Издательство «Қазақ университеті»
Казахского национального университета им. аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.
Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».

УДК 546.98:66.097.12

А.Т. Хабиев^{1*}, К. Геблер², Г. Ланг², Б.С. Селенова¹¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, г. Алматы²Технический университет Хемнитц, Германия, г. Хемнитц

*E-mail: alibek1324@mail.ru

Изучение кинетики палладиевых катализаторов с 2-метоксифенил-диферроценил- и фенил-диферроценил-фосфиновыми лигандами в реакции Судзуки-Мияра

В работе исследована кинетика палладиевых катализаторов с 2-метоксифенил-диферроценил- и фенил-диферроценил-фосфиновыми лигандами в Судзуки-Мияра тестовых реакциях. Преимуществом Судзуки-Мияра реакций, в отличие от других реакций кросс-сочетания, является применение органоборсоединений, являющихся термостабильными веществами, нечувствительными к воде и кислороду. В качестве борной кислоты была использована фенилборная кислота, а в качестве слабого основания – фосфат калия. Все применяемые катализаторы показали хорошую активность с бром-арилами и слабую активность с хлор-арилами.

Ключевые слова: палладиевые катализаторы, реакции C,C-кросс-сочетания, реакция Судзуки-Мияра, гомогенный катализ.

A.T. Khabiyev, Ch. Gebler, H. Lang, B.S. Selenova

Investigation of the kinetic of palladium catalysts with 2-metoxypheyl-dipheroccenyl- and metoxy-phenyl-dipheroccenyl-phosphin ligands in Suzuki-Miyara reaction

The article represents results of the study on kinetic of palladium catalyst with 2-metoxypheyl-diferoccenyl- and phenyl-diferoccenyl-phosphin ligands in Suzuki-Miyara test-reactions. The advantage of Suzuki reactions in difference from other cross-coupling reactions is the use of insensitive to water and oxygen thermostable organoboron compounds. As boronic acid was used phenylboronic acid and as weak base – potassium phosphate. All used catalysts showed high activity with arylbromides and weak activity with arylchlorides.

Key words: palladium catalysts, C,C-cross-coupling reactions, Suzuki-Miyara reaction, homogeneous catalyses.

А.Т. Хабиев, К. Геблер, Г. Ланг, Б.С. Селенова

Судзуки-Мияра реакциясында 2-метоксифенил-диферроценил- және метоксифенил-диферроценил-фосфинді лигандалары пайдаланылған палладий катализаторларының кинетикасын зерттеу

Мақалада Судзуки-Мияра реакциясында қолданылған 2-метоксифенил-диферроценил- және фенил-диферроценил-фосфинді лигандалары пайдаланылған палладий катализаторларының кинетикасы сынамақ- реакцияларда зерттелген. Судзуки-Мияра реакциялардың басқа кросс-байланыстыру реакциялардан артықшылық айырмашылығы оттекке және суға сезгіш емес термотұрақты органобор-заттарды қолдану. Барлық қолданылған катализаторлар бром-арилдармен жақсы белсенділік, ал хлор-арилдармен әлсіз белсенділік көрсетті.

Түйін сөздер: палладий катализаторлары, C,C-кросс-байланыс реакциялары, Судзуки-Мияра реакциясы, гомогенді катализ.

Введение

В основе большинства каталитических процессов лежит катализ с применением переходных металлов. Катализаторы на основе

никеля, палладия и платины считаются наиболее эффективными в реакциях C,C-кросс-сочетания. К таким реакциям относят именные реакции нобелевских лауреатов Ричарда Ф. Хека, Ай-ичи Негиши и Акиры Судзуки, а

также реакции Кумада, Хек-карбонилирования, Мурагаши, Зонгоашира, Стил-Мильтштайна, Хияма, Бахвальд-Хартвига, цианирования, гидроксирования и т.д.

Синтез сложных молекул, встречающихся в природе, обладающих противоопухолевым, антибактериальным, обезболивающим воздействием, излучающих свет, способных полимеризоваться, является задачей, требующей новых методов с применением различных катализаторов.

Органоборсоединения (в основном борные кислоты) в сравнении с другими металлоорганическими веществами (например, олово- и цинксодержащими соединениями) в реакции перекрестного соединения являются термостабильными веществами, нечувствительными к

воде и кислороду. Их общая доступность и низкая токсичность обособливает реакцию Судзуки-Мияра как наиболее важную вследствие «мягких» условий протекания (100 °С, 1 атм.) и возможности применения разнообразных функциональных групп. Благодаря высокой регио- и стереоселективности Судзуки-Мияра реакции нашли широкое применение в синтезе природных соединений и материаловедении. Примером индустриального масштаба в фармацевтическом и тонком органическом синтезе может служить многотоннажное производство 2-циано-4'-метилбифенила – промежуточного продукта в синтезе антагониста ангиотензина II (рисунк 1а), луцилактаена – ингибитора клеточного цикла [1] (рисунок 1б) и антибиотика ванкомицина [2-4] (рисунок 1в):

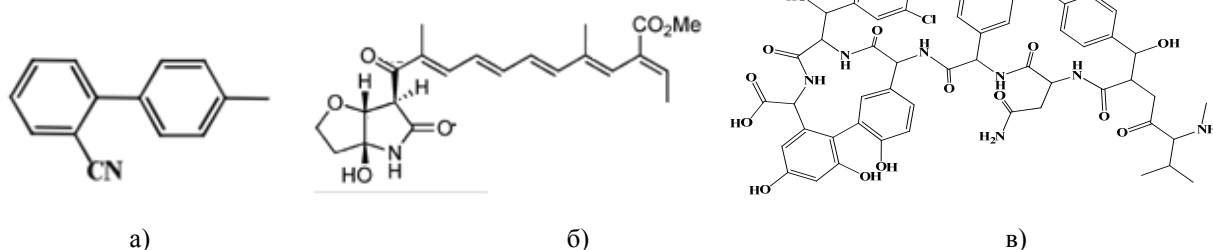


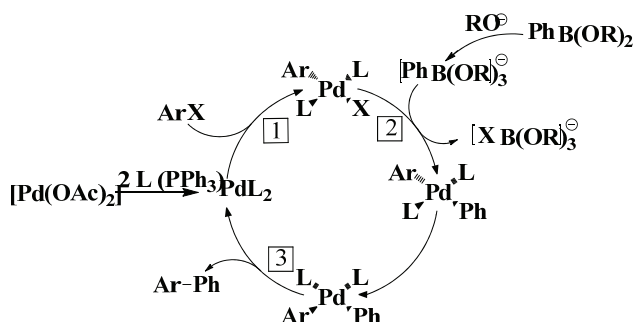
Рисунок 1 – Структура 2-циано-4'-метилбифенила (а), луцилактаена (б) и антибиотика ванкомицина (в)

Кроме того Судзуки-Мияра реакция позволила существенно облегчить синтез жидкокристаллических соединений [5].

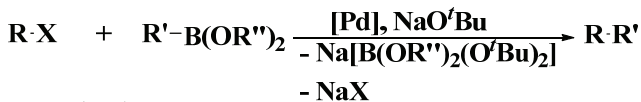
В сравнении с никелем и платиной, упомянутыми выше, катализаторы на основе палладия считаются более эффективными благодаря низкой чувствительности органоидов палладия к воздуху и воде, возможности широкого приме-

нения в своем составе функциональных групп и возможности участия во всех важных частях (этапах) каталитического цикла (диссоциация лигандов, окислительное присоединение, инсерция, восстановительное элиминирование, β-Н элиминирование и т.д.). Общая схема для такого цикла представлена на рисунке 2:

Механизм



Результирующая реакция:



R = R' = Арил, винил

R'' = H, метил, этил

X = Cl, Br, I, OTf (Tf = трифлат, CF₃SO₃⁻, трифторометансульфонат)

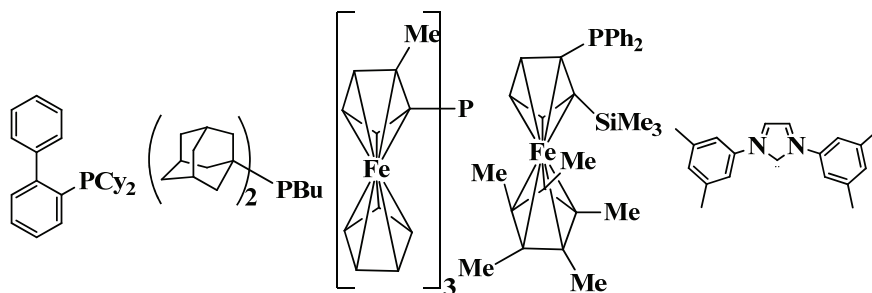
[Pd] = [Pd(PPh₃)₄], [PdCl₂], [Pd(OAc)₂]

Рисунок 2 – Общая схема каталитического цикла реакции Судзуки-Мияра

В сравнении с арилбромидами арилхлориды в среднем дешевле в 4 раза, а арилиодиды дороже в 15 раз. [6,7] В связи с этим органические хлориды являются более привлекательными для использования в промышленном масштабе, хотя очень часто органические арилхлориды ввиду стабильности связи углерод-хлор показывают низкую активность и в результате низкой эффективности в реакциях перекрестного соединения не используются.

В конце 1990-х годов в данном направлении произошел большой прорыв. Были созданы

новые каталитические системы, лиганды, позволяющие проводить экономически выгодные реакции с арилхлоридами [3]. Несмотря на электронные свойства и структуру арилхлоридов в 1998 году были созданы катализаторы, способные к работе в сравнительно мягких условиях. Примеры таких электронобогатых (сильных σ -доноров), стерически требовательных катализаторов показаны на рисунке 3, которые являются или фосфанами, или N-гетероциклическими карбенами.



Me = метил CH_3 , Cy = циклогексил C_6H_{11} , Bu = бутил C_4H_9 , Ph = фенил C_6H_5

Рисунок 3 – Эффективные лиганды нового поколения для активации связи углерод – хлор

Проблема разделения гомогенных катализаторов в реакциях C,C-кросс-сочетания остается наиболее острым вопросом. Частично решением вышеназванной проблемы является иммобилизация [8-11] или гетерогенизация гомогенных катализаторов, а также использование легкоразделяемых многокомпонентных систем (например, водная/органическая, органическая/суперкритич. CO_2) [12] или применением ионных растворителей, как предложила к примеру рабочая группа профессора университета Эрланген в Нюрнберге/Германия Б. Вассершайда [13].

В данной статье представлены данные кинетики реакции Судзуки-Мияра с применением палладиевых катализаторов с 2-метоксифенил-диферроценил- и фенил-диферроценил-фосфиновыми лигандами. В результате реакции были получены различные субституированные бифенилы, являющиеся промежуточными продуктами для получения различных материалов, лекарственных препаратов, конечными продуктами в качестве теплоносителя и т.д. Экспериментально была доказана рентабельность применения реакции Судзуки-Мияра с применением бромариллов, так как выход продукта в течение трех часов составляет выше 95 %.

Экспериментальная часть

В результате лабораторных исследований в Техническом университете Хемнитц / Германия были синтезированы и исследованы 2 катализатора Судзуки-Мияра (рисунок 4). Препаратором для них служил ацетат палладия (1,12 мг), взятый в стехиометрическом количестве с катализатором. В качестве борной кислоты для всех реакций была применена фенилборная кислота (1,3 моль), взятая в небольшом избытке по сравнению с арилгалогенидом (0,2 - 0,3 мл).

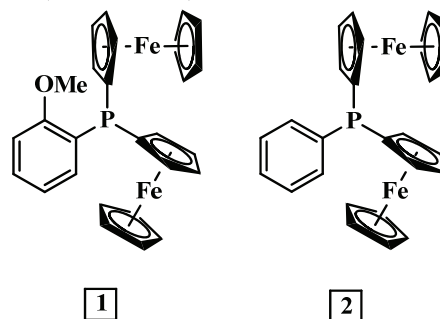


Рисунок 4 – Катализаторы Судзуки-Мияра (1 и 2), синтезированные на базе Технического университета Хемнитц

Чтобы усилить каталитические свойства катализаторов и стабильность 18-и электронного палладийфосфинового комплекса был использован фосфат калия в качестве основания (4 моль).

Для исследования эффективности катализаторов 1 и 2 были использованы хлор- и бром-ароматические тестовые системы (таблица 1). Общим растворителем в этих системах служил безводный и бескислородный толуол, а также

раствор, состоящий из диоксана и воды в пропорции 2:1.

Индивидуальные характеристики используемых арилгалогенидов и сопряженных с ними продуктов-замещенных бифенилов наиболее хорошо анализируемы с помощью Н-ЯМР. Каждый из продуктов и исходных веществ содержит легкоанализируемый водородный пик при метил-группе (таблица 1).

Таблица 1 – Сигнал Н-ЯМР метильной группы исходного арилхлорида и продукта при реакции с фенилборной кислотой

Исходный арилхлорид					
a	b	c	d	e	f
4-хлор-ацетофенон	2-хлор-толуол	4-хлор-анизол	2-бром-толуол	2-бром-мезитилен	4-бром-анизол
Сигнал метильной группы арилхлорида					
2.48	2.30	3.68	2.30	2.27 (6H), 2.13 (3H)	3.68
Продукт реакции					
4-ацетил-1,1'-бифенил	2-метил-1,1'-бифенил	4-метокси-1,1'-бифенил	2-метил-1,1'-бифенил	2,4,6-триметил-1,1'-бифенил	4-метокси-1,1'-бифенил
Сигнал продукта реакции					
2.53	2.18	3.75	2.18	1.9 (6H), 2.23 (3H)	3.75

Для более удобного и точного вычисления выхода продуктов реакции к исходной смеси добавляли ацетилферроцен, имеющий ЯМР-сигнал протонов при метильной группе, равный 4,08 м.д. Выход реакции был вычислен методом интегрирования пиков протонов соответствующих метильных групп.

Результаты и обсуждение

Как показывает график на рисунке 5, катализатор 1 проявляет более лучшую активность в Судзуки-Мияра реакции с 4-бром-анизолом по сравнению с другими веществами. В результате часового воздействия вещество f реагирует с выходом в 99 %. Далее на основании полученных данных активность веществ в течение часа имеет вид: $f > a > e > d > b > c$, что соответствует ряду выхода реакции: $99 > 94 > 88 > 76,3 > 4,1 > 2,8$. Важно отметить, что в течение суток активность веществ a, e, d

повышается до 99 %, а веществ b и c до 7,3 % и 3,3 % соответственно. Низкая активность хлорариллов b и c по сравнению с бромарилами f, e, d объясняется более прочной связью C-Cl в отличие от C-Br. Хлорарил a активируется за счет метилкарбоксильной группы в пара положении ацетофенона.

На рисунке 6 (выход реакции для катализатора 2) наблюдается аналогичная картина, что и на рисунке 5 (выход реакции для катализатора 1). Катализатор 2 проявляет также хорошую активность как катализатор 1. 4-бром-анизол в течение часа реакции также имеет степень превращения 99 %. Активность веществ в течение часа также имеет вид: $f > a > e > d > b > c$, что соответствует ряду выхода реакции: $99 > 92 > 85 > 73 > 3,1 > 2,4$. В течении суток выход реакции также растет и составляет для веществ a, e, d 99 %, а для веществ b и c соответственно 7,1 и 2,9 %. 4-хлорацетофенон также как и в случае применения катализатора 1 имеет высокую активность.

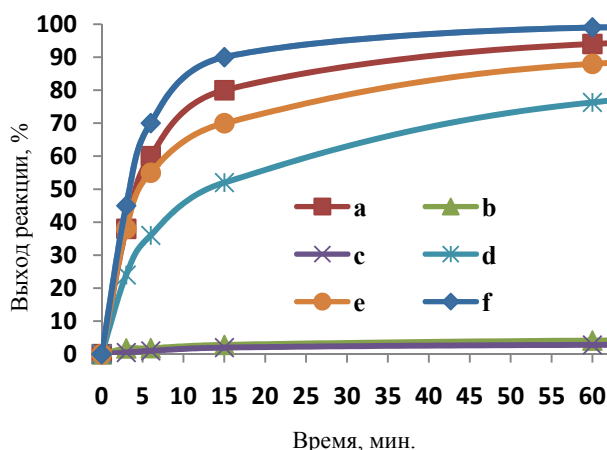


Рисунок 5 – Выход реакции для катализатора 1 при тестировании 4-хлор-ацетофенона (a), 2-хлор-толуола (b), 4-хлор-анизола (c), 2-бром-толуола (d), 2-бром-мезитилена (e) и 4-бром-анизола (f) в Судзуки-Мияра реакции

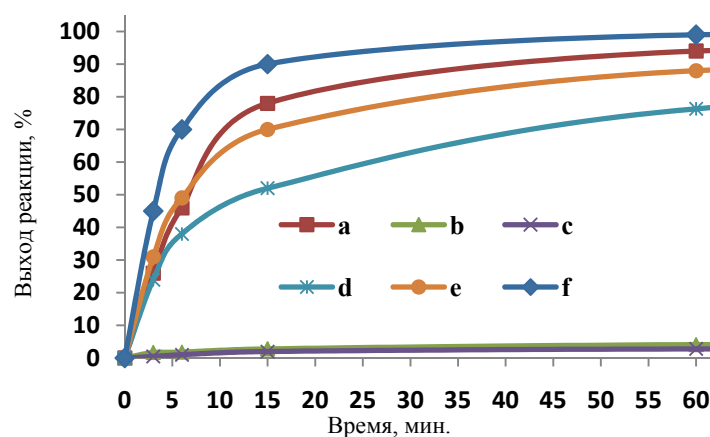


Рисунок 6 – Выход реакции для катализатора 2 при тестировании 4-хлор-ацетофенона (a), 2-хлор-толуола (b), 4-хлор-анизола (c), 2-бром-толуола (d), 2-бром-мезитилена (e) и 4-бром-анизола (f) в Судзуки-Мияра реакции

Заключение

Проанализировав результаты активности катализаторов 1 и 2 в реакциях с веществами a-f можно сделать вывод, что катализатор 1 является, в общем, более активным катализатором реакции Судзуки-Мияра (кроме системы с 2-хлор-толуолом) с применением фенилборной кислоты и фосфата калия в качестве слабого основания. Более высокая активность

катализатора 1 объясняется наличием метокси-группы в орто-положении от фосфиновой группы. Общий ряд активности веществ: $f > a > e > d > b > c$ объясняется группой факторов, среди которых основными являются различие активности хлор- и бром-производных, наличие стерических препятствий и активация за счет заместителей в пара- и орто-положении, оттягивающие электронную плотность на себя и между тем ослабляющие связь галоген-углерод.

References

- 1 Coleman R.S., Walczak M.C., Campbell E.L. Total synthesis of lucilactaene, a cell cycle inhibitor active in p53-inactive cells // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – № 127. – P. 16038-16039.
- 2 Schulz T., Torborg C., Schaffner B., Huang J., Zapf A., Kadyrov R., Borner A., Beller M. Practical Imidazole-Based Phosphine Ligands for Selective Palladium-Catalyzed Hydroxylation of Aryl Halides // Angew. Chem. – 2009. – № 121. – P. 936 – 939.

- 3 Beller M., Zapf A., Maegerlein W. Efficient Synthesis of Fine Chemicals and Organic Building Blocks Applying Palladium-Catalyzed Coupling Reactions // W. Chem. Eng. Technol. – 2001. – № 24. – P. 575–582.
- 4 Baumeister P., Seifert G., Steiner H. Process for the preparation of substituted benzenes and benzene sulfonic acid and derivatives thereof and a process for the preparation of N'N-substituted ureas // EP 0584043 A1, 1992.
- 5 Nicolaou, K. C., Bulger P. G., Sarlah. D. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – № 44. – P. 4442–4489.
- 6 Littke A. F., Fu G. C. Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – № 41. – P. 4176–4211.
- 7 Grushin V. V., Alper H. *N*-Heterocyclic carbene–palladium(II)-1-methylimidazole complex catalyzed Mizoroki - Heck reaction of aryl chlorides with styrenes // Chem. Rev. – 1994. – № 94. - P. 1047–1062.
- 8 Cornils B., Herrmann, W. A., Schlogl R., Wong C.-H, Zanthgoff H.-W. Catalysis from A to Z. – 4th ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2013. – 2516 p.
- 9 Steinborn D. Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse. – 2nd ed. – Wiesbaden: Vieweg + B.G.. Teubner Verlag, 2010. – 434 p.
- 10 Hagen J. Industrial Catalysis – A Practical Approach. – 2nd ed. – Weinheim: Wiley – VCH, 2006. – 493 p.
- 11 De Vos D. E., Vanketelecom I.F.G., Jacobs P.A. Chiral catalyst immobilization and recycling. – Weinheim: Wiley – VCH, 2000. – 307 p.
- 12 Cornils B. Multiphase homogeneous catalysis. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 853 p.
- 13 Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. – 2nd ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 776 p.

ӘӨЖ 666.5

М. Токтарбек*, Г.Ш. Бурашева, Б.Қ. Ескалиева
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.
*E-mail: auharbur@mail.ru

Тмин өсімдігінің қара, зерашан және үнді түрлерінен биологиялық белсенді заттар алу тәсілі

Тминнің үш түрінен алғаш рет жоғары критикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор көмегімен биологиялық белсенді кешен алынды. Алынған биологиялық белсенді кешеннің газды хроматография/масс спектроскопия (ГХ-МС) сараптауы жасалып, сараптау нәтижесінде 200 бар қысымда алынған концентратта биологиялық белсенді кешеннің құрамы көп екені анықталды. 200 бар қысымда қара тмин жемісіндегі α-пинен мөлшері 10,62 %, зерашан тминінің жемісінде 12,37%, үнді тминінің жемісінде 3,26 % бар екені анықталды.

Түйін сөздер: жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) CO₂- экстрактор, биологиялық белсенді кешен, газды хроматография/масс спектроскопия (ГХ-МС), α-пинен.

M. Toqtarbek, G.Sh. Burasheva, B.K. Yeskaliyeva
Preparation method of biologically active substances from plants of *Bunium seravschanicum*, *Carum black* and *Indian* cumin

The bioactive complex of three types of cumin was studied by the method of supercritical fluid (SCF) CO₂- extractor at first time. With the use of gas chromatography/mass spectroscopy (GC / MS) the comparative analysis of the distinguished concentrates was conducted and they found out to content sufficient amount of bioactive substances at the pressure of 200 Bar. At the pressure of 200 Bar the amount α -pinene in Carum black is 10,62 %, in Bunium seravschanicum - 12,37 %, in Indian - 3,26%.

Key words: supercritical fluid (SCF) CO₂-extractor, bioactive complex, gas chromatography/ mass spectroscopy (GC/MS), α-pinene.

М. Токтарбек, Г.Ш. Бурашева, Б.К. Ескалиева
Способ получения биологически активных веществ из черного, зерашанского и индийского тмина

Впервые с помощью сверхкритического флюидного (СКФ) CO₂-экстрактора изучен биологически активный комплекс плодов трех видов тмина. С использованием газовой хромато/масс-спектроскопии (ГХ/МС) проведен сравнительный анализ выделенных концентратов и установлено содержание в них биологически активных веществ. При давлении 200 бар в черном тмине количество α-пинена составляет 10,62%; в зерашанском тмине – 12,37%; в индийском тмине – 3,26%.

Ключевые слова: сверхкритический флюидный (СКФ) CO₂-экстрактор, биологически активный комплекс, газовая хромато / масс-спектроскопия (ГХ/МС), α-пинен.

Кіріспе

Жоғарыкритикалық ортада өсімдік шикізатын өңдеу Азия елдерінің өнеркәсіптерінде белсенді енгізілуде. Ең алдымен өсімдік шикізатының флористикалық құрамының ерекшелігіне байланысты. Екіншіден, бұл елдердің фитотерапия аймағында көп ғасырлық дәстүрі бар және олардың тәжірибесі бүкіл әлем фармацевтикасының дамуына объективті әсер

етеді [1]. Азия елдерінің тәжірибесі көп ғасырлардан бері жиналған халық медицинасындағы бөлімін қазіргі заман технологияларымен біріктіруінің бір артықшылығы экономиялық тиімділігі [2-3].

Жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстракция технологиясының үрдісі жоғары сұранысқа ие болып, өндіріске пайдалануға ыңғайлы, көптеген өнімдер алуға мүмкіндік береді [4]. Жоғарыкритикалық флюидті экстрактор

органикалық еріткіштерді пайдаланбай қатты үлгілерден органикалық заттарды бөлу және концентрлеу үшін арналған, онда экстракциялауға тиімді ерітінді ретінде көміртек диоксидінің жоғарыкритикалық жағдайы: 32-100°C температура және 75-400 атмосфералық қысымды пайдалану қажет. Бұл әдіс экстракция уақытын он есеге дейін қысқартуға және экстракция үрдісін толық автоматтандыруға мүмкіндік береді [5].

Эксперименттік бөлім

Зерттеу нысандары ретінде 2010 жылы Оңтүстік Қазақстанда қолдан өсірілген қара тмин, Тәжікстаннан жиналған Зеравшан тмині және сатып алынған индиялық тмин өсімдіктерінің жемістері.

Жоғары критикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор қондырғысында жұмыс жасау толығымен меңгеріліп, жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор параметрлерін өзгерте отырып, бірқатар тәжірибе жүргізілді [6].

Шикізат ретінде алдын-ала кептірілген тминнің үш түрінің жемістері алынды. Арнайы жоғары қысымды реактор диаметрін өлшеп, оның іші ластанбайтындай етіп торлы матадан қорап дайындалды, торлы матадан жасалған қораптың ішкі бөлігіне шикізатты нығыздап, толғанға дейін салып, (әр шикізаттың салмағы – 1 кг) реактордың үстіңгі бөлігін нығыздап жауып, қондырғы жұмысқа қосылды [7].

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Барлық тәжірибелер 40 °C-де, 1,5 сағаттан жүргізілді, әр тәжірибеге 11-12 кг CO₂ газы жұмсалды.

Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістеріне (әр қайсысынан бөлек үлгі алынды), алынған үлгіге жылдамдығы 85 г/мл

болатын флюидті CO₂-газы және 10% – этил спирті пайдаландық, экстракторға қосатын сулы – спирт ертіндісінің жылдамдығы 15 г/мл, үш түрлі қысымда (100 бар, 150 бар, 200 бар) тәжірибе жүргізілді.

100 бар қысымда Қара тминнен 0,7 л, Зеравшан тминнен 0,6 л, Индиялық тминнен 0,5 л экстракт алынды; 150 бар қысымда Қара тминнен 0,9 л, Зеравшан тминнен 0,8 л, Индиялық тминнен 0,7 л экстракт алынды; 200 бар қысымда Қара тминнен 1,1 л, Зеравшан тминнен 1,2 л, Индиялық тминнен 0,9 л экстракт алынды (1-кестеде). Алынған экстрактілерді концентрлеп, колонкалы хроматография көмегімен Al₂O₃ – адсорбентінен өткізіп, ГХ/МС –спектрін түсірдік, нәтижесінде 200 бар қысымда Қара тминнен – 23 зат, Зеравшан тминнен – 41 зат, ал Индиялық тминде – 18 зат бары анықталды (2-кесте). Соның ішіндегі ең көп зат α-пинен болды (3-кестеде).

Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістеріне жоғары критикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен жүргізілген жұмыстарды салыстырсақ 200 бар қысымдағы алынған экстракт мөлшерлері көбірек және түсіде қою.

Егер Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістерінен жоғарыкритикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен әр түрлі қысымда алынған кешенінен газды хроматография/мас спектроскопия (ГХ/МС)-да бөлінген негізгі заттар мөлшерін салыстырсақ (1,2 сурет), онда мына нәтижені көруше болады:

- Қара тмин жемісінде мына қосылыстар мөлшері көп – α-пинен, β – пинен, D-лимонен;
- Зеравшан тмин жемісінде мына қосылыстар мөлшері көп – α-пинен, эйкозан, изофтал қышқылы;
- Индиялық тмин жемісінде мына қосылыстар мөлшері көп – α-пинен, 1,4 – циклогексадиен, бензил спирті (2-кесте).

1-кесте – Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістеріне жоғарыкритикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен жүргізілген жұмыстар

Температура, °C	Қысым, бар	Еріткіштің берілу жылдамдығы, г/мл		Этил спиртінің мөлшері, %	Экстракция жүргізілген уақыт, сағ.	Шығым, л
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH			
Қара тмин жемісіне						
40	100	85	15	10	1,5-2	0,7
40	150	85	15	10	1,5-2	0,9
40	200	85	15	10	1,5-2	1,1
Зеравшан тмин жемісі						
40	100	85	15	10	1,5-2	0,6

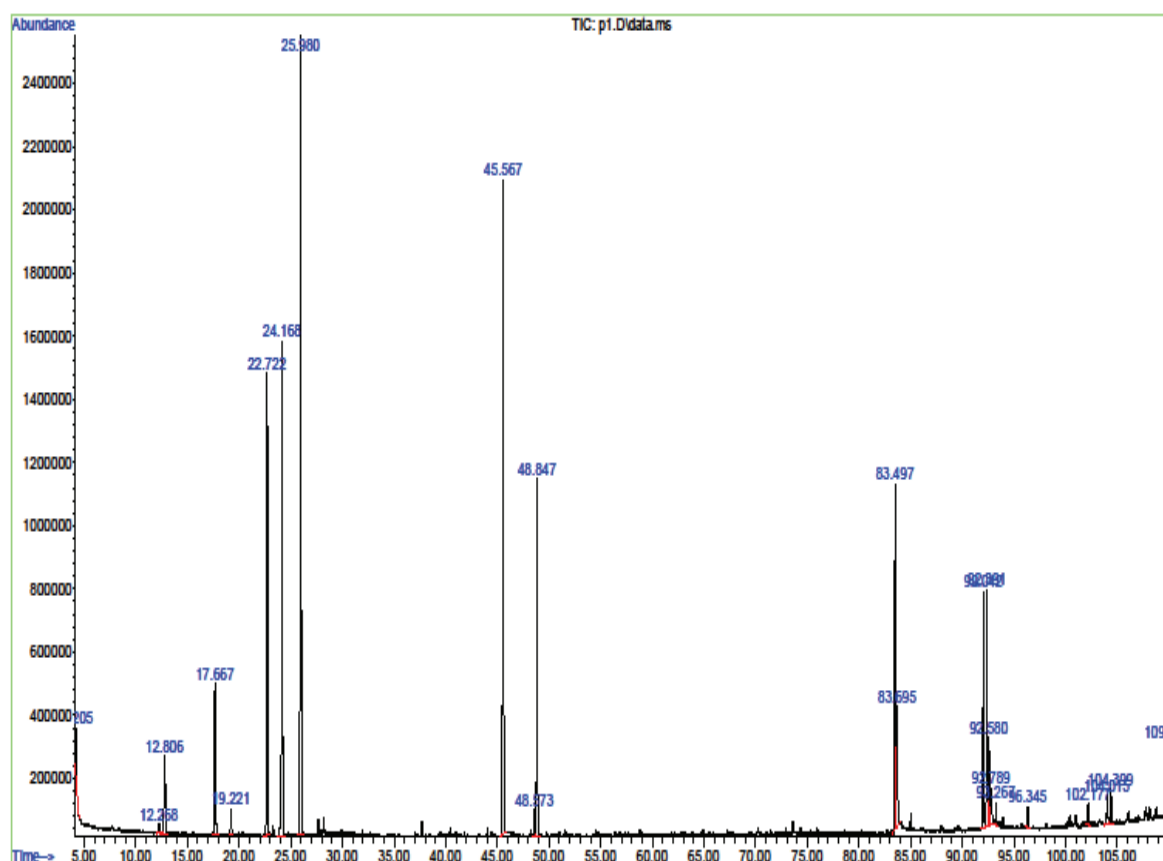
40	150	85	15	10	1,5-2	0,8
40	200	85	15	10	1,5-2	1,2
Индиялық тмин жемісі						
40	100	85	15	10	1,5-2	0,5
40	150	85	15	10	1,5-2	0,7
40	200	85	15	10	1,5-2	0,9

2-кесте – Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістерінен жоғарғыкритикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен әр түрлі қысымда алынған кешенінен газды хроматография/масс спектроскопияда бөлінген негізгі заттар саны

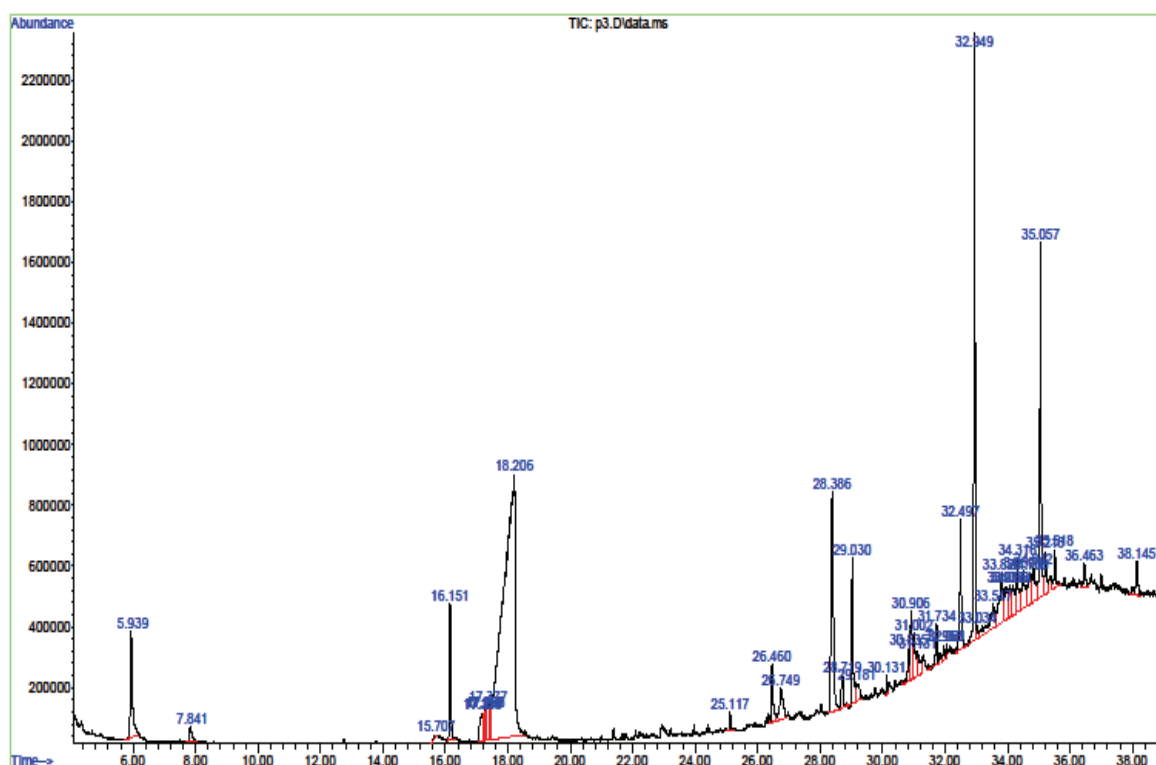
Температура, °С	Қысым, бар	Еріткіштің берілу жылдамдығы, г/мл		Этил спиртінің мөлшері, %	Бөлінген заттар саны
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH		
Қара тмин жемісі					
40	100	85	15	10	16
40	150	85	15	10	20
40	200	85	15	10	23
Зеравшан тмин жемісі					
40	100	85	15	10	34
40	150	85	15	10	38
40	200	85	15	10	41
Индиялық тмин жемісі					
40	100	85	15	10	10
40	150	85	15	10	14
40	200	85	15	10	18

3-кесте – Қара, Зеравшан және Индиялық тмин жемістерінен жоғарғы критикалық флюидті CO₂-экстрактор көмегімен әр түрлі қысымда алынған кешенінен газды хроматография/масс спектроскопияда бөлінген α-пинен мөлшері

Температура, °С	Қысым, бар	Еріткіштің берілу жылдамдығы, г/мл		Этил спиртінің мөлшері, %	Бөліну уақыты, мин.	Мөлшері, %
		CO ₂	C ₂ H ₅ OH			
Қара тмин жемісі						
40	100	85	15	10	12	2,59
40	150	85	15	10	17	4,47
40	200	85	15	10	21	10,62
Зеравшан тмин жемісі						
40	100	85	15	10	28,32	6,28
40	150	85	15	10	32,94	8,95
40	200	85	15	10	18,21	12,37
Индиялық тмин жемісі						
40	100	85	15	10	25,92	1,36
40	150	85	15	10	37,66	2,16
40	200	85	15	10	48,84	3,26



1-сурет – 200 Bar қысымда кара тмин жемістерінен бөлінген заттардың ГХ/МС хроматограммасы



2-сурет – 200 бар қысымда зерашан тмин жемісінен бөлінген заттардың ГХ/МС хроматограммасы

Қорытынды

Тминнің үш түрінен алғаш рет жоғары-критикалық флюидті (ЖКФ) CO₂-экстрактор көмегімен биологиялық белсенді кешен алынды.

Үдеріс барысында технологиялық параметрлерді өзгерте отырып биологиялық белсенді кешен алудың оңтайлы жолы қарастырылды.

Алынған биологиялық белсенді кешеннің газды хроматография/масс спектроскопия

(ГХ/МС) сараптауы жасалып, сараптау нәтижесінде 200 бар қысымда алынған концентратта биологиялық белсенді кешеннің құрамы көп екені анықталды.

Сонымен, біздің басты мақсатымыз Қазақстанда өсірілген қара тмин жемісіннің құрамы, шет елде өскен тминдерінің құрамынан еш кем емес екенін көрсету. 200 бар қысымда Қара тмин жемісіндегі α-пинен мөлшері 10,62%, Зеравшан тмин жемісінде - 12,37%, Индиялық тмин жемісінде - 3,26% көрсетті.

Әдебиеттер

- 1 Clifford T. Fundamentals of Supercritical Fluids. T. Clifford. Oxford University Press. -1999. - 210 p.
- 2 Budich M., Brunner G.J., Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions // Journal of Supercritical Fluids. – 2003. – Vol. 25. – № 1. – P.45-55.
- 3 Лунин В.В. Физико-химические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т.3. № 2. – С.82- 91.
- 4 Mc Hugh M.A., Krukonis V.Y. Supercritical fluid extraction: principles and practice/ M. A. Mc Hugh, V. J. Krukonis. Butterworth. – 1986. – 507 p.
- 5 Larry T. Taylor. Supercritical fluid extraction / T. Taylor Larry. Wiley. – 1996. – 181 p.
- 6 Luque M. D. de Castro, Miguel Valcárcel Cases, Maria Teresa Tena. Analytical supercritical fluid extraction / M. D. Luque. Springer-Verlag. – 1994. – 321 p.
- 7 Johnston K.P. Supercritical fluid science and technology / K.P. Johnston. Am. Chem. Soc. – 1982. – 592 p.

References

- 1 Clifford T. Fundamentals of Supercritical Fluids. T. Clifford. Oxford University Press. 1999. 210 p.
- 2 Budich M., Brunner G.J., Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions. The Journal of Supercritical Fluids, 2003. 25. 1. P.45-55.
- 3 Lunin V.V. Physical chemical properties of nanocrystal heterogeneous catalists [Phisico-chimishescie svoistva nanokristalisheskih geterogennih katalisatorov]. *Supercritical Fluids: theory and practise – Sverhkritisheskie fluidi: teoria i praktika*, 2008. 3,2. P.82- 91.
- 4 Mc Hugh M.A., Krukonis V.Y. Supercritical fluid extraction: principles and practice Butterworth, 1986. 507 p.
- 5 Larry T. Taylor. Supercritical fluid extraction. T. Taylor Larry. Wiley, 1996. 181 p.
- 6 Luque M. D. de Castro, Miguel Valcárcel Cases, Maria Teresa Tena. Analytical supercritical fluid extraction. Springer-Verlag, 1994. 321 p.
- 7 Johnston K.P. Supercritical fluid science and technology. Am. Chem. Soc. , 1982. 592 p.

УДК 665.5

М.И. Байкенов¹, Ж.С. Ахметкаримова^{1*}, А. Тусипхан¹, Ма Фэн Юнь²¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда²Синьцзяньский университет, КНР, г. Урумчи

*E-mail: zhanarnf@mail.ru

Сравнительный анализ гидрогенизации каменноугольной смолы

Одним из перспективных и актуальных направлений является гидрогенизация первичной каменноугольной смолы (ПКС) и ее широких фракций. Однако прямая переработка ПКС и ее фракций затруднена из-за высокого содержания фенолов и ароматических углеводородов. С целью установления кинетических параметров гидрогенизации фракции ПКС с использованием нанокатализатора был проведен синтез нанокатализатора на основе железа, осуществлен процесс гидрогенизации в присутствии нанокатализатора, установлены выходы жидких продуктов и определена размерность поверхности твердых остатков. Установлено, что синтезированный нанокатализатор проявил высокую активность и селективность в процессе гидрогенизации.

Ключевые слова: первичная каменноугольная смола, гидрогенизация, нанокатализатора на основе железа, активность, селективность.

Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., Tussiphan A., Feng-Ma

Comparative analysis of coal tar hydrogenation

One of the most promising and important trends is the hydrogenation of PCT and its broad factions. However, the direct processing of PCT and its fractions is difficult due to the high content of phenols and aromatic hydrocarbons. In order to determine the kinetic parameters of PCT fractions hydrogenation using nanocatalyst synthesis of iron-based nanocatalyst was carried out. Hydrogenation process in the presence of nano-catalysts was utilized. The size of solid residue surfaces and the liquid products yield were determined. The synthesized nanocatalyst showed high activity and selectivity at the hydrogenation process.

Key words: primary coal tar, hydrogenation, of iron-based nanocatalyst, activity, selectivity.

Байкенов М.И., Ахметкәрімова Ж.С., Түсіпхан А., Ма Фэн Юнь

Тасшайыр гидрогенизациясының салыстырмалы анализі

Біріншілік тасшайыр (БТШ) және оның кең фракциясын гидрогенизациясы перспективті және көкейкесті бағыттардың бірі болып табылады. Алайда БТШ және оның фракциясын қайта өңдеу құрамындағы фенолдардың және ароматтық көмірсутектің жоғары санына байланысты қиындыққа түседі. БТШ және оның фракциясының нанокатализатор катысындағы гидрлеудің кинетикалық параметрлерін анықтау мақсатында, темір негізіндегі нанокатализатордың синтезі, гидрлеу үрдісі жүргізіліп, сұйық өнімдердің шығымы және қатты қалдықтардың беттік өлшемі анықталды. Синтезделген нанокатализатор гидрлеу үрдісінде жоғары белсенділігін және селективтілігін көрсететіні анықталды.

Түйін сөздер: біріншілік тасшайыр, гидрогенизация, темір негізіндегі нанокатализатор, активтілік, селективтік.

Введение

Исследования в области угольной промышленности показывают, что в настоящее время каменноугольную смолу подвергают обезвоживанию, дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки

получают фенолы, бензол, пиридиновые основания, нафталин и другие химические продукты [1,2]. Первичную каменноугольную смолу (ПКС) получают в условиях, исключаящих их высокотемпературный пиролиз, что позволяет использовать смолу как сырье для промышленного органического синтеза, представляющего большой интерес для производ-

ства товарных фенолов и доноров водорода. Но в Республике Казахстан и странах СНГ они не находят промышленного использования [3-5].

Согласно Посланию Президента Республики Казахстан Н.Назарбаева народу Казахстана от 14 декабря 2012 г: «...Цифровые и нанотехнологии, робототехника, регенеративная медицина и многие другие достижения науки станут обыденной реальностью, трансформировав окружающую среду...» «...Мы должны перейти от простых поставок сырья к сотрудничеству в области переработки энергоресурсов и обмену новейшими технологиями. К 2025 году мы должны полностью обеспечить собственный рынок горюче-смазочными материалами в соответствии с новыми стандартами экологичности...» «...Казахстан должен стать региональным магнитом для инвестиций. Наша страна должна стать самым привлекательным в Евразии местом для инвестиций и для трансферта технологий...» [6] ведутся поисковые работы по использованию нетрадиционных технологий и синтезу новых эффективных нанокатализаторов на основе элементов VIII группы периодической системы.

Фундаментальные знания о каталитических свойствах наносистем на молекулярном уровне и практическое использование их особенностей в значительной мере определяют успехи промышленного катализа, от которого зависит не только экономический потенциал ряда отраслей химической промышленности, но и экологическое состояние окружающей среды.

Уникальная микроструктура наносистем придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными металлами и химическими соединениями. Особенности нано- и микрогеометрии, а также высокая удельная поверхность наносистем открывают новые возможности для создания совершенных высокоизбирательных и активных катализаторов.

В работах исследователей [7,8] обнаружено, что нанокатализаторы более эффективны в процессе гидрогенизации угля по сравнению с известными катализаторами. Синтезированный нанокатализатор, с различным размером частиц железа, был испытан на активность и селективность в процессе гидрогенизации модельных органических веществ или их смесей [2, 9].

В работе [3] была изучена гидрогенизация каменноугольной смолы с целью получения сырого бензола. А гидрогенизационная переработка первичных каменноугольных смол для

получения моторного топлива и ценных органических веществ не проводилась. Следовательно, возникает необходимость исследования водородно-донорных свойств широкой фракции каменноугольной смолы под воздействием нанокатализаторов β -FeOOH и $\text{Fe}(\text{OA})_3$ в гидрогенизационной переработке.

Эксперимент

Объектом исследования служила фракция каменноугольной смолы до 175⁰С ТОО «Сары-Арка Спецкокс» г. Караганды (Республика Казахстан), техническая характеристика и групповой состав представлены в таблице 1.

Эксперименты по гидрогенизации проводили на автоклавной установке, объем химического реактора - 0.02 л. В качестве нанокатализатора использовали β -FeOOH и $\text{Fe}(\text{OA})_3$ синтезированные в КНР по методике, описываемой в работах [10, 11].

Предварительно обезвоженную фракцию первичной каменноугольной смолы подвергли каталитической гидрогенизации в атмосфере водорода, при добавлении нанокатализатора в количестве 0,5% - 5%. Более детальные условия процесса переработки приведены в табл. 2.

Исследование группового состава углеводородной части фракции каменноугольной смолы определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 5890/5972 MSD фирмы «Аджилент» (США). Условия хроматографирования: Колонка DB-XLB-5, 30мм×0,5мм; газ – гелий, 0,8 мл/мин; в интервале температур 50⁰С – 4 мин, 50-150⁰С – 10⁰С/ мин, 150-300⁰С – 20⁰С/мин, 300⁰С – 4 мин; испаритель: 200-300⁰С. Идентификация веществ проводилась по масс-спектральной базе данных NIST 98. Хроматограммы фракций смол приведены на рис. 1.

Топография поверхности нанокатализаторов β -FeOOH и $\text{Fe}(\text{OA})_3$, а также твердых остатков гидрогенизации снимались на атомно-силовом микроскопе JSPM-5400 фирмы JEOL. Образец запрессовывался в таблетку с помощью пресса. Съемка поверхности производилась в режиме AC-AFM (тип обратимой связи), метод измерения – «Топография». Площадь сканируемой поверхности 20×20 мкм, скорость сканирования 6 мкм/с. В процессе сканирования использовались зонды CSC37/AIBS фирмы MikroMasch. Полученные изображения анализировались с помощью программы WinsplllDataProcessing.

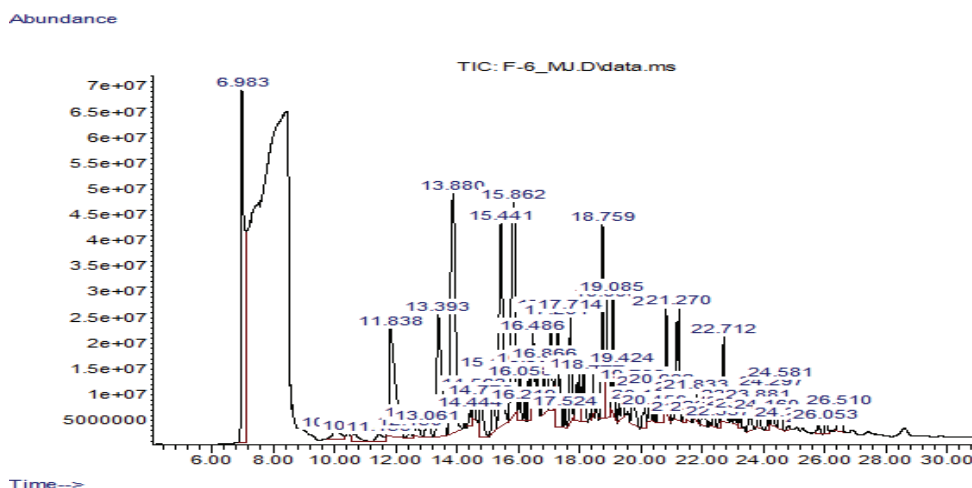
Таблица 1 – Фракционный состав исходной фракции каменноугольной смолы

Время, мин	Групповой состав	Содержание, %	Вероятность, %
3,189	Метил-2-октилциклопропен-1-октонат	7,38	87
6,054	N-метилацетамид	1,776	0,163
6,947	Гептан	7,9	91
7,375	Метилциклогексан	12,62	91
7,853	N,N-диметилформамид	6,04	86
8,063	Толуол	29,36	95
8,455	2-метилпропил эфир уксусной кислоты	0,693	64
11,230	Фенол	3,83	94
12,587	2-метилфенол	2,976	97
12,950	4-метилфенол	8,2	97
14,140	2-этилфенол	0,848	94
14,335	3,4-диметилфенол	4,004	97
14,690	2-этилфенол	6,288	90
15,157	Нафталин	0,9	94
15,783	2-этил-6-метилфенол	0,94	81
15,975	4-этил-3-метилфенол	1,026	93
16,337	2-этил-4-метилфенол	1,213	64
17,301	2-метилнафталин	1,43	96
17,404	Тридекан	1,042	96
19,098	Тетрадекан	0,815	94
20,728	Пентадекан	0,836	96
Содержание воды, %		2,5	
Вязкость, Пуаз		10,7	

Таблица 2 – Условия эксперимента (объем реактора 0.02 л)

№ эксперимента	τ , мин	T_{set} , °C	P , МПа	Смола, г	Катализатор		Выход, %
					г	%	
β-FeOOH							
1	180	420	3.0	20.00	0,1	0,5	88
2	180	420	3.0	20.00	0,2	1.0	92
3	180	420	3.0	20.00	0,6	3.0	83
4	180	420	3.0	20.00	1.0	5.0	78
Fe(OA) ₃							
5	180	420	3.0	20.00	0,1	0,5	88
6	180	420	3.0	20.00	0,2	1.0	79
7	180	420	3.0	20.00	0,6	3.0	84
8	180	420	3.0	20.00	1.0	5.0	98

a



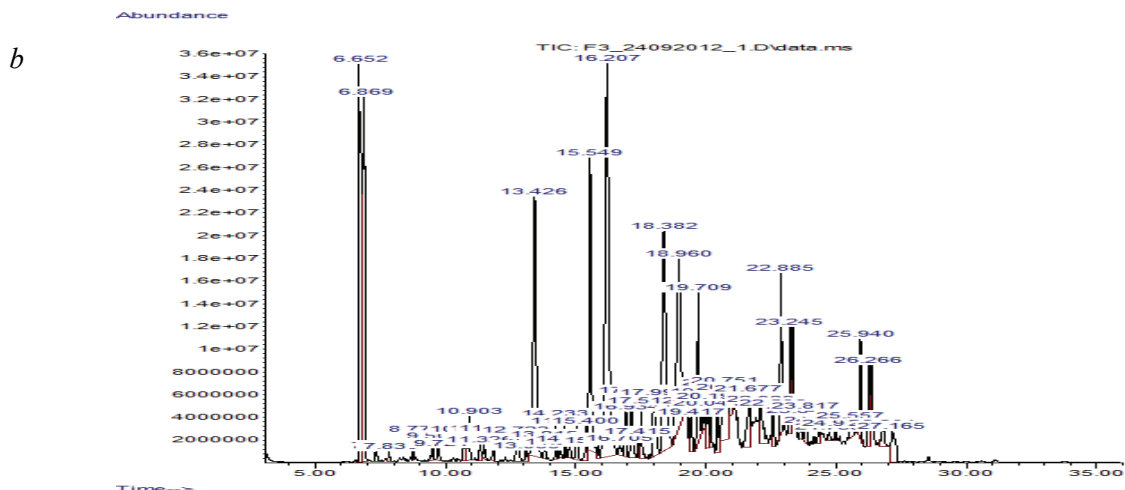


Рисунок 1 – Хроматограммы фракций каменноугольной смолы при взаимодействии нанокатализаторов (a - β -FeOOH; b - $\text{Fe}(\text{OA})_3$)

Результаты и Обсуждения

Полученные результаты показывают, что при размере частиц нанокатализатора 200 нм его активность на единицу массы фракции первичной каменноугольной смолы заметно возрастает. Сравнивая поведение наноразмерного катализатора $\text{Fe}(\text{OA})_3$ с известными катализаторами [7,8], можно отметить, что рассматриваемый наноразмерный катализатор при том же уровне конверсии CO, отличается большей селективностью в отношении образования жидких продуктов. На рисунке 2 и 3 представлены структура нанокатализатора и твердого остатка фракции первичной каменноугольной смолы после воздействия нанокатализатора в количестве 0,5%.

Методом ХМС анализа определяли продукты гидрогенизации и гидрогенолиза фракции ПКС в присутствии нанокатализаторов ($\text{Fe}(\text{OA})_3$, β -FeOOH). Активность и селективность синтезированных нанокатализаторов оценивали по выходу продуктов гидрирования. Органические вещества, вступая во взаимодействие с реакционными центрами, дезактивируют их, т.е. при уменьшении количества катализатора выход продуктов гидрирования уменьшается, а выход продуктов деструкции увеличивается. Сравнивая результаты, полученные при гидрогенизации смолы в

присутствии нанокатализаторов $\text{Fe}(\text{OA})_3$ и FeOOH в различных соотношениях в среде водорода, можно заключить, что степень конверсии смолы при использовании первого катализатора ниже, чем во втором, т.к. в процессе гидрогенизации в присутствии нанокатализатора FeOOH выход группового состава фракции ниже (78,71%), чем при использовании $\text{Fe}(\text{OA})_3$ (92,42%). Проведенные исследования подтверждают эффективность применения нанокаталитической добавки $\text{Fe}(\text{OA})_3$ в процессе гидрогенизации фракции каменноугольной смолы.

Вместе с тем известно, что устойчивость суспензии во многом определяется размером твердых частиц, входящих в ее состав: сильное уменьшение их размера заметно снижает склонность системы к расслоению [12]. Использование наноразмерных катализаторов позволяет существенно стабилизировать систему и практически полностью избежать внутридиффузионных ограничений. Результаты проведенных экспериментов (табл. 3) по гидрогенизационной переработке каменноугольной смолы показали, что расход катализатора 3; 5% $\text{Fe}(\text{OA})_3$ позволяет добиться в процессе гидрогенизации увеличение выхода активного атомарного водорода, который препятствует реакциям конденсации и понижает стабильность ассоциатов.

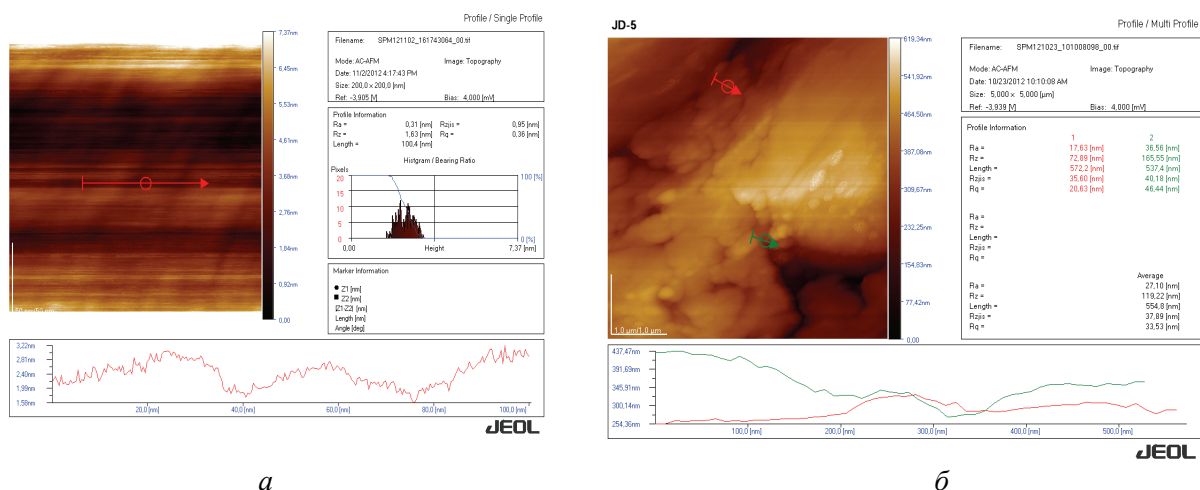
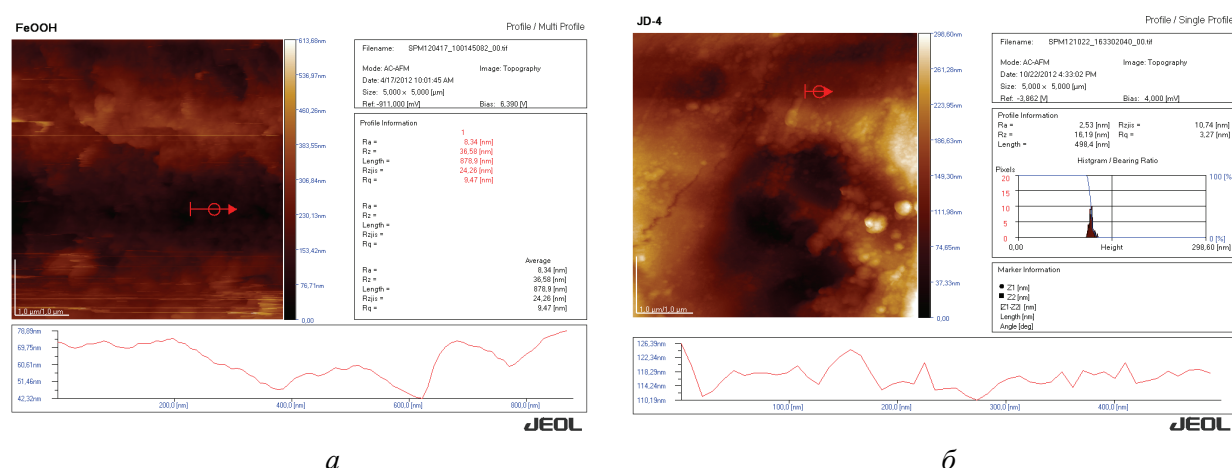


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок нанокатализатора FeOOH (а) и твердого остатка (б)

Рисунок 3 – Электронно-микроскопический снимок нанокатализатора Fe(OA)₃ (а) и твердого остатка (б)Таблица 3 – Фракционный состав фракций каменноугольной смолы при взаимодействии нанокатализаторов FeOOH и Fe(OA)₃

Групповой состав	Содержание катализатора, %			
	3 % FeOOH	5 % FeOOH	3 % Fe(OA) ₃	5 % Fe(OA) ₃
Фенол	7,07	4,091	7,336	7,723
4-метилфенол	6,179	2,777	13,622	14,65
2-этилфенол	1,026	0,950	1,824	1,758
2,4-диметилфенол	4,034	-	7,386	-
Нафталин	0,784	1,236	2,343	2,589
2-этил-5-метилфенол	-	1,5	2,065	2,482
1-метилнафталин	4,173	-	2,897	-
2-метилнафталин	0,730	1,249	3,343	2,637
Тридекан	0,830	-	-	1,691
Тетрадекан	9,498	-	2,248	1,729
Пентадекан	8,414	-	1,744	-
Гексадекан	6,864	-	0,959	-
2,3-дегидро-1,6-диметил-1Н-инден	-	-	1,054	0,581
2,3-дегидро-4,7-диметил-1Н-инден	-	-	1,414	3,114

Продолжение таблицы 3

2,6-диметилнафталин	4,814	-	0,469	-
1,4-диметилнафталин	13,93	-	1,780	1,357
2,3-диметилнафталин	2,645	-	0,662	2,122
1,6,7-триметилнафталин	6,855	-	0,198	-
Гептадекан	3,685	-	0,976	-
Ундекан	-	-	0,875	0,816
Додекан	-	-	0,596	0,914

На основании экспериментальных исследований гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы установлено, что в структуре смол и асфальтенов содержатся группы R-O-R, гидролиз которых, вероятно, будет происходить с образованием фенолов [13,14]. Содержание в продуктах реакции углеводородов и кислородсодержащих соединений, а также перераспределение групповых составляющих фракции первичной каменноугольной смолы при гидрогенизационных превращениях позволяет предположить, что деструкция асфальтенов протекает по алкильным заместителям, содержащим связи углерод-гетероатом [14]. В процессе каталитического распада фракций первичной каменноугольной смолы содержание фенолов по сравнению с исходной фракцией (3,83%), увеличивается с 7,07 до 7,72% в соответствии с добавляемым количеством нанокатализатора. С точки зрения механизма протекающей реакции, происходит гетеролитический распад молекулы исходного вещества непосредственно в присут-

ствии нанокатализатора по карбоний-ионному механизму с преимущественным образованием углеводородов с третичным атомом углевода (разветвленные структуры).

Заключение

Таким образом, проведена оценка влияния каталитических добавок FeOOH и Fe(OA)₃ на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы. По результатам проведенных экспериментов можно заключить, что наноразмерный катализатор Fe(OA)₃ является новой разработанной каталитической добавкой, способствующей более глубокой химической модификации и деструкции органической массы углеводородного сырья, приводящей к значительно более высокому выходу светлых продуктов. Вследствие этого поиск и применение нанокаталитических добавок в процессе переработки позволяет повысить эффективность известных в данной области технологий.

Литература

- 1 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. – 2006. – № 1. – P. 148-150
- 2 Гудун К.А., Байкенов М.И., Тусипхан А., Ма Фэн Юнь. Каталитическая гидрогенизация модельных объектов в присутствии нанокатализатора β -FeOOH // Actualne problemy nowoczesnych nauk – 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji.–Vol.44.Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. – Przemysł: Nauka i studia, 2012 – P. 87-91.
- 3 Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1990. – 160 с.
- 4 Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. – М.: Металлургия, 1992, 256 с.
- 5 Патент РК № 6900, Карасев Н.И., Кучин В.Н., Окрут И.И. 1995 Гидродинамический нагреватель
- 6 <http://www.akorda.kz>
- 7 Байкенов М.И., Амерханова Ш.К., Уали А.С. Способ извлечения фенолов из каменноугольной смолы путем экстракционной и кавитационной обработки. Заключение о выдаче инновационного патента на изобретение №022739. 08.09.2011г. МЮ РК.
- 8 Головин Г.С., Малолетнев А.С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования // Под общ. Ред. В.М. Щадова. М: НТК «Трек», 2007. – 292 с.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng-yun. Hydrogenation of a model mixture of anthracene with benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. – 2010. – Vol. 44, № 6. – P. 419–422.
- 10 Хаждиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов // Нефтехимия. –2011. –Т.51, №2. – С.84-95.
- 11 Jongnum Park Hwangjinanet. al Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals// Nature Publishing Group. – 2004. – №12. – P.891-895
- 12 DilnurTalifu, Fengyun Ma, Yuan Xue. The heat recovery equipment design of primary furnace/exhaust gas: coil heat exchanger//The Herald KSU. – 2011. – №4 (62). – P.64-68.

13 Любименко В.А., Петрухина Н.Н., Туманян Б.П., Колесников И.М. Термодинамические параметры реакций превращения некоторых компонентов тяжелых нефтей при паротепловом воздействии //Химия и технология топлив и масел. – 2012. - №4. – С.27-33.

14 Katritzky A.R., Nichols D.A., Siskm M. et al Reactions in high-temperature aqueous media //Chem Rev. – 2001. – Vol.101, №4. – P.837-892.

References

- 1 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium. *Fuel*. 2006 . 1. P. 148-150
- 2 Gudun KA, Baikenov MI, Tusiphan A., Ma Feng Yun . Catalytic hydrogenation in the presence of model objects nanocatalysts β -FeOOH. Actualne problemy nowoczesnych nauk. 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. 44.Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. Przemysł: Nauka i studia, 2012. P. 87-91.
- 3 Chistyakov A.N. Chemistry and technology of coal tar. [*Himija i tehnologija pererabotki kamennougol'nyh smol*].Chelyabinsk: Metallurgy. Chelyabinsk branch, 1990. 160 P.
- 4 Gogoleva T.I., Shustikov V.I. Chemistry and processing of coal tar. [*Himija i pererabotka kamennougol'noj smoly*]. Moscow: Metallurgy, 1992, 256 p.
- 5 RK patent no 6900, Karasev N.I., Kuchin V.N., Okrut I.I. 1995, Hydrodynamic heater.
- 6 <http://www.akorda.kz>
- 7 Baikenov M.I., Amerkhanova Sh.K., Yali A.S. Method of extraction of phenols from coal tar by extraction and cavitation treatment . Conclusion extradition innovative patent for invention number 022739. 08.09.2011. MJ RK .
- 8 Golovin, GS, AS Maloletnev Complex processing of coal and increase their effectiveness [*Kompleksnaja pererabotka uglej i povyshenie jeffektivnosti ih ispol'zovanija*] Edited by V.M. Shchadov. Moscow, 2007, 292 p.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng-yun. Hydrogenation of a model mixture of anthracene with benzothiophene. *Solid Fuel Chemistry*. 2010. 44, 6. P. 419-422.
- 10 Hazhdiev S.N., Liadov A.S., Krylov M.V., Krylov A. Fischer-Tropsch synthesis in a three-phase system in the presence of nanoscale catalysts [*Sintez Fishera-Tropsha v trehfaznoj sisteme v prisutstvii nanorazmernyh katalizatorov*]. *Neftehimija – Petroleum chemistry*, 2011. 51, 2. P.84 -95.
- 11 Jongnum Park Hwangjinanet. al Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. Nature Publishing Group, 2004. 12. P.891 -895.
- 12 Dilnur Talifu, Fengyun Ma, Yuan Xue. The heat recovery equipment design of primary furnace / exhaust gas: coil heat exchanger. *The Herald KSU*. 2011. 4 (62). P.64- 68.
- Lyubimenko V.A., Petrukhina N.N., Tumanyan B.P., Kolesnikov I.M. Thermodynamic parameters of conversion reactions of some components of heavy oils with steam stimulation [*Termodinamicheskie parametry reakcij prevrashheniya nekotoryh komponentov tjazhelyh neftej pri paroteplovom vozdejstvii*]. *Himija i tehnologija topliv i masel – Chemistry and technology of fuels and oils*. 2012. 4. P.27-33.
- 13 Katritzky A.R., Nichols D.A., Siskm M. et al Reactions in high-temperature aqueous media. *Chem Rev*. 2001 . 101, 4 . P.837- 892.

УДК 615.014.65

С.З. Наурызова^{1*}, М.С. Сатаев², Ш.Т. Кошкарбаева², Г.Ж. Елигбаева¹¹Казахский национальный технический университет им. К. Сатпаева,
Республика Казахстан, г. Алматы²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова,
Республика Казахстан, г. Шымкент

*E-mail: saule_nauрызova@mail.ru

Получение медьфосфорных покрытий и исследование их микротвердости

В статье приводятся результаты получения медьфосфорных покрытий на поверхности различных материалов. Показана технология нанесения токопроводящих пленок фосфида меди на металлические и диэлектрические материалы с целью получения основы для дальнейшей металлизации. Подготовка поверхности металлических изделий заключалась в механической обработке, обезжиривании и травлении с целью обнажения структуры металла, а диэлектрические поверхности подвергались операциям обезжиривания и травления для обеспечения необходимой шероховатости. Результаты показали, что твердость медьфосфорных пленок превышает как твердость гальванического никеля и хрома, так и твердость химического никеля. Медьфосфорные покрытия, полученные низкотемпературным газофазовым восстановлением поверхностных пленок сульфата меди, состоят из фосфида меди Cu_3P , который придает покрытию повышенную твердость.

Ключевые слова: Химическая металлизация, фосфин, фосфид меди, твердость медьфосфорных покрытий, гальванические покрытия.

S.Z. Nauryzova, M.S. Satayev, Sh.T. Koshkarbayeva, G.Zh. Yeligbayeva

Preparation of the copper-phosphoric coatings and study of their microhardness

The paper represents results of obtaining the copper-phosphorus coatings on the surface of various. Technology of applying conductive copper phosphide films on metal and dielectric materials is shown. Surface preparation of metal products was in mechanical treatment, degreasing and etching with a view to expose the structure of the metal and dielectric surface is subjected to a degreasing and etching to provide the necessary roughness. The results showed that the hardness of the copper-phosphorus coatings is higher than the hardness of nickel and chromium plating and chemical nickel hardness. The copper-phosphorus coatings produced by low-temperature gas-phase reduction of surface copper sulfate films consist of copper phosphide Cu_3P , which imparts increased hardness of coating.

Key words: chemical metallization, phosphine, copper phosphide, hardness of copper-phosphoric coatings, electroplating.

С.З. Наурызова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева, Г.Ж. Елігбаева

Мысфосфор қаптамасын алу және оның микрөкаатылығын зерттеу

Мысфосфор қаптамасын химиялық жолмен алу әдісі өңделген. Мыс фосфидінің ток өткізетін қабыршақтары металдық және диэлектрлік материалдардың бетіне қондыру технологиясы көрсетілген. Металдан жасалған бұйымдарының беттері механикалық өңдеу, майсыздандыру және қышқыл мен сілтілік өндеуден өткізіледі, ал диэлектрлік материалдарының беті осындай алдын ала өндеуден өтіп бұдыр болады және қаптама жақсы жабысады. Нәтижесінде мысфосфорлық қаптамаларының қаттылығы гальваникалық никель мен хром қабыршақтардың және химиялық никель қабыршақтың беріктілігінен асады. Фосфин құрамды газбен беттік аудандағы мыс қосылысын тотықсыздандырып, беттік ауданға жоғары қатты қасиет беретін мыс фосфиді пайда болады.

Түйін сөздер: химиялық металдандыру, фосфин, мыс фосфиді, мысфосфор қаптамаларының қаттылығы, гальваникалық қаптаулар.

Введение

Функциональные свойства деталей и инструментов во многом определяются структурой и свойствами поверхностных слоев. Модификация поверхностных слоев позволяет формировать покрытия, обладающие уникальным сочетанием свойств, которые принципиально отличаются от свойств материалов, обработанных традиционными методами. Нанесение на рабочую поверхность разнородных материалов приводит к формированию принципиально нового композиционного наружного слоя, который обеспечивает готовому изделию его соответствие практически всему комплексу технологических и эксплуатационных требований, включая прочность сцепления образованного слоя с материалом основы, твердость, износ-, тепло- и жаростойкость, жаропрочность, коррозионную стойкость [1]. Замена металла композитами значительно облегчает конструкцию и на порядок увеличивает ресурс узлов и агрегатов.

Металлизированные пластмассы своими физико-механическими и химическими свойствами, а также эксплуатационным поведением сильно отличаются как от пластмасс, так и от металлов. Металлизированные пластические массы сочетают низкую плотность и простоту переработки, присущие полимерам, с такими преимуществами металлов, как электропроводность и высокая поверхностная твердость. Существуют различные способы получения металлизированных пластмасс [2, 3].

Химико-электролитическая металлизация производится путем обработки пластмассовых деталей в растворах, в которых металлические покрытия получают в результате восстановления ионов металла, присутствующего в растворе, под действием восстановителей. Полученный тонкий слой восстановленного металла затем усиливается гальваническим способом до необходимой толщины.

Химическое восстановление металлов на поверхности пластмассы является основной операцией при получении токопроводящего слоя. Для этого предварительно проводятся операции обезжиривания, травления и активирования. Прочность сцепления металлических покрытий с поверхностью пластмассы зависит от способов подготовки поверхности и природы пластмассы. В результате активирования на поверхности пластмассы образуются микроскопические зародыши обычно из палладия или

серебра, которые служат катализаторами последующей реакции химического восстановления металлов [2, 3].

Реакции химического восстановления металлов являются автокаталитическими, т.е. металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Для осаждения необходимо, чтобы растворенный восстановитель был достаточно сильным и активным, а образовавшийся металл действовал на реакцию восстановления как катализатор.

Изучение реакций химического восстановления частиц на границе раздела диэлектрик-раствор, металл-раствор открывает возможность влиять на свойства материала, развитость его поверхности. Для химического осаждения металлов используют различные восстановители: гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид, боразины, гидразинборан, а также ионы металлов в низшей степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+}).

Выбор восстановителя определяется главным образом природой осаждаемого металла. Так, например, окисление формальдегида при комнатной температуре катализирует медная поверхность, поэтому формальдегид широко применяют в процессах химического меднения. Гипофосфит в качестве восстановителя используют для получения никелевых и кобальтовых покрытий, так как именно эти металлы обладают в достаточной степени автокаталитическими свойствами [3].

Химические покрытия в зависимости от функциональных свойств осаждают на черные металлы и сплавы, цветные металлы, а также на неметаллические поверхности (пластмасса, керамика, фарфор, стекло) [4]. Перед нанесением химического покрытия поверхность образца должна быть подготовлена соответствующим образом. Характер предварительной обработки поверхности зависит от природы материала, на который осаждается химическое покрытие. Химический способ нанесения покрытий находит применение для металлизации диэлектриков, придавая поверхности электропроводящие свойства.

При восстановлении гипофосфитом в покрытия часто включается фосфор из самого восстановителя. Осаждение таких сплавов представляет значительный интерес, так как это дает возможность изменять в широких преде-

лах свойства покрытий, в частности, увеличивает твердость [5]. Так, при химическом никелировании наряду с никелем в покрытие переходит часть фосфора, входящего в состав гипофосфит иона. Образующаяся при этом фосфидная фаза придает покрытию повышенную твердость по сравнению с чистым никелем. Исходя из этого, такое покрытие можно считать композиционным никелевым покрытием, содержащим в качестве второй фазы фосфида никеля.

Нами разработана технология нанесения токопроводящих пленок фосфида меди на диэлектрические материалы с целью получения основы для дальнейшей металлизации. Данная технология основана на использовании в качестве восстановителя фосфина, который может восстанавливать соединения меди до фосфида.

Целью работы является получение фосфидной пленки на поверхности различных мате-

риалов и исследование ее функциональных свойств.

Эксперимент

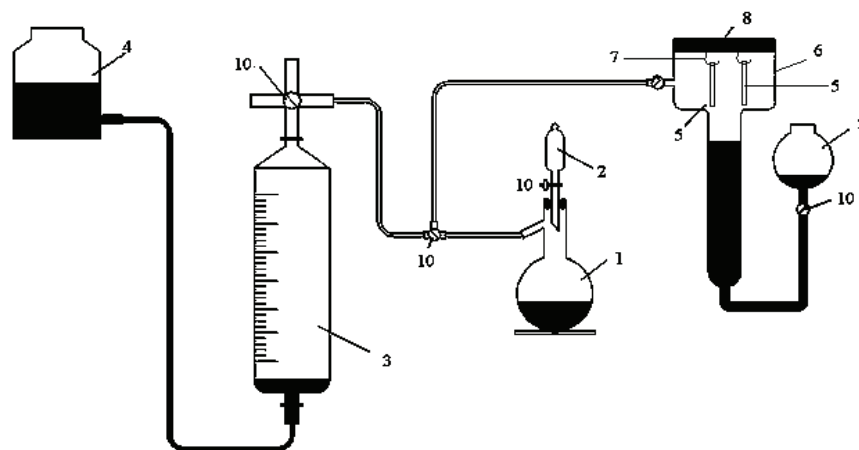
Процесс получения фосфидных пленок состоит из следующих последовательных операций:

- предварительная подготовка образцов, представляющих собой прямоугольные пластины размером 2×4 см, известными в гальванотехнике методами [6];

- смачивание поверхности образцов раствором сульфата меди путем окунания их на 3-5 секунд в раствор, содержащий 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При этом на поверхности образца остается пленка раствора толщиной 50-70 мкм.

- обработка поверхности фосфинсодержащим газом.

Для получения медьфосфорных пленок использовалась установка, схема которой приведена на рисунке 1.



1 – реакционный сосуд; 2 – бюретка; 3 – сосуд для сбора фосфинсодержащего газа;
4, 9 – уравнивающие сосуды; 5 – образец; 6 – камера металлизации; 7 – крючки для подвешивания образцов;
8 – крышка камеры; 10 – краники.

Рисунок 1 – Схема установки для получения медьфосфорных пленок

Для этого в реакционный сосуд 1 помещали рассчитанное количество фосфида цинка и из бюретки 2 приливали небольшими порциями 30%-ную серную кислоту. Выделяющийся при этом фосфинсодержащий газ собирали в емкости 3. При этом при помощи уравнивающего сосуда 4 создавали в сборной емкости небольшое разрежение. Образцы 5 помещали в камеру металлизации 6 при помощи крючков 7, установленных на крышке камеры 8. Затем при помощи уравнивающих сосудов 4 и 9 перека-

чивали из сборной емкости 3 необходимое количество газа.

Металлизацию проводили до тех пор, пока не происходило уменьшение объема газа (определялось при помощи изменения объема воды в нижней части камеры).

Непрореагировавшую часть фосфинсодержащего газа обезвреживали путем продувки через слой раствора бихромата калия (на рисунке не показано). В качестве запорной жидкости использовалась вода.

Образцы после камеры металлизации тщательно промывали проточной водой от побочных продуктов реакции металлизации и сушили на воздухе. Обычно процесс заканчивается в течение 7-10 минут.

После окончания реакции остатки непрореагировавшего фосфинсодержащего газа обезвреживали продувкой через раствор дихромата калия [7]. Образец, покрытый пленкой фосфида меди, многократно промывали проточной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе.

Для определения состава медьфосфорной пленки использовали также метод рентгенофазового анализа.

При этом медьфосфорную пленку наносили на металлические (медь, никель) и неметаллические (полихлорвинил) поверхности.

Микротвердость полученных медьфосфорных покрытий измеряли с помощью электронного программируемого твердомера Темп-2. Твердость определялась по шкале твердости НВ (Бринелля). Абсолютная погрешность по ГОСТу 9031-78 составляла ± 10 НВ. Измерения проводили на образцах из стали и меди.

На стальные образцы для предотвращения контактного выделения меди при окунании в раствор сульфата меди, предварительно наносился слой никеля толщиной 1 мкм.

Для сравнения на образцы наносились гальванические покрытия из никеля и хрома, а также химический никель. Средняя толщина этих покрытий составляла 1 мкм.

Гальваническое никелирование проводили в электролите состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, NaCl – 20 г/л, H_3BO_3 – 20 г/л, $\text{pH}=5,5$, при плотности тока 2 А/дм², температуре электролита 20-22⁰С.

Гальванический хром осаждали из электролита: CrO_3 – 100 г/л, H_2SO_4 – 1 г/л, плотность тока 30 А/дм².

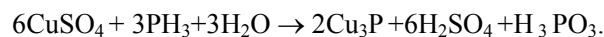
Химическое никелирование проводили в электролите следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л, NaH_2PO_2 – 10 г/л, CH_3COONa – 10 г/л, температура электролита 90⁰С.

Толщина медьфосфорной пленки, полученной на основах из меди, составляла 0,5 мкм, а основах из никелированной стали – 0,2-0,25 мкм. Разница в толщине покрытия связана с различной смачиваемостью основ. Так, основа из меди удерживала в два больше раствора, чем основа из никелированной стали.

Результаты и обсуждение

При получении фосфидных фаз восстанов-

лением соединений меди газообразным фосфином протекает реакция образования фосфида меди:



Данную реакцию можно использовать для получения фосфидных пленок на поверхности различных материалов.

Толщина полученной пленки составляет 0,3-0,6 мкм, полублестящая, цвет от темно-серого до черного. Электрическая проводимость покрытий, полученная измерением сопротивления покрытия методом постоянного тока, составила $359 \div 400 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

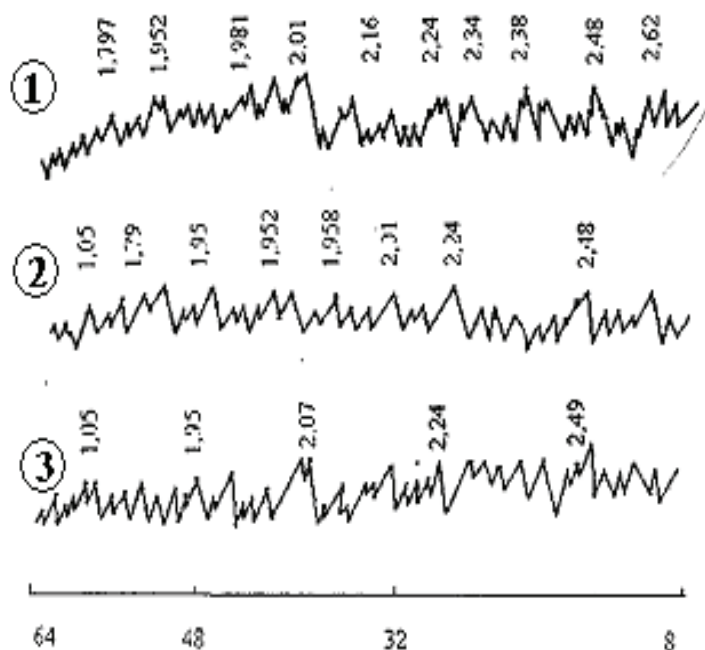
Химическим анализом установлено, что содержание фосфора в пленке 10-12%. Это позволяет идентифицировать полученный фосфид как Cu_3P , где содержание фосфора составляет 12,1 %.

Данные проведенного рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 2, показывают, что во всех полученных рентгенограммах наблюдается образование пленки фосфида меди Cu_3P , которому соответствуют дифракционные линии с параметрами межплоскостных расстояний 2,49 Å; 2,01 Å; 1,95 Å; 1,79 Å.

Благодаря включению фосфора химически осажденный никель более стоек к агрессивным средам [8].

Из приведенных в таблице 1 экспериментальных данных следует, что твердость медьфосфорных пленок превышает как твердость гальванического никеля и хрома, так и твердость химического никеля. Этот факт хорошо подтвержден измерениями твердости покрытий, полученных химическим никелированием. Такие покрытия содержат до 10 % фосфида никеля, и именно этим объясняется их высокая твердость по сравнению с никелевыми покрытиями, полученными гальваническим способом [9]. Кроме того, более высокое содержание фосфидов (в данном случае меди) должно обеспечивать соответственно и более высокую твердость в сравнении с покрытиями, полученными путем химического никелирования. Это подтверждается данными эксперимента, приведенными в таблице 1.

На структуру пленок фосфида меди оказывает влияние и материал основы. На основах из меди твердость выше, чем на основах из никелированной стали (соответственно 437 и 319). Возможно, на поверхности стали образуется менее прочная структура частиц фосфида меди.



Основа материалов, на которые осаждена медьфосфорная пленка:
1 – полихлорвинил; 2 – медь; 3 – никель.

Рисунок 2 – Рентгенограммы медьфосфорных пленок

Таблица 1 – Твердость различных видов покрытий на основах из стали и меди

Материал основы	Первый слой покрытия	Второй слой покрытия	Твердость, НВ
сталь	-	-	237
сталь	Гальванический никель	-	250
сталь	Гальванический никель	Гальванический хром	254
сталь	Гальванический никель	Химический никель	260
сталь	Гальванический никель	Фосфид меди	319
медь	-	-	237
медь	Гальванический никель	-	241
медь	Гальванический хром	-	262
медь	Фосфид меди	-	437

Заключение

Разработанный метод позволяет получать покрытия на неметаллических материалах без использования дорогостоящего и дефицитного металла (палладий, серебро), не требует высоких температур, что особенно важно при металлизации нетермостойких полимерных материалов. Если получаемая при этом толщина покрытия недостаточна, то ее можно увеличить

путем химической металлизации или гальваническим методом [10].

Таким образом, медьфосфорные покрытия, полученные низкотемпературным газофазовым восстановлением поверхностных пленок сульфата меди, состоят из фосфида меди Cu_3P , который придает покрытию повышенную твердость. Для получения хорошего сцепления покрытия с основой необходима предварительная обработка поверхности изделия по

принятым в гальванотехнике технологическим схемам. Для металлических изделий это операции механической обработки, обезжиривания и травления с целью обнажения структуры

металла, а для неметаллических изделий – обезжиривание и травление для обеспечения необходимой шероховатости.

Литература

- 1 Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990. – 356 с.
- 2 Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. – Л.: Машиностроение, 2002. – 180 с.
- 3 Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
- 4 Петрова Т.П. Химические покрытия // Соросовский образовательный журнал – 2000. – №11. – С. 78-83.
- 5 Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1997. – 356 с.
- 6 Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
- 7 Кошкарбаева Ш.Т., Тобылова А.А., Омашева К.К., Абилядаева К. Металлизация диэлектрических материалов // Труды МНМК: Актуальные проблемы образования, науки и производства. – Шымкент, 2008. – С.39-42.
- 8 Яп. пат. 49-145466, 1982.
- 9 Вишенков С.А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.: Машиностроение, 1985. – 488 с.
- 10 Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Кожакулов Н.К., Наурызова С.З., Тукибаева А.С. Получение поверхностных пленок фосфида меди. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Т. 3. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 173.

References

- 1 Borodin I.N. Powder galvanotechnics [*Poroshkovaya gal'vanotekhnika*]. Moscow, 1990. 356 p.
- 2 Il'in V.A. Metallization of dielectrics [*Metallizatsiya dielektrikov*]. Leningrad, 2002 180 p.
- 3 Shalkauskas M., Vashkylis A. Chemical metallization of plastics [*Khimicheskaya metallizatsiya plastmass*]. Leningrad, 1985. 144 p.
- 4 Petrova T.P. Chemical coatings [*Khimicheskie pokrytiya*]. *Sorosovskiy obozrevatel'nyy zhurnal – Soros Educational Journal*, 2000. 11. p. 78-83.
- 5 Sayfullin R.S. Composite coatings and materials [*Kompozitsionnye pokrytiya i materialy*]. Moscow, 1997. 356 p.
- 6 Electroplating in engineering. Edited by Shlugera M.A. [*Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii*]. Moscow, 1985. 1. 240 p.
- 7 Koshkarbaeva Sh. T., Tobilova A.A., Omasheva K.K., Abildaeva K. Metallization of dielectric materials [*Metallizatsiya dielektricheskikh materialov*]. Proceedings of conf: MNMK: Actual problems of education, science and production. Shimkent, 2008. P.39-42.
- 8 Japan pat. 49-145466, 1982.
- 9 Vishenkov S.A. Chemical and thermochemical methods electro deposition of metal coatings [*Khimicheskie i elektrotermicheskie sposobi osazhdeniya metallopokrytiy*]. Moscow, 1985. 488 p.
- 10 Sataev M.C., Koshkarbaeva Sh.T., Kozhakulova N.K., Nauryzova S.Z., Tukibaeva A.S. Obtaining surface films of copper phosphide [*Poluchenie poverkhnostnykh plenok fosfida medi*]. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book of abstr., vol.3. Volgograd: IUNL VolGTU, 2011. p. 173.

УДК 544.454:615.857.064.15

Д.Х. Сембаев, Ф.А. Ивановская*, Н.А. Верещагин

Центр физико-химических методов исследования и анализа

Казахского национального университета им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: ivanovskaya_faina@mail.ru

Влияние дисперсности оксидов V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 на реологические показатели шихты V-Ti-Zr-катализаторов и их каталитические свойства в реакции окисления β -пиколина

Изучено влияние дисперсности оксидов V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 на прочность V-Ti-Zr-катализаторов. Показано, что наилучшим сочетанием прочности, каталитических свойств и селективности в реакции окисления 3-пиколина в никотиновую кислоту обладает катализатор, в состав которого входят метаванадат аммония, метатитановая кислота и оксид циркония. Наиболее высокой стабильностью обладает катализатор с молярным соотношением $NH_4VO_3 : H_2TiO_3 : ZrO_2 = 1 : 4 : 8$ (в пересчете на V_2O_5 и TiO_2). Он проявил наиболее высокую избирательность в реакции окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту (83%).

Ключевые слова: ванадий-титан-циркониевые катализаторы, дисперсный состав катализаторов, β -пиколлин, прочность, селективность.

D.Ch. Sembaev, F.A. Ivanovskaya, N.A. Vereshchagin

The effect of dispersed oxides V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 on rheological characteristic of V-Ti-Zr-catalysts and their catalytic properties at the oxidation reaction of - β picoline

Influence of dispersion of oxides V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 on durability of V-Ti-Zr of catalysts is studied. It is shown that the disperse structure of initial components of V-Ti-Zr-oxide catalysts defines dispersion of the ready catalyst that influences its catalytic properties. It is possible to increase dispersion of the catalyst by replacement of oxides of vanadium and titan by metavanadate ammonium and metatitanic acid. The optimum quantitative ratio of initial components of the catalyst is defined. The mass ratio of initial compounds for the catalyst synthesis equal to 1:4:8 for $NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2$ (in terms of oxides V, Ti and Zr). The catalyst has the greatest selectivity at oxidation of 3-methylpyridin to nicotinic acid (83%).

Key words: vanadium-titanium-zirconium catalysts, disperse catalyst composition, β -picoline, strength, selectivity.

Д.Х. Сембаев, Ф.А. Ивановская, Н.А. Верещагин

V-Ti-Zr- катализаторлар шихтасының реологиялық көрсеткіштеріне V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 оксидтері дисперстіліктерінің әсерін және олардың β -пиколлин тотығу реакциясындағы каталитикалық қасиеттерін зерттеу

V-Ti-Zr-катализаторларының беріктілігіне V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 оксидтері дисперстіліктің әсері зерттелді. V-Ti-Zr-оксидті катализаторларының бастапқы компоненттерінің дисперсті құрамы дайындалған катализатор дисперстілігін анықтап оның каталитикалық қасиетіне әсер ететіні көрсетілді. Катализатор дисперстілігін ұлғайту титан мен ванадий оксидтерін аммоний метаванадаты мен метатитан қышқылына ауыстыру жолымен жүзеге асты. Катализатордың бастапқы компоненттерінің тиімді сандық қатынасы анықталды. Катализатор синтездеудің бастапқы қосылыстарының массалық қатынасы (V, Ti және Zr оксидтерне есептегенде) $NH_4VO_3:H_2TiO_3:ZrO_2 = 1:4:8$ болғанда беріктігі жеткілікті дәрежедегі гранулалар алуды қамтамасыз етеді. Катализатордың осы құрамы 3-метилпиридиннің никотин қышқылында (83%) тотығуының көбірек мәніне ие болады.

Түйін сөздер: ванадий-титан-цирконийлы катализаторлар, катализаторлардың дисперстік құрамы, β -пиколлин, беріктік, селективтілік.

Введение

Анализ литературных данных и собственные исследования модифицированных оксидованадиевых катализаторов показали, что V-Ti-Zr оксидные катализаторы являются перспективными в окислении 3-метилпиридина в никотиновую кислоту [1,2]. Так, на катализаторе состава $V_2O_5:TiO_2:ZrO_2 = 1:4:8$ была достигнута селективность превращения метилпиридина 83%. Однако, методика приготовления катализатора из смеси порошкообразных оксидов V, Ti и Zr путем таблетирования довольно сложна, приводит к появлению отходов в виде крошки и пыли, а, следовательно, неэкологична.

Для получения прочных гранул без сколов, трещин, раковин и прочих деформаций исходная катализаторная шихта должна обладать определенными реологическими свойствами. Эти свойства и, соответственно, формуемость контактной массы можно регулировать изменением влажности, введением различных добавок, смешиванием материалов с различными структурно-механическими свойствами и механической обработкой [3,4].

Дисперсный состав катализаторов является определяющим фактором в формировании активной поверхности катализаторов и, следовательно, их каталитических свойств [1].

Дисперсность в большой степени зависит от исходного сырья, его химического состава, а также от методики подготовки контактной массы к формованию [3,5].

В связи с этим, в настоящей работе исследовано влияние состава, дисперсности используемых компонентов на реологические свойства ванадий-титан-циркониевых катализаторов.

Эксперимент

1. Исходные вещества и продукты окислительных превращений 3-метилпиридина

В работе использовались реактивы и соединения, синтезированные по описанным в литературе методам. Во всех случаях вещества предварительно подвергались очистке перекристаллизацией, перегонкой и тщательно высушивались. Характеристики ряда соединений приведены в таблице 1.

2. Исходные компоненты для приготовления катализаторов

Использовались готовые порошкообразные товарные оксиды: V_2O_5 марки "хч", TiO_2 марки "чда" и ZrO_2 марки "хч"; метаванадат аммония NH_4VO_3 марки "чда".

Тонкоразмолотая метатитановая кислота H_2TiO_3 (гидратированный диоксид титана)-полупродукт в производстве TiO_2 .

Таблица 1 – Физико-химические показатели веществ, использовавшихся в работе

Наименование вещества	Квалификация	Тплав, °C	Ткип., °C	n_d^{20}
Пиридин	чда	–	112/680мм	1,5100
3-метил-пиридин	чда	–	140/694 мм	1,5043
Пиридин-3-альдегид	ч	не изв.	95-97/15 мм	1,550
Никотиновая кислота	фармакопейная	235,5	-	-

Гелеобразный оксид ванадия был приготовлен по следующей методике:

пентоксид ванадия плавил в платиновой чашке и при перемешивании вливали в холодную дистиллированную воду. После отстаивания в течение 1-2 часов содержимое отфильтровывали для отделения от нерастворившегося осадка. Полученные таким путем коллоидные растворы содержали до 10-12 г/л V_2O_5 . Растворы выпаривали до получения слизистой массы. Последнюю переносили на тефлоновые

пластинки и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. В таком виде полученный ксерогель хранился до использования.

3. Приготовление катализаторов

Способом влажного формования были получены образцы катализаторов, в которых в качестве ванадийсодержащего компонента использовались V_2O_5 или гелеобразный, а также метаванадат аммония NH_4VO_3 ; в качестве титансодержащего компонента исполь-

зовался диоксид титана или метатитановая кислота (гидратированный диоксид титана). В качестве модифицирующего компонента добавлялся оксид циркония ZrO_2 .

4. Дисперсность исходных компонентов и катализаторов

Определение дисперсности образцов исходных оксидов ванадия, титана, циркония и метатитановой кислоты, а также ряда образцов готовых катализаторов проводилось на счетчике частиц марки Coulter Model TA-II, петрографическим и электрономикроскопическим методами.

5. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0" с использованием Fe-K α -излучения [6].

6. Определение статической и динамической прочности

Величина прочности образца после формования и подвешивания рассматривалась как один из критериев при оценке формуемости образцов.

Статическая прочность образцов катализатора определялась по формуле:

$$P = F / S, \quad (1)$$

где P - прочность таблетки, F - усилие разрушения, S - площадь.

Так как таблетки были цилиндрической формы, то при направлении усилия с торца таблетки площадь рассчитывалась по формуле:

$$S = \pi R^2 \quad (2)$$

Если усилие направлено по образующей, то

$$S = hD \quad (3)$$

где R - радиус основания таблетки, h - ее высота, а D - диаметр.

Усилие разрушения таблетки определяли на испытательной машине РМУ - 0,05 - 1 У4.2

Динамическая прочность образцов катализатора определялась путем воздействия удара о твердую металлическую поверхность при отвесном падении гранулы с высоты 3 м (высота реакционной трубки реального промышленного реактора). Прочность рассчитывали по количеству сохранившихся без разрушения гранул катализатора в процентах к общему количеству гранул, подвергнутых испытанию.

7. Методика проведения лабораторных испытаний катализаторов в окислении 3-метилпиридина

Испытание полученных образцов проводили в лабораторном реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Лабораторный металлический реактор представлял собой трубку из нержавеющей стали марки 1X18H9T диаметром 20 мм и длиной 1200 мм.

Продукты реакции окисления 3-метилпиридина улавливали водой в скрубберных абсорберах, наполненных водой, и анализировали газохроматографическим методом на хроматографе Chrom-41 с пламенно-ионизационным детектором на колонке, заполненной сорбентом - 15% карбовакса 20М на хроматоне N-AW(0.16-0.20мм). Методика анализа в режиме программированного подъема температуры от 100 до 180°C со скоростью 10 град.в мин⁻¹ позволяла определять пиридин и 3-метилпиридин. Никотиновую кислоту определяли титриметрическим методом. Количество CO и CO₂ в газообразных продуктах реакции определяли хроматографическим методом с использованием детектора по теплопроводности.

Результаты и обсуждение

Определение дисперсности образцов исходных диоксидов титана и циркония, метатитановой кислоты и пентоксида ванадия показало, что диоксид титана состоит из частиц большего размера, чем у метатитановой кислоты. Средний размер частиц товарного TiO₂ модификации рутил составляет 2-8 мкм, образец очень неоднороден по дисперсному составу, поверхность частиц неразвита.

Метатитановая кислота, как правило, состоит из частиц с хорошо развитой поверхностью, размером 0,1-0,5 мкм и достаточно однородна по дисперсному составу, хотя имеются образцы кислоты и с неоднородным составом, включающим частицы большего размера (2 мкм и больше), со сглаженной поверхностью.

Дисперсный состав ZrO₂ неоднороден, количество частиц размером 15 мкм и более составляет 25% от общего количества частиц, средняя величина остальных частиц находится в интервале 7-15 мкм.

Пентоксид ванадия неоднороден по дисперсному составу, размер частиц находится преимущественно в диапазоне 5-20 мкм. На рисунке 1 даны, для сравнения, дифференциальные кривые распределения частиц в

товарных оксидах V, Ti, Zr и метатитановой кислоте.

Контактная масса, приготовленная с использованием товарных оксидов титана и циркония, обладает низкой пластичностью и неудовлетворительной формуемостью. Как известно, с повышением дисперсности компонентов влажных паст уменьшается коэффициент внутреннего трения, а сцепление растет [5,7], что соответствует увеличению пластических свойств массы. Поэтому для улучшения формуемости в качестве титаносодержащего компонента использовалась метатитановая кислота как вещество с высокой дисперсностью [8]. Товарный оксид циркония подвергался измельчению на качающейся мельнице МЕТРИМПЭКС типа LE-102/2 в течение 0,25-1 часа, в результате чего его дисперсность увеличивалась: средняя величина частиц после часовой обработки на качающейся мельнице уменьшалась с 7-15 мкм до 2-7 мкм (рисунок 2).

Определение дисперсности готовых катализаторов показало, что контакты, полученные на основе метатитановой кислоты и тонко-размолотого диоксида циркония, имеют большую дисперсность, чем контакты на основе товарных диоксидов титана и циркония. Так например, V-Ti-Zr=1:4:8 (приготовлен из товарных оксидов V, Ti и Zr) содержит 19% частиц размером 2-12 мкм и 47% - более 40 мкм; V-Ti-Zr=1:4:8 (с H_2TiO_3) - 43% размером

2-12 мкм и только 17% - более 40 мкм. Это объясняется различной дисперсностью исходных титаносодержащих компонентов, а также способностью метатитановой кислоты разлагаться при нагревании с образованием тонкодисперсного диоксида титана.

Формовочные показатели паст, приготовленных с использованием метатитановой кислоты, позволяют получать гранулы средней прочности (Таблица 2) при статических испытаниях, однако очень хрупкие при испытании на удар.

Для изменения реологических свойств катализаторной массы, состоящей из оксида ванадия, метатитановой кислоты и циркония, пентоксид ванадия был заменен на метаванадат аммония. Использование метаванадата аммония в качестве ванадийсодержащего компонента позволяет достигать наилучшего распределения активного компонента – пентоксида ванадия в катализаторе, без снижения дисперсности исходных титан- и цирконийсодержащих компонентов. Для приготовления катализаторной массы метаванадат аммония используется в виде водного раствора. Он легко разлагается при небольшом нагревании ($30^\circ C$) [9] с выделением газообразных аммиака и паров воды и образованием аморфной фазы V_2O_5 , которая быстро рекристаллизуется, образуя высокодисперсный пентоксид ванадия, идеально распределенный на поверхности оксидов титана и циркония.

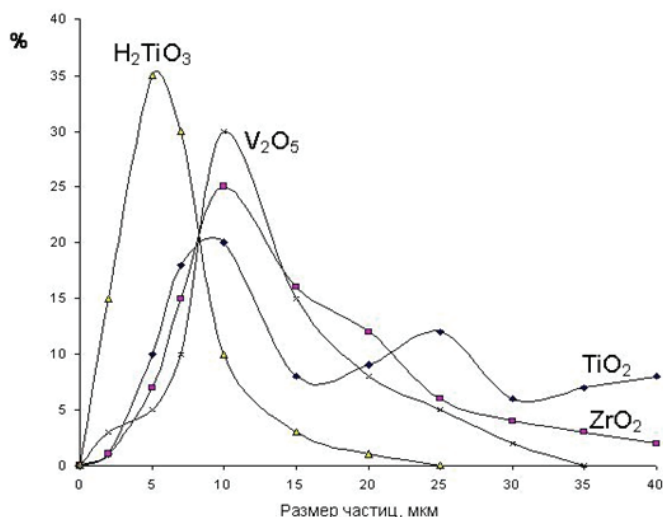


Рисунок 1 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в образцах оксидов титана, циркония, ванадия и в метатитановой кислоте

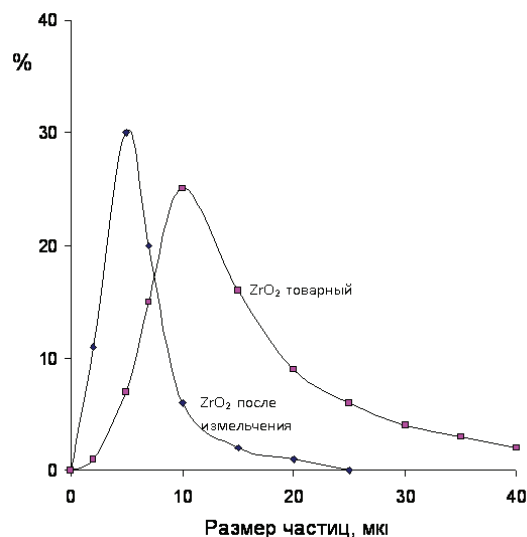


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам в образцах оксида циркония товарного и обработанного на качающейся мельнице в течение 1 часа

Таблица 2 – Механические свойства катализаторной шихты различного состава

№	Состав (мол.:мол.)	Влаж-ность, %	Форму-емость	Пластич-ность	Прочность	
					Статич.к Гс/см ²	Динам, %
1	V ₂ O ₅ :TiO ₂ :ZrO ₂ =1:4:8	15	неудовл.	непласт.	75	0
2	V ₂ O ₅ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂ =1:4:8	15	удовл.	слабая	96	45
3	NH ₄ VO ₃ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂ =2:4:8	15	хор.	слабая	215	80
1-а	V ₂ O ₅ :TiO ₂ :ZrO ₂ =1:4:8	20	неудовл.	непласт.	70	5
2-а	V ₂ O ₅ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂ =1:4:8	20	удовл.	средн.	90	60
3-а	NH ₄ VO ₃ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂ =2:4:8	20	хор.	средн.	220	98
1-в	V ₂ O ₅ :TiO ₂ :ZrO ₂ =1:4:8	30	неудовл.	непласт.	45	0
2-в	V ₂ O ₅ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂ =1:4:8	30	хор.	высокая	76	40
3-в	NH ₄ VO ₃ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂ =2:4:8	30	хор.	высокая	150	70

Такая композиция, состоящая из метаванадата аммония, метатитановой кислоты и оксида циркония, оказалась наилучшей среди всех изученных катализаторов по формуемости, пластичности и прочности (Таблица 2).

С целью поиска оптимального соотношения оксидов ванадия (V), титана (IV) и циркония (IV) в окислении 3-метилпиридина были проведены испытания ряда ванадий-титан-циркониевых катализаторов, отличающихся молярным соотношением оксидов: V₂O₅ : TiO₂ : ZrO₂ = 1 : 4 : 0,25; 1 : 4 : 1; 1 : 4 : 4; 1 : 4 : 8. Кроме того, испытаны образцы катализаторов, в которых оксиды ванадия и титана заменены гелеобразным пентоксидом ванадия, метаванадатом аммония и метатитановой кислотой. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Катализаторы, содержащие небольшие количества ZrO₂, обладают высокой активностью и дают почти 70 %-й выход никотиновой кислоты при относительно низких температурах, однако в процессе катализа постепенно теряют свою высокую активность и избирательность.

Из исследованной группы катализаторов наиболее высокой стабильностью обладает катализатор с молярным соотношением NH₄VO₃ : H₂TiO₃ : ZrO₂ = 1 : 4 : 8. Он проявил наиболее высокую избирательность в реакции окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту (83%) и высокую активность: его средняя рабочая температура на 30°C ниже, чем у катализатора такого же состава, приготовленного из TiO₂ и V₂O₅.

Таблица 3 – Окисление 3-метилпиридина на V-Ti-Zr- катализаторах

Состав катализатора	Соотношение компонентов (мол.)	Рабочая температура, °C	Конверсия 3-МП, %	Селектив-ность по НК, %	Выход НК, %
V ₂ O ₅ : TiO ₂ : ZrO ₂	1 : 4 : 0,25	270	90	66	60
V ₂ O ₅ : TiO ₂ : ZrO ₂	1 : 4 : 1	290	100	68	68
V ₂ O ₅ : TiO ₂ : ZrO ₂	1 : 4 : 4	290	88	72	68
V ₂ O ₅ : TiO ₂ : ZrO ₂	1 : 4 : 8	290	82	72	60
V ₂ O ₅ (гель):TiO ₂ : ZrO ₂	1 : 4 : 8	275	95	74	66
V ₂ O ₅ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂	1 : 4 : 8	280	86	77	69
NH ₄ VO ₃ :H ₂ TiO ₃ :ZrO ₂	1 : 4 : 8	260	88	83	74

Длительные испытания этого катализатора в широком диапазоне условий каталитического процесса на лабораторной и пилотной установках показали высокую воспроизводимость результатов экспериментов.

Заключение

Таким образом, тестирование опытных образцов V-Ti-Zr-оксидных катализаторов различного состава на механическую прочность (статическую и динамическую) и испытания

образцов в реакции окисления 3-метилпиридина в никотиновую кислоту на лабораторной установке показали, что наилучшим сочетанием прочности, каталитической активности и селективности обладает образец, в состав которого входят метаванадат аммония, метатитановая кислота и оксид циркония, с молярным соотношением $NH_4VO_3 : H_2TiO_3 : ZrO_2 = 1:4:8$ (в пересчете на V_2O_5 и TiO_2). Селективность образования никотиновой кислоты на этом образце составляла 83%, при конверсии 88% и выходе никотиновой кислоты 74%.

Литература

- 1 Jaras S., Lindin S.T. Oxidation of 2- and 3-pyridine carboxylic acid in vapour phase//Apple. Chem. Biotechnol. – 1977. – Vol. 27. – P.499-509.
- 2 Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Технология никотиновой кислоты//Межд конф. – Хим. журн. Казахстана, спецвыпуск (16). – Алматы, 2007. – С.191-196.
- 3 Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. – 304 с.
- 4 Фадеева В.С. Формуемость пластичных дисперсных масс. – М., 1961. – 129 с.
- 5 Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1968. – 320 с.
- 6 Сембаев Д.Х., Саурамбаева Л.И., Ким С.М. ИК-спектроскопическое определение пятиоксида ванадия // Журн.аналит.химии. –1978. – Т.33, №2. – С.391-392.
- 7 Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1966. – 314 с.
- 8 Бельский Е.Ф.,Рискин И.В. Химия и технология пигментов.– Л.: Госхимиздат, 1960. –756 с.
- 9 Плясова Л.М., Зенковец Г.А., Оленькова И.П., Тарасова Д.В. Формирование фазового состава ванадий-молибденовой системы при термическом разложении парамolibдата и метаванадата аммония // Изв. СО АН СССР. Сер хим. –1980. – №9. – С.97-105.

References

- 1 Jaras S., Lindin S.T. Oxidation of 2- and 3-pyridine carboxylic acid in vapour phase. *Apple. Chem. Biotechnol.* 1977. 27. P.499-509.
- 2 Sembaev D.Kh., Ivanovskaya F.A., Technology of nicotinic acid [*Tehnologija nikotinovoj kisloty*] Int. konf. Almaty. *Him.zhurn.Kazakhstana.Spec. vyp. – Chem. Journ. of Kazakhstan. Special Issue.* , 200716. P.191-196.
- 3 Boreskov G.K. Heterogeneous catalysis [*Geterogennyj kataliz*]. Moscow: Nauka, 1988. 304 p.
- 4 Fadeeva V.S. Mold ability of plastic disperse masses [*Formuemost' plastichnyh dispersnyh mass*]. Moscow , 1961.129 p.
- 5 Kruglitskii N.N. Physico-chemical properties of the regulatory framework dispersions of clay minerals [*Fiziko-himicheskie osnovy regulirovaniya svoystv dispersij glinistykh mineralov*]. Kiev: Naukova dumka, 1968. 320 p.
- 6 Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Kim S.M. IR-spectroscopic determination of vanadium pentoxide [*IK-spektroskopicheskoe opredelenie pjatiokisi vanadija*]. *Zhurnal analiticheskoi himii. – Journal of analytical chemistry*, 1978. 33, 2. P.391-392.
- 7 Gul V.E., Kuleznev V.N. Structure and mechanical properties of polymers [*Struktura i mehanicheskie svoystva polimerov*]. Moscow: HighSchool, 1966. 314 p.
- 8 Belehkii E.F., Riskin I.V. Chemistry and Technology of pigments [*Himija i tehnologija pigmentov*]. Leningrad, 1960. 756 p.
- 9 Plyasova L.M., Zenkobets G.A., Olenkova I.P., Tarasova D.V. Formation of the phase composition vanadium-molybdenum system by thermal decomposition of ammonium metavanadate and paramolybdate [*Formirovanie fazovogo sostava vanadijmolibdenovoj sistemy pri termicheskom razlozhenii paramolibdata i metavanadata ammonija*] *Izv. SO AN SSSR. Ser chem. – News of the Siberian branch of the Academy of Sciences USSR. Ser khim.* 1980. 9. P.97-105.

УДК 541.64:546.56

Ж.Б. Оспанова*, А.О. Адильбекова, К.Б. Мусабеков, Г.У. Тулегенова
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы
*E-mail: Zhanar.Ospanova@kaznu.kz

Бактерицидные композиции на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида

В работе исследована устойчивость пен из растворов бинарных смесей хлорида цетилтриметиламмония с водорастворимыми полимерами полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом и натрия карбоксиметилцеллюлозой. Установлено, что смеси противоположно заряженных хлорида цетилтриметиламмония с полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом обладают большой пеностабилизирующей способностью, что обусловлено образованием поликомплексов за счет электростатических взаимодействий. Установлены бактерицидные свойства изученных поликомплексов в отношении бактерий *Escherichia coli*. Отмечено полное подавление роста микроорганизмов, причем биоцидная способность комплекса на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и натрия карбоксиметилцеллюлозы выше таковой для индивидуального полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и существенна уже после 5 мин воздействия.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, хлорид цетилтриметиламмония, натрия карбоксиметилцеллюлозой, пеностабилизирующая способность, бактерицидные свойства.

Zh. B.Ospanova, A.O.Adilbekova, K.B.Musabekov, G.U.Tulegenova
Bactericidal compositions based on polyhexamethylene guanidine hydrochloride

The stability of foams obtained from binary solution of cetyltrimethylammonium chloride and watersoluble polymers polyhexamethyleneguanidine hydrochloride and sodium carboxymethylcellulose was studied in this work. The mixtures of oppositely charged cetyltrimethylammonium chloride and polyhexamethyleneguanidine have more foam stabilizing ability due to electrostatic interactions. Polycomplexes showed bactericidal properties against bacteria *Escherichia coli*. Complete inhibition of microorganisms growth was found out. A biocidal capability of the complex based on polyhexamethylene guanidine hydrochloride and sodium carboxymethyl cellulose is higher than one for the individual polyhexamethylene guanidine hydrochloride. Antibacterial capability is significant after 5 minutes exposure.

Key words: polyhexamethyleneguanidine hydrochloride, cetyltrimethylammonium chloride, sodium carboxymethylcellulose, foam-stabilizing ability, antibacterial properties.

Ж.Б. Оспанова, А.О. Адильбекова, Қ.Б. Мұсабеков, Г.У. Төлегенова
Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид негізіндегі бактерицид композициялар

Жұмыста цетилтриметиламмоний хлоридінің полигексаметиленгуанидиннің гидрохлоридімен және натрий карбоксиметилцеллюлозаның суда ерітін полимерлерінің бинарлы қоспаларының ерітінділерінен алынған көбіктердің тұрақтылығы зерттелді. Қарама-қарсы зарядталған цетилтриметиламмоний хлориді мен полигексаметиленгуанидиннің гидрохлориді қоспасының көбік тұрақтандырғыш қабілеті үлкен болатыны анықталды. Ол электрстатикалық әрекеттесулердің нәтижесінде поликешендердің түзуінен болады. Зерттелген поликешендердің *Escherichia coli* бактериясына қатысты бактерицидтік қасиеттері байқалды. Микроорганизмдер өсуінің толық жойылатыны, полигексаметиленгуанидин гидрохлориді мен натрий карбоксиметилцеллюлоза негізіндегі кешеннің биоцидтік қабілеттілігі жеке полигексаметиленгуанидин гидрохлоридінен жоғары және 5 минуттық әсерден кейін-ақ айтарлықтай жоғары болатыны көрсетілді.

Түйін сөздер: полигексаметиленгуанидин гидрохлориді, цетилтриметиламмоний хлориді, натрий карбоксиметилцеллюлозасы, көбіктұрақтандырғыш қабілет, бактерицидтік қасиеттер.

Введение

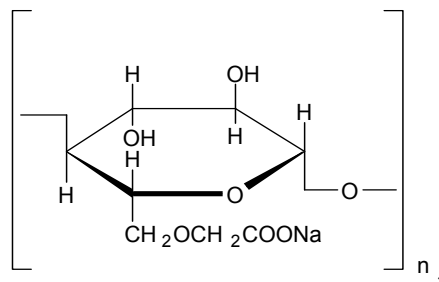
Создание новых бактерицидных препаратов на основе широкодоступных промышленных полимеров, обладающих низкой токсичностью имеет особое значение в медицине, ветеринарии, при очистке сточных вод, в быту для обработки различных поверхностей. Такие препараты широко применяются для обеззараживания питьевой воды от болезнетворных бактерий, в фармакологии и медицине в качестве антимикробных лекарственных средств, при создании бактерицидных пен для использования в лечебной практике, при хирургических операциях, для лечения ожоговых травм, в сельском хозяйстве для травления семян и улучшения их всхожести и др. целей [1,2]. Они могут быть основой для получения новых моющих средств на основе уже известных моющих препаратов.

Целью данной работы было изучение свойств композиционных систем полимер-ПАВ и полимер-полимер на основе бактерицидного катионного полиэлектролита полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ) с целью расширения ассортимента бактерицидных средств обладающих широким спектром действия.

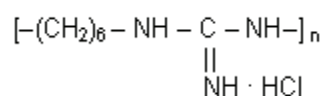
ПГМГ является одним из широкодоступных, применяющихся в медицине, в производственных процессах полиэлектролитов. Основными практически важными свойствами ПГМГ является микробиологическая активность, низкая токсичность, полная растворимость в воде, биологическая разлагаемость, отсутствие цвета, запаха, коррозионной активности [3]. В связи с этим, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид был выбран в качестве основного бактерицидного компонента.

Эксперимент

В качестве объектов исследования были использованы катионное ПАВ – хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАС) $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$ (КМ = 8×10^{-4} моль/л) фирмы «Fluka» (Германия), водорастворимые полимеры – анионного типа – карбоксимети-лцеллюлоза натрия NaКМЦ российского производства, марки «Камцел-0» $[C_6H_7O_2(OH)_3-m(OCH_2COONa)_m]_n$, где $n=580$, $m=1 \div 3$, $M_n=2,42 \times 10^5$ имеющей следующую структуру:



катионного типа – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ), торговое название метацид (МЦ) Покровского завода биопрепаратов (РФ) $M_n=1,7 \cdot 10^3$, имеющего структурную формулу:



Пену для всех систем получали барботированием воздуха в течение 1 мин. через пористый фильтр (пористость 40–100 мкм) в растворы ПАВ и их смесей с полимерами объемом 10 мл. Объем и время разрушения пены определяли как среднее из трех измерений, расходящихся не более чем на 10 %.

Кинетику разрушения пен определяли по скорости уменьшения объема пены во времени, т.е. скоростью уменьшения пенного столба. Устойчивость пен оценивали путем определения степени пенообразования растворов ЦТАС и их смесей с полимерами, которая характеризуется объемом пены, получаемым из единицы объема пенообразующего раствора в единицу времени.

Измерение вязкости растворов полимеров и их смесей с ПАВ [4] проводилось в капиллярном вискозиметре Убеллоде с висязим уровнем (время истечения растворителя ~ 100 –120 секунд) при температуре $25 \pm 0,2^\circ C$.

Исследование оптической плотности проводили на фотометре КФК – 3 при длине волны $\lambda = 490$ нм и на спектрофотометре PD-303 при длине волны $\lambda = 420$ нм.

Электрофоретическую подвижность растворов поликомплекса измеряли в видоизмененном приборе Рабиновича и Фодиман методом подвижных границ. В качестве боковой жидкости использовали раствор хлорида калия с электропроводностью, равной электропроводности исследуемых растворов.

Электрокинетический потенциал рассчитывали по уравнению Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{N\varepsilon} \cdot U \cdot 300^2, \text{ В (1)}$$

где U - электрофоретическая скорость; η - вязкость среды; N - градиент потенциала, В/см; ε - диэлектрическая постоянная среды.

Антимикробную активность полимерного комплекса ПГМГ – NaКМЦ проводили в бактериологической лаборатории с использованием в качестве тест-микробов суточных грамотрицательных кишечных палочек (*Escherichia coli*). В физиологическом растворе готовили 1 млрд/мл микробов по оптическому стандарту мутности, а затем делали разведения микробной взвеси (1000 КОЕ/мл). Для работы в стерильные пробирки наливали по 1 мл микробной взвеси, содержащей 1000 КОЕ/мл. Затем в каждую пробирку с микробной взвесью наливали по 0,2 мл раствора ПГМГ-NaКМЦ (с относительной концентрацией ПГМГ $n=1$) и выдерживали в течении 5; 10; 20 мин. После указанного времени делали высев по 0,1 мл из этих пробирок на чашки с мясо-пептонным агаром и ставили на 24 часа в термостат для выращивания при температуре 37°C. Через 24 часа подсчитывали выросшие колонии. Опыты повторяли трижды.

Результаты и обсуждение

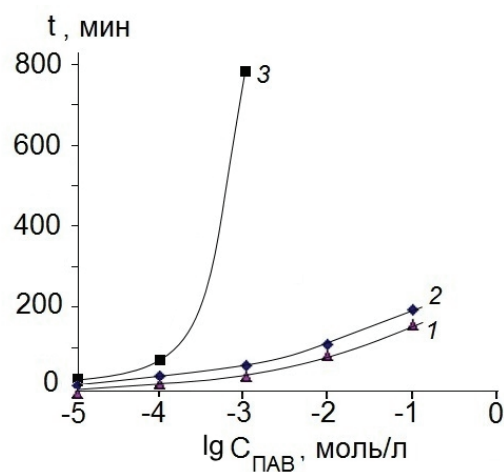
Получение пенообразователей с бактерицидными свойствами возможно с использованием катионных ПАВ и полимеров, которые, как известно [2], обладают бактерицидным действием. В связи с этим в составе композиций были использованы ЦТАСІ и полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ).

Предварительно исследовались пенообразующие свойства и устойчивость пен из индивидуальных компонентов ЦТАСІ, ПГМГ и NaКМЦ. Растворы ЦТАСІ образуют неустойчивые, быстроразрушающиеся пены. Исследования растворов ПГМГ и NaКМЦ показали, что растворы полимеров в изученном интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ ÷ $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л не вспениваются. Следовательно, они благодаря полимерной природе, могут оказать лишь стабилизирующее действие из-за повышения вязкости межфазных слоев, заключенных в пенных каналах.

Эффективность пенообразующего и пеностабилизирующего действия возрастает, когда вместо индивидуального ПАВ используют ком-

позиции ПАВ с водорастворимыми полимерами.

С целью получения бактерицидных пен были изучены композиции ЦТАСІ- ПГМГ с относительной концентрацией компонентов $n=1 \cdot 10^{-4}$ ÷ 10 и ЦТАСІ-NaКМЦ с относительной концентрацией компонентов $n=1 \cdot 10^{-4}$ ÷ 1, где $n=[\text{ПАВ}]/[\text{ПЭ}]$, концентрация ПЭ была постоянной и равной $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л. На рисунке 1 показаны кинетические кривые синерезиса пен, полученных из водных растворов ЦТАСІ и его композиций с ПГМГ и NaКМЦ.



1 - ЦТАСІ; 2 -ЦТАСІ-ПГМГ; 3 - ЦТАСІ-NaКМЦ

Рисунок 1 – Зависимость устойчивости пен, полученных из водных растворов ЦТАСІ и его композиций с ПГМГ и NaКМЦ, от концентрации

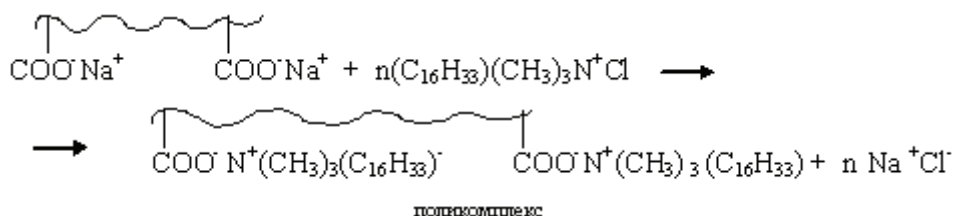
Введение полимеров в растворы ЦТАСІ способствует повышению устойчивости пены. Одноименно заряженные ПГМГ и ЦТАСІ в смесях образуют поверхностно-активные ассоциаты за счет гидрофобных взаимодействий. При формировании пенных пленок из растворов смесей ЦТАСІ-ПГМГ вначале адсорбируются поверхностно-активные катионы низкомолекулярного ПАВ, а затем в подслое, благодаря гидрофобному взаимодействию ЦТАСІ и ПГМГ, адсорбируются положительно заряженные полиионы.

При оптимальном соотношении ПГМГ и КПАВ их полярные группы будут в основном обращены в жидкую фазу, где смешанные адсорбционные слои образуют прочную гидрофильную пенную пленку. Можно предположить, что на устойчивость пены оказывает влияние также усиление электростатического взаимодействия между обкладками - сторонами

пленки вследствие роста плотности положительных зарядов при адсорбции функциональных групп ЦТАСІ и ПГМГ.

Использование смеси противоположно заряженных ПАВ и ПЭ – ЦТАСІ- NaКМЦ – позволяет достичь большего эффекта

стабилизации пен. В растворах противоположно заряженных ПАВ и полиэлектролита ЦТАСІ – NaКМЦ, по-видимому, образуются поликомплексы в результате ионообменной реакции вплоть до образования осадка при $n=0,5\div 10$:



В результате протекания такой реакции гидрофильно-липофильный баланс цепи NaКМЦ изменяется, что приводит к усилению его поверхностной активности. Однако, реакция взаимодействия ЦТАСІ с NaКМЦ, в отличие от других подобных реакций, не сопровождается существенным изменением pH среды. Это может быть связано с тем, что в результате взаимодействия солевой формы NaКМЦ с ЦТАСІ выделяется нейтральный продукт – соль (NaCl). Поэтому расчет степени электростатического взаимодействия (θ) с помощью традиционных методов, используемых при изучении взаимодействия слабых поликислот и полиоснований, основанных на изменении pH среды, в данном случае оказалось невозможным. Поэтому о характере взаимодействия ЦТАСІ с NaКМЦ судили на основании изменения конформационных и электрокинетических свойств их комплексов.

Образование поликомплексов сопровождается снижением приведенной вязкости и увеличением оптической плотности (рисунок 2). Как видно из рисунка 2, с увеличением относительной концентрации приведенная вязкость в области малых значений n увеличивается, а затем, пройдя через максимум, падает. По-видимому, это связано с конформационными превращениями макромолекул. По мере роста относительной концентрации, возможно, образуются поликомплексы с более развернутой конформацией, что и приводит к росту приведенной вязкости раствора. Разворачивание клубка полиэлектролитной цепи NaКМЦ увеличивает доступ карбоксильных групп для положительно заряженных групп ЦТА⁺, тем самым, способствуя увеличению мест связы-

вания полимера с ПАВ. Понижение приведенной вязкости, сопровождающееся увеличением оптической плотности, свидетельствует о сильной компактизации макромолекул поликомплекса [5-6].

Осаждение полиэлектролита, по-видимому, наступает, когда его заряд компенсируется зарядом добавленного ЦТАСІ. Дополнительную информацию о взаимодействии ЦТАСІ с NaКМЦ получили, изучая изменение электрокинетического потенциала поликомплекса, образующегося при титровании водного раствора NaКМЦ ($C=0,01$ осново-моль/л) растворами ЦТАСІ. На рисунке 3 представлена зависимость ζ - потенциала поликомплекса ЦТАСІ - NaКМЦ от относительной концентрации (n) титранта. Видно, что при добавлении ЦТАСІ к фиксированной концентрации NaКМЦ ζ - потенциал повышается от - 49 мВ при $n \approx 0,01$ до + 17 мВ при $n = 1,0$. Инверсия знака ζ - потенциала происходит при $n \approx 0,45$.

Антибактериальную активность ПАВ-полимерных композиций на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и цетилтриметиламмоний хлорида определяли по способности влиять на рост грам-положительных (стафилококки) и грам-отрицательных (*E. Coli* и сальмонеллы) микроорганизмов на мясо-пептонном бульоне. Установлено, что композиции ЦТАСІ-ПГМГ и ЦТАСІ-NaКМЦ проявляют наибольшую активность против сальмонелл и стафилококков, ешерихий (*Salmonella typhi* и *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) [7]. Такие композиционные системы можно использовать для создания пен с бактерицидными свойствами.

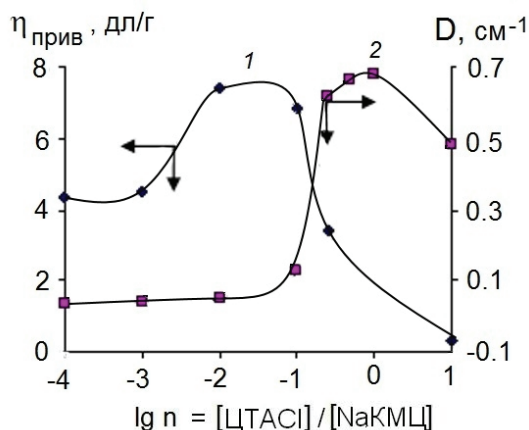


Рисунок 2 – Зависимость приведенной вязкости (1) и оптической плотности (2) водных растворов композиции ЦТАСл-НаКМЦ от относительной концентрации n

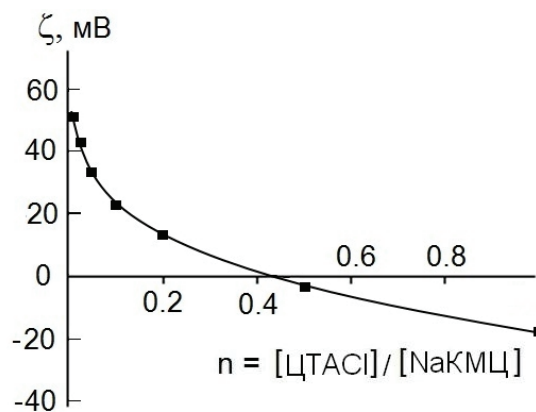


Рисунок 3 – Зависимость электрокинетического потенциала (ζ) ассоциата НаКМЦ-ЦТАСл от относительной концентрации ЦТАСл n

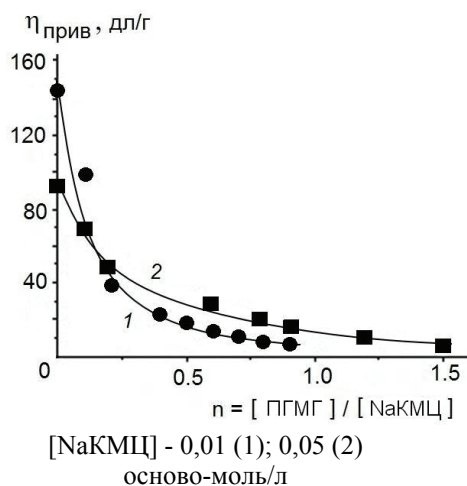


Рисунок 4 – Зависимость приведенной вязкости НаКМЦ от относительной концентрации ПГМГ

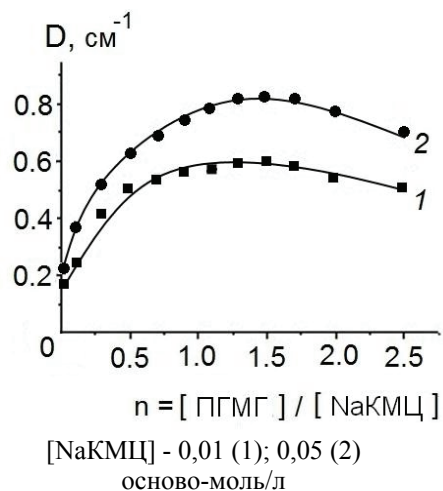


Рисунок 5 – Зависимость оптической плотности НаКМЦ от относительной концентрации ПГМГ

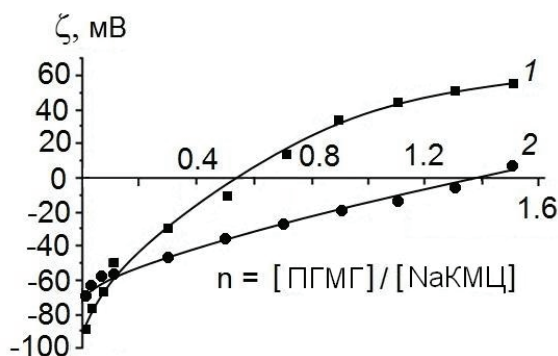


Рисунок 6 – Зависимость электрокинетического (ζ) потенциала ИПК, образованного при титровании водных растворов МЦ с НаКМЦ от относительной концентрации МЦ

С целью расширения ассортимента бактерицидных комплексов ПГМГ с промышленно доступными полимерами изучено его взаимодействие с NaКМЦ.

Поскольку взаимодействие в рассматриваемой системе не сопровождается изменением pH среды, то информацию о взаимодействии ПГМГ с NaКМЦ получали, также изучая изменение приведенной вязкости, оптической плотности их смешанных растворов при вариации относительной концентрации (n) второго компонента (титранта). Установлено, что введение ПГМГ в 0,01М водный раствор NaКМЦ приводит к существенному снижению приведенной вязкости (рисунок 4).

Результаты исследования оптической плотности смешанных растворов NaКМЦ-ПГМГ показывают (рисунок 5), что с ростом относительной концентрации ПГМГ происходит сначала повышение, а затем снижение оптической плотности системы. Наблюдаемое явление можно объяснить сжатием макромолекул NaКМЦ при ассоциации ПГМГ и дальнейшей их агрегации. Сравнение результатов исследования изменения ζ - потенциала интерполимерного комплекса ПГМГ-NaКМЦ (рисунок 6) с результатами спектрофотометрического титрования показывают, что появление максимума на кривой спектрофотометрического титрования Na-КМЦ с ПГМГ при малой их концентрации наблюдается при значениях ζ - потенциала, близких к 0. Далее происходит инверсия знака ζ - потенциала, который в пределе достигает + 60 мВ. При титровании более концентрированных растворов NaКМЦ раствором ПГМГ инверсия знака ζ - потенциала имеет место при значительно больших значениях n ($\sim 1,4$). Все это свидетельствует о снижении эффективности (имеется ввиду степень участия функциональных групп полиэлектролитов) взаимодействующих противоположно заряженных поли-

электролитов с ростом их исходной концентрации в растворе. Это может быть объяснено усилением компактизации макромолекул полиэлектролитов с ростом их концентрации [8].

Известно, что ПГМГ обладает дезинфицирующими средствами [2,3], а также эффективен против вирусов, грибов, водорослей, микобактерий туберкулеза. Использование комплексов ПГМГ для очистки воды полностью исключает необходимость ее хлорирования. В то же время гуанидиновые группировки обладают повышенной реакционной способностью, благодаря чему ПГМГ может вступать в необратимые интерполимерные реакции с другими полимерами. В связи с этим нами были изучены бактерицидные свойства полимерных комплексов ПГМГ - NaКМЦ в отношении бактерий *Escherichia coli*, которые относятся к болезнетворным микроорганизмам, способным длительное время сохраняться во внешней среде, в пресной воде, включая и питьевую воду, в морской воде, а также во всех типах коммунальных и сельскохозяйственных сточных вод. ПГМГ в чистом виде проявляет антимикробную активность в отношении указанных бактерий, которая усиливается со временем. Растворы комплексов также проявляют антибактериальное действие в отношении кишечной палочки. Их антимикробная активность возрастает во времени и в течение 20 минут отмечено полное подавление роста кишечных палочек. Причем биоцидная способность комплекса ПГМГ - NaКМЦ выше таковой для ПГМГ и существенна уже после 5 мин воздействия (таблица), а индивидуальное воздействие NaКМЦ на микроорганизмы не оказывает существенного бактерицидного способности в силу отсутствия функциональных групп, электростатически взаимодействующих с функциональными группами бактериальных клеток [1,2].

Таблица – Результаты испытания антимикробной активности комплексов ПГМГ - NaКМЦ ($n=1$) в отношении кишечных палочек (*E. coli*) (1000 КОЕ/мл). $C_{\text{NaКМЦ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ осново·моль/л, $C_{\text{ПГМГ}} = 1 \cdot 10^{-2}$ осново·моль/л

	ПГМГ - NaКМЦ	ПГМГ	NaКМЦ
Время воздействия, мин	<i>E.coli</i> КОЕ/мл	<i>E.coli</i> КОЕ/мл	<i>E.coli</i> КОЕ/мл
Контр.	911	911	911
5	20	31	551
10	9	24	520
20	0	15	464

Заключение

В работе изучены пенообразующие свойства и устойчивость пен бактерицидных композиционных систем на основе катионного ПАВ и полиэлектролитов ЦТАСІ - NaКМЦ, ЦТАСІ – ПГМГ. Установлено, что эффективность пенообразующего и пеностабилизирующего действия возрастает, когда вместо индивидуального ПАВ используют композиции ПАВ с водорастворимыми полимерами. Введение полимеров в растворы катионного ПАВ ЦТАСІ способствует повышению устойчивости

пены, т.к. они оказывают стабилизирующее действие из-за повышения вязкости межфазных слоев, заключенных в пенных каналах.

Показано, что можно получить бактерицидные интерполимерные комплексы ПГМГ простым смешением водных растворов ПГМГ и NaКМЦ. Изучение антимикробных свойств полимерных комплексов на основе ПГМГ – NaКМЦ показало возможность их использования для очистки питьевой воды от болезнетворных микробов, таких как кишечная палочка, вызывающих инфекционные заболевания вследствие их быстрого размножения в воде.

Литература

- 1 Афиногенов Т.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. - СПб.: Гиппократ, 1993. - 208 с.
- 2 Dafu Wei, Qiangxiang Ma, Yong Guan, Fuzeng Hu, Anna Zheng, Xi Zhang. Structural characterization and antibacterial activity of oligoguanidine (polyhexamethylene guanidine hydrochloride). // Material Science and Engineering. – 2009. – P.1776-1780.
- 3 Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. – М.: ЛКМ-пресс, 2009. – 303 с.
- 4 Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. - М.: Наука, 1978. - 328 с.
- 5 Барань Ш. Взаимодействие высокомолекулярных флокулянтов с ионными поверхностно-активными веществами // Коллоидн. журн. – 2002. - Т.64, №5. - С. 591-595.
- 6 Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б. Поверхностное натяжение водных растворов дифильных полиэлектролитов // Коллоидн. журн. – 1979. - Т.41, № 1. – С. 117-120.
- 7 Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., Мухамадиева А.С., Айдарова С.Б., Ахмедова Ш.С., Кусаинова Ж.Ж. Бактерицидтік және жансыздандырғыш қасиеттері бар композициялық көбіктер // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2007.- №1(45) - С. 446-450
- 8 Мусабеков К.Б., Тулегенова Г.У., Адильбекова А.О. Взаимодействие метацида с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы в водной среде // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2004. - №1 (33). – С. 102-105.

References

- 1 Afinogenov T.E., Panarin E.F. Antimicrobial polymers. [Antimikrobye polimery]. – St Petersburg: Gippokrat, 1993. 208 p.
- 2 Dafu Wei, Qiangxiang Ma, Yong Guan, Fuzeng Hu, Anna Zheng, Xi Zhang. Structural characterization and antibacterial activity of oligoguanidine (polyhexamethylene guanidine hydrochloride). Material Science and Engineering. 2009. P. 1776-1780.
- 3 Voinceva I.I., Gembickij P.A. Polyguanidines – disinfectants and polyfunctional additives in composition materials. [Poliguanidiny – dezinfekcionnye sredstva i polifunkcional'nye dobavki v kompozicionnye materialy]. Moscow, 2009. 303 p.
- 4 Rafikov S.R., Budtov V.P., Monakov Ju.B. Introduction to the physics and chemistry of polymers. [Vvedenie v fiziko-himiju rastvorov polimerov]. Moscow: Nauka, 1978. 328 p.
- 5 Baran' Sh. Interaction of high molecular flocculants with ionic surfactants [Vzaimodejstvie vysokomolekuljarnyh flokuljantov s ionnymi poverhnostno-aktivnymi veshhestvami]. Kolloidnyi. zhurn. – Colloid Journal, 2002. 64, 5. P. 591-595.
- 6 Ajdarova S.B., Musabekov K.B. Surface tension of diphilic polyelectrolyte aqueous solution. [Poverhnostnoe natjazhenie vodnyh rastvorov difil'nyh polielektrolitov]. Kolloidnyi. zhurn. – Colloid Journal, 1979. 41, 1. P. 117-120.
- 7 Musabekov K.B., Ospanova Zh.B., Muhamadieva A.S., Ajdarova S.B., Ahmedova Sh.S., Kusainova Zh.Zh. Bactericidal and anesthetic composite foams. Vestnik KazNU, ser.khim. – Bulletin KazNU, ser.chem., 2007.1(45). P. 446-450
- 8 Musabekov K.B., Tulegenova G.U., Adil'bekova A.O. Interaction of metacide with sodium carboxymethylcellulose in aqueous solution. [Vzaimodejstvie metacida s natrievoy sol'ju karboksimetilcelljulozy v vodnoj srede]. Vestnik KazNU, ser.khim. – Bulletin KazNU, ser.chem., 2004. 1 (33). P. 102-105.

УДК 622.765.06

Е.Р. Сабырбаев^{1*}, К.Б. Мусабеков¹, Н.К. Тусупбаев²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы²АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: yerespen@mail.ru

Поверхностные и флотационные свойства модифицирующей добавки бутилтриэтилентетрамина

Изучены адсорбционные и электрокинетические характеристики новой модифицирующей добавки – бутилтриэтилентетрамина (Б-ТЭТА) на границах раздела фаз: вода-воздух и вода-минерал. Показано, что при введении бутильного радикала в аминогруппу триэтилентетрамина увеличивается поверхностная активность реагента. Изучено влияние Б-ТЭТА на флотируемость сульфидных минералов. Показано, что добавка Б-ТЭТА в большей степени оказывает действие на флотацию халькопирита. Выход халькопирита в большом диапазоне pH (6-12) при использовании Б-ТЭТА увеличивается на 8-10 %.

Ключевые слова: модифицирующая добавка, бутилтриэтилентетрамин, сульфидные минералы, поверхностное натяжение, флотация.

E.R. Sabyrbayev, K.B. Musabekov, N.K. Tussupbayev

Surface and flotation properties of the modifying additive butyltriethyltetramine

Adsorption and electrokinetic characteristics of a new modifying additive butyltriethyltetramine (B-TETA) at the water-air interface and water-mineral interface were studied. The introduction of butyl radical into the amino group of triethylenetetramine leads to increase of the surface activity of the reagent. The effect of B-TETA on the flotability of sulphide minerals was studied. The additive of B-TETA has a great effect on flotation of chalcopirite. The yield of chalcopirite in a wide range of pH (6-12) at using B-TETA increases by 8-10%.

Key words: modifying additive, butyltriethyltetramine, sulphide minerals, surface tension, flotation.

Е.Р. Сабырбаев, К.Б. Мусабеков, Н.К. Тусупбаев

Жаңа модифицирленген бутилтриэтилентетрамин қоспасының беттік және флотациялық қасиеттері

Жаңа модифицирленген бутилтриэтилентетрамин (Б-ТЭТА) қоспасының су-ауа және су-минерал шекарасындағы адсорбционды және электрокинетикалық сипаттамалары зерттелді. Бутил радикалын триэтилентетраминдегі аминотопқа енгізу арқылы реагенттің беттік белсендігін арттыруға болатындығы көрсетілді. Б-ТЭТА-ның сульфидті минералдардың флотациялануына әсері зерттелді. Халькопириттің флотациясына Б-ТЭТА қоспасы елеулі түрде әсер ететіндігі көрсетілді. Б-ТЭТА-ды қолдану кезінде халькопириттің шығымы pH-тың үлкен аймағында pH (6-12) 8-10% өседі.

Түйін сөздер: модифицирлеуші қоспа, бутилтриэтилентетрамин, сульфидті минералдар, беттік керілу, флотация.

Введение

Известны различные способы интенсификации процесса флотации полиметаллических руд [1]. Одним из них является расширение

ассортимента эффективных флотореагентов, использование сочетаний двух и более реагентов, близких или диаметрально противоположных по своим свойствам (этиловый и бутиловый ксантогенаты; ионогенный и

аполярный собиратели; сильный и слабый коллекторы). В работах [2-4] показано, что катионные реагенты, особенно первичные амины, могут быть использованы в качестве собирателей при флотации сульфидных минералов. Применение их при селективной флотации минералов висмута и сульфидов железа позволяет полностью исключить использование токсичного реагента цианида и улучшить технологические показатели обогащения [3].

Катионные собиратели относятся к ионогенным и отличаются от анионных тем, что гидрофобизирующим ионом у них является катион, в состав которого входит углеводородный радикал. К этой группе собирателей относятся амины (производные аммиака или аммония) и соли аминов. При высоких значениях pH (> 10) амины находятся в молекулярной форме. В кислой среде образуются соли типа $RNH_3^+ Cl^-$, которые хорошо растворяются в воде. Обычно используют хлористо-водородные или уксуснокислые соли аминов - ацетаты. Из первичных аминов наибольшее распространение имеет получаемый из жирных кислот кокосового масла лауриламин $C_{12}H_{25}NH_2$, который в воде не растворяется, но имеет хорошо растворимую соль $C_{12}H_{25}NH_3Cl$, обладает собирательными и пенообразующими свойствами [5].

Преимуществом предлагаемой модифицирующей добавки катионного бутилтриэтилен-тетрамина (Б-ТЭТА), по сравнению с другими катионными собирателями является то, что, во-первых, он хорошо растворяется в воде, во-вторых, в своем составе собиратель имеет несколько первичных аминогрупп и достаточное количество гидрофобных групп.

Эксперимент

В качестве исходного вещества для получения модифицирующей добавки Б-ТЭТА использованы: триэтилен-тетрамин (ТЭТА), бутилбромид и КОН. Реакцию алкилирования указанных выше реагентов проводили в растворе этилового спирта. В качестве алкилирующего агента был использован *n*-бутилбромид, в качестве основания – гидроксид калия. После соответствующей обработки был получен белый кристаллический порошок. Реакция

алкилирования ТЭТА проводилась в растворе этилового спирта при $50^\circ C$ в течение 12 часов.

Адсорбцию исследованных флотореагентов на границе раздела вода-воздух проводили путем измерения поверхностного натяжения их растворов методом отрыва пластинки Вильгельми. Измерение электрокинетического потенциала частиц минерала проводили в несколько видоизмененном приборе Рабиновича и Фодиман по методу подвижной границы раздела вода-суспензия. [6].

Исследования по флотуемости минералов с использованием модифицирующей добавки Б-ТЭТА проводили с сульфидными мономинералами меди, свинца и железа, выделенными визуальным отбором из полиметаллической руды.

Отобранные для флотационных опытов минералы измельчали в фарфоровой ступке до крупности – $160+63$ мкм, навеска минерала составляла 3 г. Пробы сульфидных минералов хранились в эксикаторах. Флотацию проводили в лабораторной флотомашине типа ФЛ объемом 50 см^3 . Минералы перемешивали с водой, вакуумировали, после чего подавали реагенты и проводили обработку в агитационном и аэрационном режимах.

В качестве собирателя применяли бутиловый ксантогенат натрия при постоянном расходе 10 мг/дм^3 , вспенивателя – Т-80 при расходе 20 мг/дм^3 . Исследования по флотуемости сульфидных минералов проводились с использованием новой модифицирующей добавки Б-ТЭТА. Опыты проводились при варьировании: pH среды, расхода реагентов и времени флотации. Растворы реагентов готовили непосредственно перед флотационными опытами, pH среды контролировали pH-метром типа pH-150 М. Величину pH регулировали едким натром и серной кислотой.

Результаты и обсуждения

На рисунке 1 представлены изотермы поверхностного натяжения раствора Б-ТЭТА. Из рисунка видно, что с увеличением pH среды поверхностная активность молекул флотореагента на границе вода – воздух снижается. Это может быть объяснено, тем, что молекулы Б-ТЭТА теряют активность из-за ухудшения их диссоциации в щелочной среде.

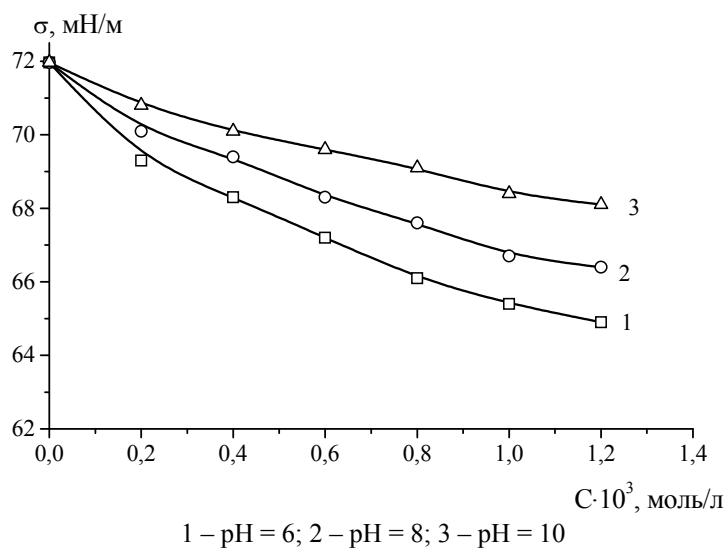


Рисунок 1 – Изменение поверхностного натяжения водного раствора Б-ТЭТА в зависимости от его концентрации и pH среды

Как показали ранее проведенные исследования [7], в отличие от бутилового ксантогената, поверхностная активность катионных модификаторов практически не зависит от pH среды. Это связано с содержанием гидрофобизированных катионных модификаторов четвертичных аминогрупп, которые не зависят от pH среды. При получении Б-ТЭТА, т.е. при введении бутильного радикала в аминогруппу ТЭТА, увеличивается поверхностная актив-

ность реагента. Полученный гидрофобизированный катионный модификатор во флотационном процессе может играть двоякую функцию: во-первых, адсорбируясь на поверхности минерала, может образовывать металламиновые комплексы, и, во-вторых, как катионное поверхностно-активное вещество может изменить знак заряда пузырьков, что может привести к интенсификации процесса флотации.

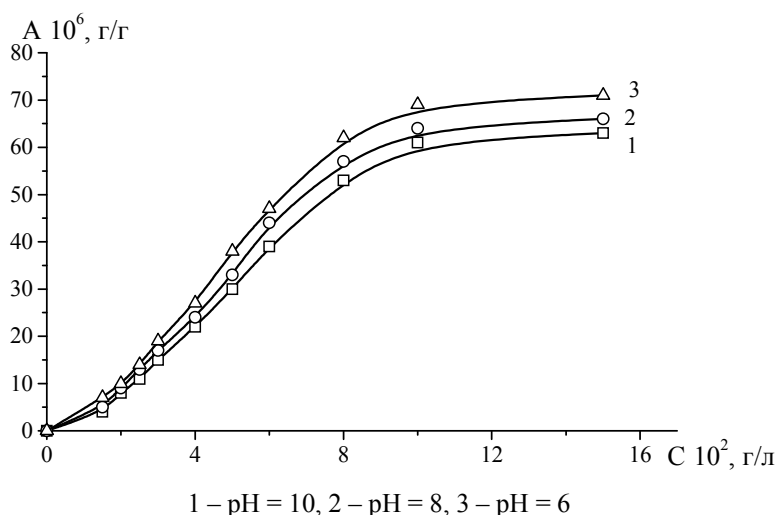


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции Б-ТЭТА на поверхности халькопирита при различных pH среды

Для выявления вклада электрических сил в адсорбцию исследованных флотореагентов на частицах халькопирита представляло интерес

выяснить, влияние вышеуказанных реагентов на электрокинетический потенциал частиц этого минерала. Предварительные опыты показали, что

исходный минерал-халькопирит, имеет отрицательный ζ -потенциал равный -28 мВ. После 10 минутной аэрации его ζ -потенциал становится положительным ($+31$ мВ). Это может быть объяснено следующим образом. Известно, что реакции окисления серы в нейтральных и щелочных средах протекают ступенчато с образованием промежуточных веществ по схеме: $S^{2-} \rightarrow S_2O_2^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_4^{2-} \rightarrow S_2O_5^{2-} \rightarrow S_2O_6^{2-} \rightarrow S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$. В кислой среде окисление S^{2-} идет только до элементарной серы. Основными параметрами, определяющими образование той или иной промежуточной формы, являются температура и pH раствора [8-10].

В настоящее время, в основном, рассматриваются два механизма этих процессов. Согласно адсорбционному механизму предполагается, что вначале происходит адсорбция молекул кислорода на поверхности сульфида, затем образование активного комплекса и его распад с образованием конечных продуктов. Следовательно, после аэрации на поверхности минерала сульфид-ионы частично окисляются

и потенциалопределяющими ионами становятся ионы тяжелых металлов, в данном минерале ионы – меди (II) [10, 11].

Как видно из рисунка 3, все исследованные флотореагенты снижают электрокинетический потенциал частиц халькопирита. Это свидетельствует о формировании на поверхности частиц минерала адсорбционных слоев с иммобилизованной в них жидкостью за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженной полярной группы БК с положительно заряженными ионами меди (II) на поверхности минерала.

Влияния Б-ТЭТА на электрокинетический потенциал положительно заряженного халькопирита, может быть связано с его адсорбцией на поверхности частиц халькопирита за счет координационной связи между электродонорным атомом азота и ионами меди (II). Это может привести к экранизации заряда частиц минерала, в следствие чего электрокинетический потенциал частиц халькопирита незначительно снижается.

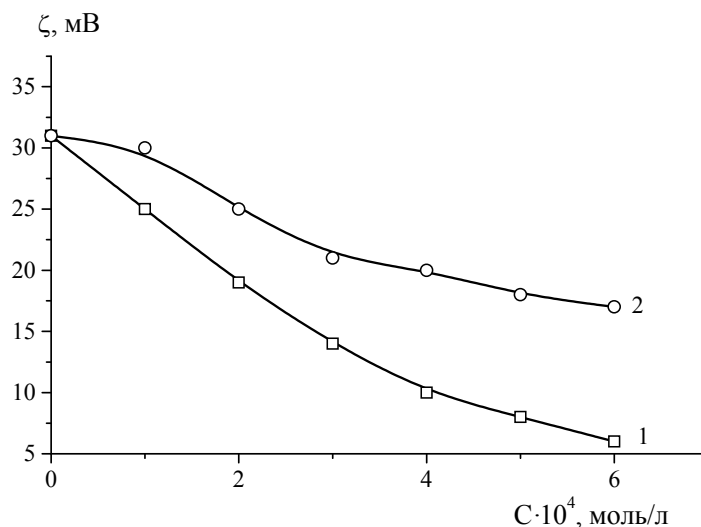
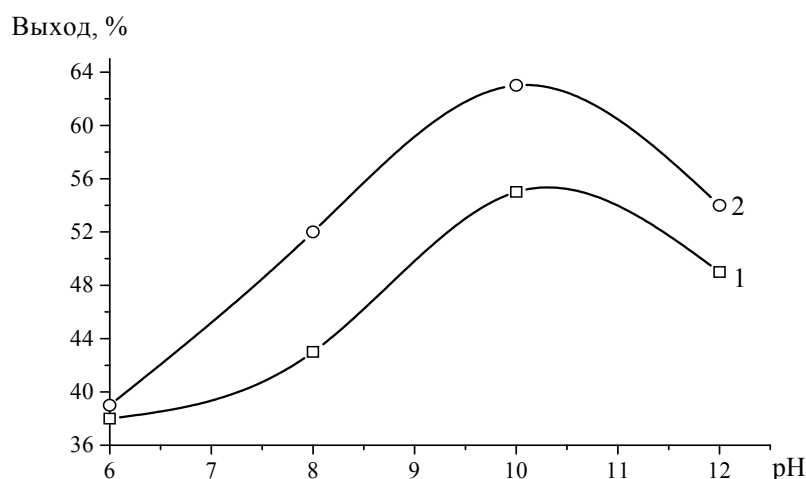


Рисунок 3 – Изменение электрокинетического потенциала частиц халькопирита в присутствии флотореагентов: бутиловый ксантогената(1) и Б-ТЭТА(2)

В настоящее время повышение технологических показателей в области флотационного обогащения в значительной мере определяется совершенствованием реагентного режима, улучшением способа использования флотационных реагентов и их сочетаний. В переработку стали вовлекаться труднообогатимые руды, руды старых месторождений, отвалы. Применение новых флотореагентов позволяет доизвлекать из руд тонны цветных и благородных металлов, обеспечить более широкое

внедрение энергосберегающих технологий обогащения руд [12]. Исследования по действию модифицирующей добавки Б-ТЭТА проводились на разных мономинералах. На рисунках 4-6 представлены результаты изучения флотуемости халькопирита, пирита и галенита при разных pH среды с применением бутилового ксантогената натрия и смеси ксантогената с модифицирующей добавкой Б-ТЭТА.



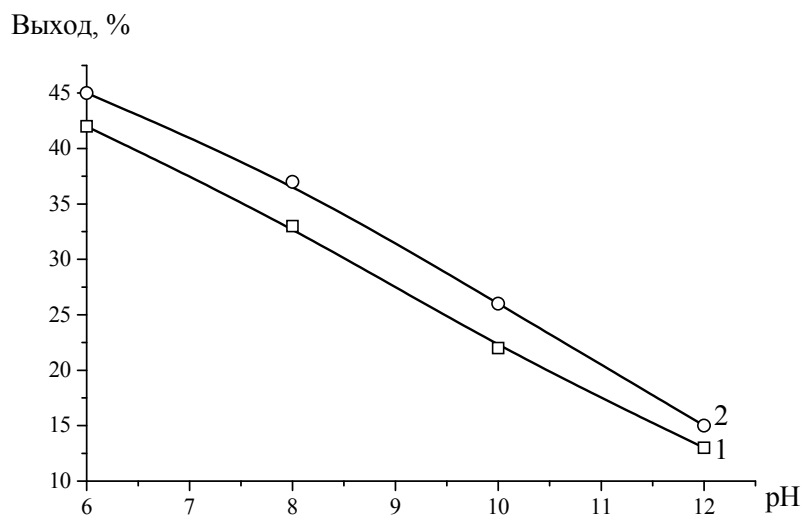
1 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм³; 2 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм³, Б-ТЭТА – 5 мг/дм³

Рисунок 4 – Зависимость флотиремости халькопирита от pH среды

Исследования показали, что модифицирующая добавка Б-ТЭТА в большей степени оказывает действие на флотацию халькопирита.

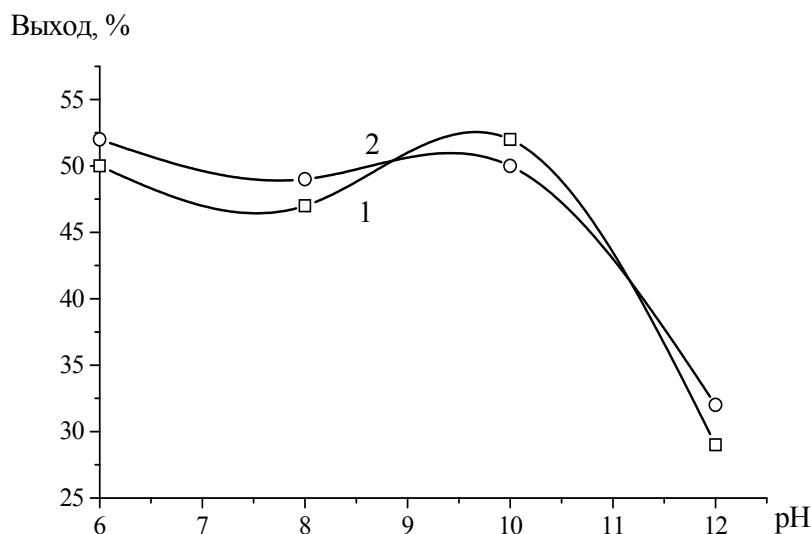
Из приведенных данных видно, что выход халькопирита в большом диапазоне pH (6-12) при использовании Б-ТЭТА в сочетании с бутилксантогенатом увеличивается на 8-10 %, тогда как в случае пирита и галенита выход минералов увеличивается на 3-5 %.

При изучении флотации галенита установлено, что модифицирующая добавка Б-ТЭТА, как и бутиловый ксантогенат, более активна в области pH от 6 до 10. При повышении pH до 12 флотиремость галенита ухудшается. На рисунке 7 показаны сравнительные данные по флотиремости мономинералов с применением добавки Б-ТЭТА при постоянном ее расходе 5 мг/дм³.



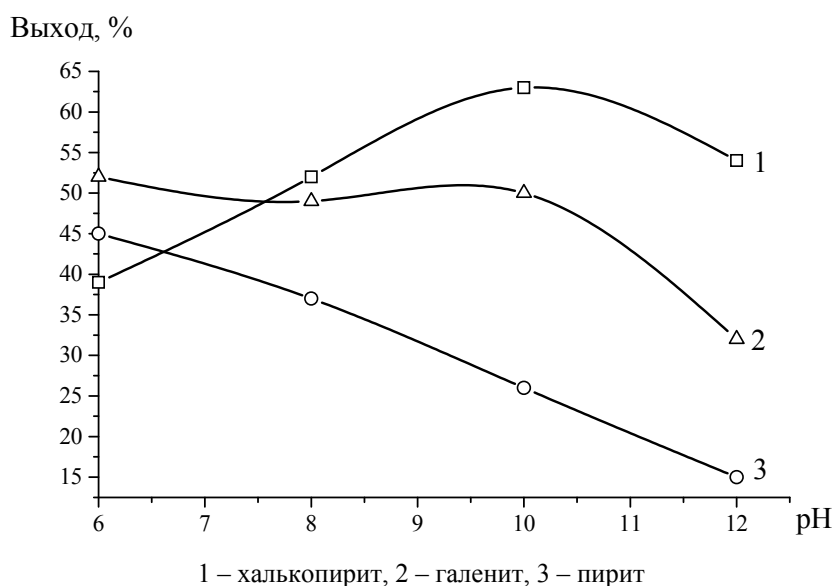
1 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм³; 2 - бутиловый ксантогенат 10 мг/дм³, Б-ТЭТА – 5 мг/дм³

Рисунок 5 – Зависимость флотиремости пирита от pH среды



1 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм³; 2 – бутиловый ксантогенат 10 мг/дм³, Б-ТЭТА – 5 мг/дм³.

Рисунок 6 – Зависимость флотуемости галенита от pH среды



1 – халькопирит, 2 – галенит, 3 – пирит

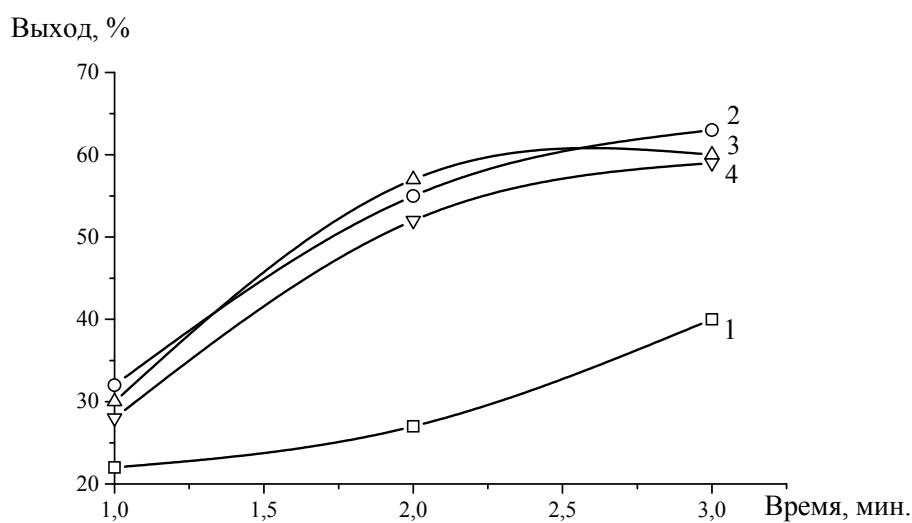
Рисунок 7 – Флотуемость мономинералов с применением Б-ТЭТА (5 мг/дм³) при разных pH среды

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что модифицирующая добавка Б-ТЭТА оказывает положительное влияние на флотуемость сульфидных минералов, причем наилучшее действие добавки наблюдается при флотации халькопирита, что подтверждает проведенные ранее исследования по адсорбции Б-ТЭТА на минералах.

Были проведены исследования по определению оптимального расхода модифицирующей добавки Б-ТЭТА и времени флотации на га-

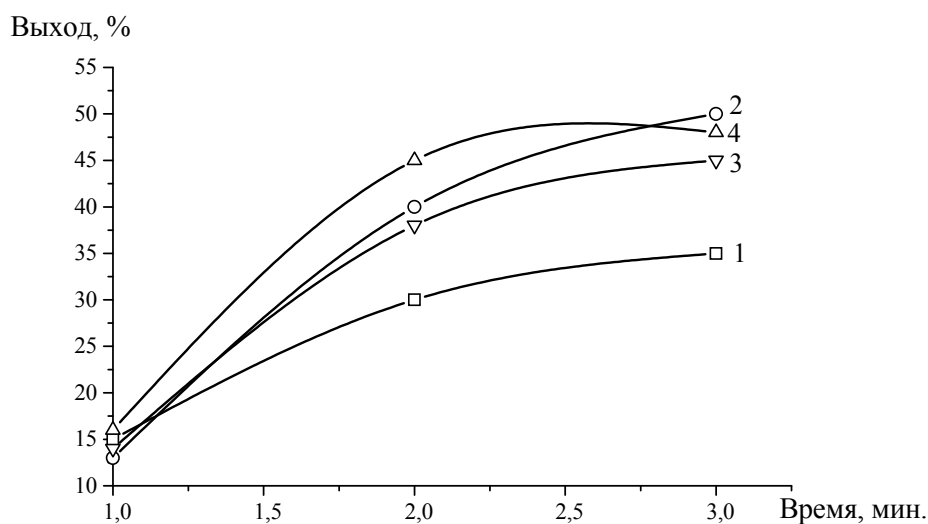
лените, пирите и халькопирите.

В качестве собирателя также применяли бутиловый ксантогенат натрия при постоянном расходе 10 мг/дм³, вспенивателя – Т-80 при расходе 20 мг/дм³. Опыты проводились при различном расходе Б-ТЭТА – 3, 5, 10, 15 мг/дм³ при времени флотации 1, 2, 3 минуты. Халькопирит флотировался при pH = 10, пирит при pH = 6, галенит при pH = 10. Результаты опытов представлены на рисунках 8-10.



Расход Б-ТЭТА: -3 мг/дм³(1), -5 мг/дм³ (2), -10 мг/дм³(3), -15 мг/дм³ (4)

Рисунок 8 – Флотируемость халькопирита в зависимости от расхода Б-ТЭТА и времени флотации



Расход Б-ТЭТА: -3 мг/дм³(1), -5 мг/дм³(2), -10 мг/дм³(3), -15 мг/дм³(4)

Рисунок 9 – Флотируемость галенита в зависимости от расхода Б-ТЭТА и времени флотации

В результате проведенных исследований показано, что оптимальным расходом модифицирующей добавки Б-ТЭТА для флотации халькопирита и галенита является 5 мг/дм³, для флотации пирита - 10 мг/дм³.

Флотируемость минералов при оптимальном расходе Б-ТЭТА с течением времени

флотации возрастает у халькопирита с 32 до 63 %, у галенита – с 13 до 50 %, у пирита – с 37 до 49 %. Оптимальное время флотации мономинералов составляет 3 минуты. При дальнейшем увеличении времени флотации выход минералов практически не меняется.

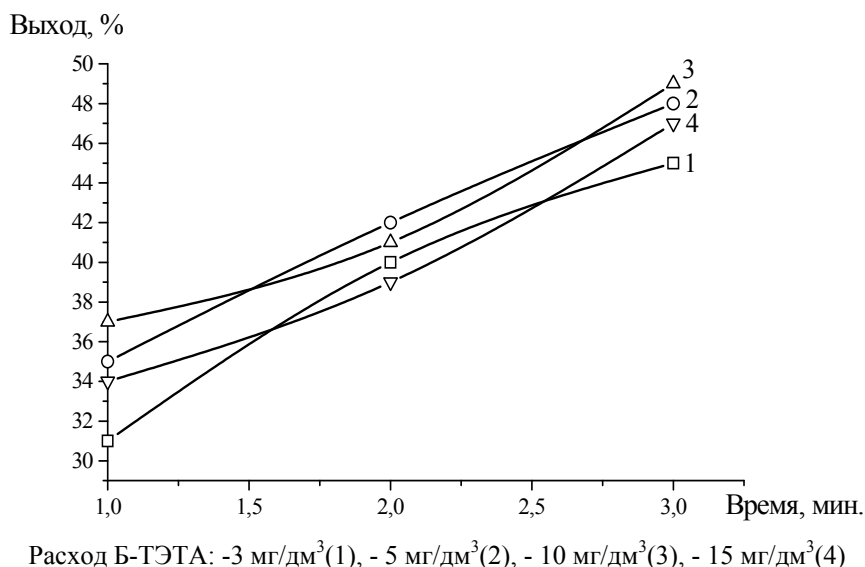


Рисунок 10 – Флотируемость пирита в зависимости от расхода Б-ТЭТА и времени флотации

Заключение

На основании измерения адсорбционных и электрокинетических характеристик новой модифицирующей добавки – бутилтриэтилен-тетрамина (Б-ТЭТА) на границах раздела фаз: вода-воздух и вода – минерал выявлено, что из-за повышения гидрофобности данного реагента

существенно повышается его флотоактивность по отношению сульфидным минералам. Показано, что флотируемость минералов при оптимальном расходе времени Б-ТЭТА возрастает у халькопирита с 32 до 63 %, у галенита – с 13 до 50 %, у пирита – с 37 до 49 %. Установлено, что халькопирит флотировался при рН = 10, пирит при рН = 6, галенит при рН = 10.

Литература

- 1 Артамонова Л.А., Богданов О.С., Емельянов М.Ф. и др. Некоторые новые направления в области исследования химических и физических основ флотации. - В кн.: Современное состояние и перспективы развития теории флотации. – М.: Наука, 1979. – С.133-146.
- 2 Кондратьев С.А. Оценка флотационной активности реагентов-собирателей // Горный журнал. – 2010. – Т.4. – С. 65-72.
- 3 Абрамов А.А., Курсакова Г.М. Механизм действия аминов при селективной флотации сульфидных минералов // Обогащение руд. – 1972. – № 2. – С.24-28.
- 4 Абрамов А.А. Теоретическое обоснование механизма и закономерностей действия катионных собирателей при флотации минералов. Механизм действия катионных собирателей // Цветные металлы. – 2006. – Ч.1, № 12. – С.14-19.
- 5 Абрамов А.А. Флотация. Реагенты-собиратели. – Т.7. – М.: Изд. «Горная книга», 2012. – 656 с.
- 6 Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. – Киев: Наукова думка, 1975. – 246 с.
- 7 Тусупбаев Н.К. Особенности действия бутилтриэтилен-тетрамина при селективной флотации сульфидных минералов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – Одесса, 2010. – № 5. – С.45-49.
- 8 Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А. Физико-химические основы теории флотации. – М.: Наука, 1983. – 456 с.
- 9 Абрамов А.А., Леонов С.Б., Сорокин М.М. Химия флотационных систем. – М.: Недра, 1982. – 421 с.
- 10 Глазунов Л.А., Глазунов А.Л. Аспекты повышения эффективности флотации полиметаллических руд. // Цветные металлы. 2001. – № 9-10. – С.13-16.
- 11 Абрамов А.А. Проблемы теории флотации и пути их решения // Цветные металлы, 2001. – № 9-10. – С.9-14.
- 12 Чантурия В.А., Бочаров В.А., Краснов Г.Д. Проблемы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья // Цветные металлы. – 2005. – № 12. – С. 8-12.

References

- 1 Artamonova L.A., Bogdanov O.S., Emel'yanov M.F. i dr. Some new directions in the study of chemical and physical foundations of flotation. [*Nekotorye novye napravleniya v oblasti issledovaniya khimicheskikh i fizicheskikh osnov flotatsii*]. Modern state and perspectives of theory flotation [*Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya teorii flotatsii*]. Moscow: Nauka, 1979. P.133-146.
- 2 Kondrat'ev.A. Estimation of flotation activity of collecting agents. [*Otsenka flotatsionnoi aktivnosti reagentov-sobiratelei*]. *Mining Journal – Gornyy zhurnal*, 2010, 4. P. 65-72
- 3 Abramova A.A., Kursakova G.M. The mechanism of action of the amines at the selective flotation of sulphide minerals. [*Mekhanizm deistviya aminov pri selektivnoi flotatsii sul'fidnykh mineralov*]. *Mineral processing - Obogashchenie rud*, 1972, 2. P. 24-28.
- 4 Abramov A.A. Theoretical study of the mechanism of action and regularities of cationic collectors at the flotation of minerals. The mechanism of action of cationic collectors. [*Teoreticheskie obosnovanie mehanizma i zakonomernostei deistviya kationnykh sobiratelei pri flotatsii mineralov Mekhanizm deistviya kationnykh sobiratelei*]. *Non-ferrous metals. – Tsvetnye metally*, 2006, 1, 12. P.14-19.
- 5 Abramov A.A. Flotation. Reagents-collectors. [*Flotatsiya. Reagenty-sobiratelei*]. Moscow, 2012. 7. 656 p.
- 6 Dukhin S.S. Conductivity and electrokinetic properties of disperse systems. [*Elektroprovodnost' i elektrokineticheskie svoystva dispersnykh sistem*]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 246 p.
- 7 Tussupbayev N.K. Features butyltriethyltetramine action at selective flotation of sulfide minerals. [*Osobennosti deistviya butiltriethyltetramina pri selektivnoi flotatsii sul'fidnykh mineralov*]. *Energotekhnologii i resursoberezhenie. – Energy technologies and resource*, 2010. 5. P.45-49.
- 8 Bogdanov O.S., Gol'man A.M., Kakovskiy I.A. Fiziko-khimicheskie osnovy teorii flotatsii. Moscow: Nauka, 1983. 456 p.
- 9 Abramov A.A., Leonov S.B., Sorokin M.M. Chemistry of flotation systems. [*Khimiya flotatsionnykh sistem*]. Moscow: Nedra, 1982. 421 p.
- 10 Glazynov L.A., Glazynov A.L. Aspects of improving the efficiency of the flotation of polymetallic ores. [*Aspekty povysheniya effektivnosti flotatsii polimetallicheskih rud*]. *Non-ferrous metals – Tsvetnye metally*. 2001. 9-10. P.13-16.
- 11 Abramov A.A. Problems of the theory of flotation and their solutions. [*Problemy teorii flotatsii i puti ih resheniya*]. *Non-ferrous metals – Tsvetnye metally*. 2001. 9-10. P.9-14.
- 12 Chanturiya V.A., Bocharov V.A., Krasnov G.D. Problems of complex processing of natural and man-made minerals. [*Problemy kompleksnoi pererabotki prirodnogo i tekhnogenogo mineral'nogo syr'ya*] *Non-ferrous metals – Tsvetnye metally*. 2005. 12. P. 8-12.

ӘӨЖ 541.64

А.В. Халиева, А.Н. Жумабаева, Б.Б. Тюсюпова, А.А. Нургужина,
Ж. Қаирбекова, С.М. Тәжібаева*, Қ.Б. Мұсабеков
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.
*E-mail: tazhibayeva_s@mail.ru

Қауын езбесінің желатин сірнелерінің беріктігіне әсері

Вейлер-Рейбиндер беріктік анықтау және ИК-спектроскопия әдістерімен желатиннің қауын езбесі қатысында құрылымдануы желатиннің аминқышқылдары мен қауынның пектиндік заттарының арасындағы сутектік байланыстар арқылы жүретіндігі анықталды. Желатин және желатин-қауын жүйелерінің құрылым түзгіштігінің қанттың концентрациясына тәуелділігі көрсетілді. Қант концентрациясы 20 %-дан кем жағдайда желатин сірнелерінің беріктік мәндері күрт төмендейді, ал $C > 20\%$ аймағында екі жүйенің де құрылымданғыштығы өседі. Қанттың жоғары концентрацияда құрылымдандырығыштығы оның дегидраттандырығыш әсерімен байланысты. Лимон қышқылының желатин, қауын езбесі және қант негізінде алынған сірнелердің түзілуіне әсері зерттелді. Лимон қышқылы әсерінің қауын қатысындағы пәрменділігі оның пектин қышқылымен өзара сутектік байланыс түзуге бейімділігіне негізделеді.

Түйін сөздер: желатин, қауын езбесі, құрылымтүзу, беріктік.

A.V. Haliyeva, A.N. Zhumabayeva, B.B. Tussupova, A.A. Nurguzhina, Zh. Kairbekova,
S.M. Tazhibayeva, K.B. Musabekov

Influence of melon pulp on gelatin jells strength

The data obtained by Veiler-Rehbinder method and IR spectroscopy method showed that the structuring of gelatine in the presence of a melon pulp occurs as a result of formation of hydrogen bonds between amino acids of gelatin and pectinous bonds of a melon. The structure formation in the gelatin and gelatin - melon pulp system dependences on the sugar concentration. The critical decrease of strength are found out at sugar content less 20 % and increase the strength of both systems at $C > 20\%$. The growth of structure formation in the system at high concentrations of sugar is connected with its dehydration. Influence of a citric acid on formation of jellies obtained from melon pulp and sugar is studied. Structuring effect of citric acid proceeds due to hydrogen bonds formation with pectin acid.

Key words: gelatine, melon pulp, structure formation, strength.

А.В. Халиева, А.Н. Жумабаева, Б.Б. Тюсюпова, А.А. Нургужина,
Ж. Қаирбекова, С.М. Тажибаева, К.Б. Мусабеков

Влияние дынной мякоти на прочность гелей желатина

Методами определения прочности Вейлера-Рейбиндера и ИК-спектроскопии установлено, что структурирование желатина в присутствии дынной мякоти происходит в результате образования водородных связей между аминокислотами желатина и пектиновыми соединениями дыни. Показана зависимость структурообразования в системе желатин и желатин-дынная мякоть от концентрации сахара. Обнаружен факт резкого уменьшения прочности при содержании сахара меньше 20 % и увеличения прочности обеих систем в области $C > 20\%$. Рост структурообразования в системе при высоких концентрациях сахара связан с его дегидратирующим действием. Изучено влияние лимонной кислоты на образование студней на основе дынной мякоти и сахара. Структурирующее действие лимонной кислоты обосновано возможностью образования водородных связей с пектиновой кислотой.

Ключевые слова: желатин, дынная мякоть, структурообразование, прочность.

Кіріспе

Қазіргі заманда қоршаған ортаның адам ағзасына келтіретін зиянды әсерлеріне байла-

нысты денсаулық сақтауға бағытталған арнайы тағам өнімдерін дайындау аса маңызды мәселелердің бірі болып отыр. Әсіресе, кондитер саласында шығарылатын сірнелік массалар

негізінде алынатын тағамдар өте пайдалы. Сірне түзетін заттар ретінде көп жағдайда желатин, крахмал, агар-агар сияқты биополимерлер қолданылады [1, 2]. Бірақ таза полимерден алынатын сірнелердің серпімді-созылмалы қасиеті өте жоғары болғандықтан, олардың технологиясына реологиялық қасиеттерін реттейтін процестер енгізілу керек.

Сонымен бірге халықаралық нарықтық бәсекелестікке қабілетті тағамдық заттар дайындауда эстетикалық, дәмдік жағынан да қойылатын талаптар өте қатал. Осындай физика-химиялық, биологиялық, энергетикалық, көркемдік және т.б. параметрлермен стандартталған сірнелік тағамдар алу үшін күрделі биополимерлік жүйелердің құрылым түзу заңдылықтарын, олардың компоненттерінің өзара әрекеттесу механизмін анықтау қажет. Осыған орай жұмыс мақсаты – желатиннің қауын езбесі қатысында құрылым түзу ерекшеліктерін анықтау.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыста құрылымтүзгіш полимер ретінде тағамдық желатин, ал пектиндік заттар көзі ретінде «Қырықпа» қауынының езбесі қолданылды. Алынған тағамдық жүйелердің дәмдік қасиеттері лимон қышқылы және қант қоспаларымен реттелді [3].

Қауын езбесінің химиялық құрамы мен энергетикалық құндылығы Қазақ Тағам Академиясының «Эксперт-Тест» ЖШС-ында анықталды. Құрылымданған жүйелердің беріктігі Вейлер-Рибиндер құрылғысында өлшенді [4]. Тағамдық гель компоненттерінің өзара әрекеттесуі ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелді.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

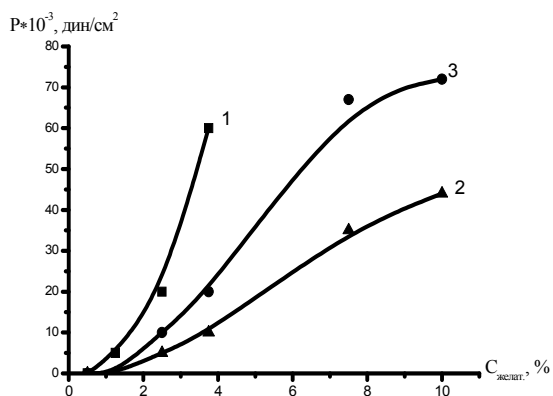
Зерттеу барысында сірнелерге дәмдік қасиеттер беру үшін қауын мен қант қолданылды. Желатин мен қауын езбесінің құрылымдану дәрежесін салыстыру желатиннің 24 сағаттан кейінгі беріктігі $(5-10) \cdot 10^4$ дин/см² гельдер түзетіндігін, ал қауын езбесінің бұл жағдайда мүлдем құрылымданбайтынын көрсетті (1-, 2-сурет). Қауын қатысында желатиннің құрылымдану дәрежесі төмендеп, критикалық құрылымтүзу концентрациясы 2%-ға дейін жоғарылады (1-сурет).

Желатиннің құрылым түзу механизмі [5, 6]

әдебиеттерде қарастырылған. Ал жеміс-жидектердің құрылымдануын қамтамасыз ететін заттар болып пектиндер есептеледі [7]. Пектиндер – кейбір карбоксил топтары метанолмен алмастырылған галактурон қышқылының сызықты полимерлері.

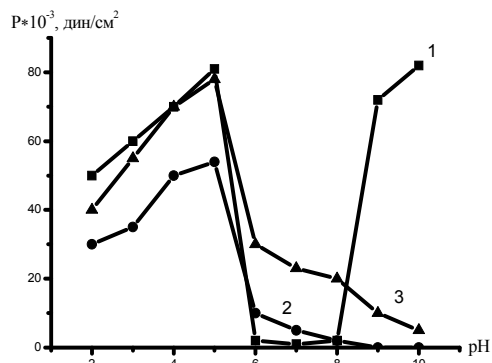
Олай болса, қауынның құрылым түзгіштігін осы полимерлердің функционалдық топтарының сутектік байланыстар түзуге қабілеттілігімен негіздеуге болады. Ал қауынның тәжірибе жағдайында құрылым түзбеуін ондағы судың үлесінің басымдылығымен түсіндіруге болады (1-кесте). Сонымен бірге, әрине, пектиннің карбоксил топтарының желатиннің амин топтарымен электростатикалық әрекеттесу мүмкіндігін және полярсыз учаскелердің арасында пайда болатын гидрофобтық әрекеттесулерді де есепке алу керек.

Желатин мен қауын езбесінің өзара әрекеттесуі туралы мәліметтерді ИҚ-спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінен алуға болады (2-кесте). Желатин, қауын езбесі және олардың сірнелерінің спектрлерінде 3420 см^{-1} , 3406 см^{-1} және 3431 см^{-1} аймақтарында N-H байланысының валенттік тербелісіне сәйкес жұтылу жолақтары байқалды. Желатиннің ИҚ-спектрінде 1644 см^{-1} аймақта жіңішке, бірақ интенсивтілігі жоғары жұтылу жолағы анықталды. Ол C=O байланысының валенттік тербелісіне, сонымен қатар NH-тобының деформациялық тербелісіне сәйкес келуі мүмкін. Қауын езбесінде бұл жолақ $1624,5\text{ см}^{-1}$ аймағына ығысқан. Бірақ жолақтың интенсивтілігі желатиннің осындай жолағына қарағанда төмен. Бұл жағдай пектиннің C=O топтарының сутектік байланыстар түзілуіне қатысуының айғағы болуы мүмкін. Олай болса, қауын құрамына кіретін полиқышқылдар ассоцирленген. Желатин-қауын қоспасының спектрінде бұл жолақтар 1635 см^{-1} аймақта байқалды. Қауын езбесі мен желатиннің спектрлерінде C=O тобын беретін жолақтардың ығысуы қауын езбесіндегі галактурон қышқылының молекуласының желатиннің карбоксил топтарымен сутектік байланыс түзуге қатысатындығын дәлелдейді. Желатиннің ИҚ-спектрінде 1538 см^{-1} аймақтағы COO⁻ топтарының валенттік тербелісіне сәйкес келетін жұтылу жолағының желатин-қауын жүйесіндегі байқалмауы да осыны растайды. Сонымен бірге барлық спектрлерде C-H, C-N топтарға сәйкес жолақтар анықталынып, олардың құрылымдану нәтижесінде ығысуы байқалып отыр.



$C_{\text{желатин}} = 10\%$; $C_{\text{қант}} = 30\%$
 1 – желатин-су; 2 – желатин-қауын;
 3 – желатин-қауын-қант

1-сурет – Сірне беріктігінің желатин концентрациясына тәуелділігі



$C_{\text{желатин}} = 10\%$; $C_{\text{қант}} = 30\%$
 1 – желатин; 2 – желатин-қауын;
 3 – желатин-қауын-қант

2-сурет – Сірненің беріктігінің ортаның pH-на тәуелділігі

1-кесте – «Қырықпа» қауынының химиялық құрамы

Химиялық құрамы	%
Су	82,6
Күл	0,43
Майлар	0,13
Көмірсулар	16,48
Белоктар	0,42
Энергетикалық құндылығы, ккал/100г	68,0
Витаминдер	мг
β-каротин	0,17
Е	0,06
РР	0,23
F	14,50

2-кесте – Желатин-қауын езбесі сірнелерінің инфрақызыл спектрлерінің негізгі тербелу жиіліктері

Функционалдық топтар тербелу жиіліктері, см ⁻¹	желатин	қауын езбесі	желатин - қауын езбесі
ν (N-H)	3420	3406	3431
ν (C-H)	3090 2929	2931	2932
ν (C=O) (δ (NH ₂) – болуы мүмкін)	1644	1625	1636
ν (COO ⁻)	1538	—	—
ν^{as} (CH ₂)	1449	1417	—
ν^{s} (CH ₂)	1333	—	1384
ν^{as} (C-N) (ν^{s} (C-O) болуы мүмкін)	1238	1259	1278
ν^{s} (C-N)	1162 1082	1135 1054	1121 1053
δ (COO ⁻)	648 568	590	648 544

Желатин-қауын езбесі жүйесіне қантты енгізу сірнелердің беріктігін едәуір жоғарылатады, бірақ Р мәндері желатин сірнелерінің беріктігінен аспайды. Қанттың сірнелерге тигізетін оң әсерін оның дегидраттандырығыштығымен байланыстыруға болады. Яғни қант қатысында еріткіштің жалпы мөлшерінің азаюы құрылымданатын компоненттердің концентрациясын көбейтіп, беріктіктің өсуіне апарады. Бұл жүйедегі әрекеттесулер туралы мәлімет алу үшін ортаның рН-ның әр түрлі жағдайында беріктік анықталды (2-сурет).

Желатин де, оның қауынмен және қантпен түзген сірнелері де изоэлектрлік нүктеде максимальды беріктікке иеленді, ал қышқыл және сілтілік орталарда Р мәні төмендейді. $pH > 8$ аймағында таза желатиннің беріктігі күрт өсетіндігі байқалды, ал қауын қатысында алынған сірнелердің беріктігі бұл жағдайда төмендей береді. Ерітіндіде OH^- - иондардың концентрациясының өсуі ортаның иондық күшін арттырып, еріген полимердің еріткіштен ығысуына апарады. Нәтижесінде түзілген желатиннің агрегаттары жаңа фазаның бастамасы болып, жүйенің құрылымдану дәрежесін өсіреді. Ал қауын мен қант қатысында алынған сірнелерінде бұл құбылыстың байқалмауы ондағы судың үлесінің салдары. Екіншіден, қант пен пектин сияқты көмірсулар ортадағы OH^- - иондармен Н-байланыс түзуге бейім, яғни бұл жүйелерде құрылымданудағы коагуляциялық үрдістердің үлесі азайып, тегіс кеңістік құрылым түзілу үрдісі басым болады, сол себепті олардың құрылымдану дәрежесі күшті сілтілік ортада

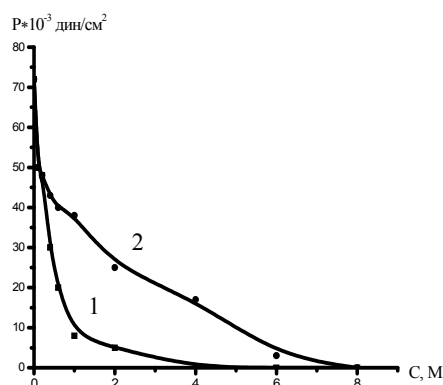
төмен. Қалай болса да, сірне құрамына қантты енгізу рН – тың барлық мәндерінде (2-10) тиімді болып отыр. 2-суреттегі 2,3 қисықтары салыстыру жүйеге 30 % қантты енгізу беріктікті 20-30 дин/см² – қа жоғарылататындығын көрсетіп отыр. Сірнелік кондитерлік тағамдарда қанттың үлесі 70 % дейін баратынын есепке алсақ, Р ұтымы еселене түсетіні сөзсіз. Бірақ қауынның құрамында да қант болғандықтан, бұл зерттеулерде қанттың үлесі 30 %-дан аспайды. Нәтижесінде алынатын қауын езбесінің сірнелері (20-80)·10³ дин/см² беріктікті қамтамасыз етіп отыр (2-сурет, 3-кесте). Әдебиеттегі мәліметтерге сәйкес кондитерлік сірнелер беріктігі 30-60 дин/см² [6].

Құрылым түзудегі электростатикалық әрекеттесулер мен сутектік байланыстардың ара қатынастық үлесі мочеина және NaCl ерітінділеріндегі құрылым түзу қисықтары бойынша анықталды. 3-ші суретте көрсетілгендей, концентрациясы 1 М NaCl ерітіндісі қатысында қоспаның беріктік мәні 50·10³ дин/см² – тан 39·10³ дин/см² – қа дейін төмендейді. Тура осындай концентрациялы мочеина қатысында қоспаның беріктік мәні 10·10³ дин/см² тең, ал мочеинаның концентрациясын 4 М дейін арттырғанда құрылым мүлде жоғалады.

Сірне компоненттерінің сутектік байланыстар мен электростатикалық әрекеттесулер түзуге бейімділігі олардың жоғары гидраттанғыш қабілетке ие екендігін көрсетеді. Сондықтан желатин-қауын құрылымының ісінуі желатиннің әртүрлі мөлшерінде қарастырылды (4-сурет).

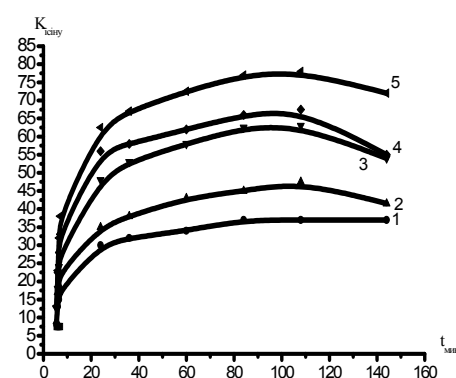
3 кесте – Желатин-қауын езбесі сірнелері беріктігінің ($P \cdot 10^3$ дин/см²) уақытқа тәуелділігі

Уақыт, сағат	желатин-су	желатин-қауын	желатин-су-қант	желатин-қауын-қант	желатин-су-қант-лимон қышқылы	желатин-қауын-қант-лимон қышқылы
3	32,7	29,9	29,6	34,2	5,1	18,0
6	57,2	54,0	45,1	58,5	17,0	39,1
9	82,0	76,1	52,2	86,1	28,2	62,4
12	>100	89	65,0	>100	39,3	98,3
15	>100	>100	79,3	>100	46,5	100
18	>100	>100	83,4	>100	54,1	120
20	>100	>100	>100	>100	59,6	>100
24	>100	>100	>100	>100	62,1	>100
34	>100	>100	>100	>100	>100	>100



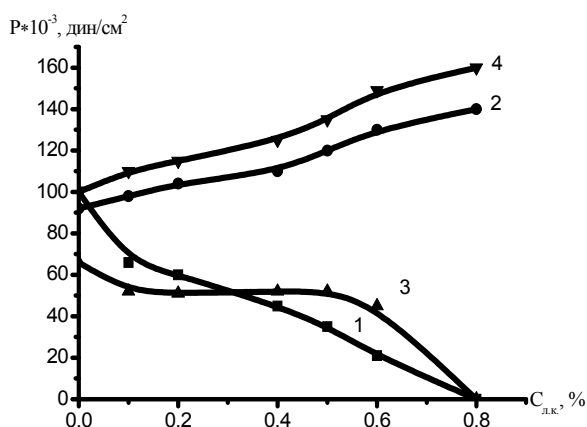
$C_{\text{желатин}}=10\%; C_{\text{қант}}=30\%$
1 – мочеви́на; 2 – NaCl

3-сурет – Желатин-қауын-қант жүйесінің беріктігінің мочеви́на мен NaCl ерітінділерінің концентрацияларына тәуелділігі



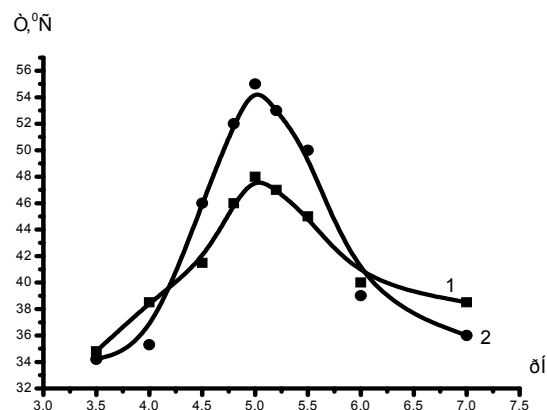
$t=20^{\circ}\text{C}$
 $C_{\text{желатин}} = 1 - 4,8\%; 2 - 7,0\%; 3 - 9,1\%;$
 $4 - 11,1\%; 5 - 13,0\%$

4-сурет – Желатин-қауын сірнесінің ісіну кинетикасы



1 – 10 % желатин-су; 2 – 10 % желатин-қауын;
3 – 10 % желатин-су- 30 % қант;
4 – 10 % желатин-қауын-30 % қант

5-сурет – Сірненің беріктігінің лимон қышқылының концентрациясына тәуелділігі



1- 10 % желатин-су-30 % қант-0,5 % лимон қышқылы;
2 - 10 % желатин-қауын-30 % қант - 0,5 % лимон қышқылы

6-сурет – Сірненің балқу температурасының pH-қа тәуелділігі

Ісіну коэффициентінің уақыт бойынша өзгеру қисықтарында 2 иілім байқалды. Бірінші иілімді гелдің сумен қанығуымен, ал екінші иілімді судың ұзақ уақыт ($t > 100$ мин.) әсер ету салдарынан құрылымның бұзылуымен түсіндіруге болады. Гельдердің дегидраттану қисықтарында бір ғана иілім табылды. Оны желатин мен пектинді гидраттауға қатыспайтын «бос» судың булануымен түсіндіруге болады.

Сонымен, қауын езбесі қатысындағы желат-

иннің құрылым түзуін, ортаның pH-ын, иондық күшін, гидротроптығын өзгерту арқылы реттеуге болады. Желатин-қауын езбесі жүйесінде құрылым түзуге оптимальды pH мәні 5, яғни изоэлектрлік нүктеде. Желатин-қауын езбесі жүйесіндегі қанттың сірнелеуші әсері бүкіл зерттелген pH интервалында (2-10) байқалады. Сірненің беріктігіне мочеви́наның әсерін зерттеу концентрациясы 4 М мочеви́на қатысында құрылымның бұзылатындығын, ал тура

осындай концентрациядағы NaCl жүйенің беріктігін сақтайтындығын көрсетті. Қорыта келсек, желатин-қауын-қант жүйесінің құрылымдануында кулондық емес әрекеттесулердің үлесі басым.

Лимон қышқылының желатин-қауын-қант сірнелеріне әсерін зерттеу оның қоспаларының беріктікке оң әсері тек қауын езбесі қатысында ғана байқалатындығын көрсетті (5, 6 суреттер). Желатин және желатин-қант жүйелерінің беріктігі лимон қышқылының концентрациясы көбейген сайын төмендейтін болса, керісінше, желатин-қауын және желатин-қауын-қант

сірнелеріне қышқылды қосу олардың құрылымдану дәрежесін өсіріп отыр. Әдебиеттегі мәліметтерге сәйкес, лимон қышқылы кез келген сірненің беріктігін төмендету керек. Олай болса, желатин-қауын езбесі-лимон қышқылы негізінде алынған сірнелердің Р мәндерінің мұндай өсуін қауын құрамындағы пектиндік заттардың құрылым түзудегі ерекше рөлімен негіздеуге болады.

Сонымен желатин және қауын езбесі негізінде құрылымданған жүйелер алынып, олардың түзілуіндегі қант және лимон қышқылының рөлдері анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Blakemore W.R., Harpell A.R. Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents. – Oxford: Blackwell Publishing, 2009. – P. 73-94.
- 2 Тарасова Л.В. Желейный мармелад «Мармелор» // Пищевая промышленность. – 2009. – № 3. – С. 52-53.
- 3 Корпачев В.В. Сахара и сахарозаменители. – Харьков : Изд-во «Книга плюс», 2004. – 256 с.
- 4 Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики (практикум). – Киев: Вища школа, 1977. – Ч. 3. – 141 с.
- 5 Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. – М.: Наука, 1974. – 268с.
- 6 Джаруллаев Д.С., Вагабов М.З.В., Расулов Э.М. Новый способ производства десертного желе // Кондитерское производство. – 2008. – № 7. – С 24-25.1
- 7 Пектины – совершенство формы. Пектины в ассортименте компании «Союзоптторг» // Пищевая промышленность. – 2007. – № 3. – С. 54-55.

References

- 1 Blakemore W.R., Harpell A.R. Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents. Oxford: Blackwell Publishing, 2009. P. 73-94.
- 2 Tarasova L.V. Jelly marmalade «Marmelor». [*Zheleiny marmelad «Marmelor»*]. *Pishevaya promyshlennost – Food industry*. 2009, no. 3. P. 52-53.
- 3 Korpachev V.V. Sugar and sweetener. [*Sahara I saharozameniteli*]. Kharkov, 2004. 256 p.
- 4 Kruglickiy N.N. Basis of physicochemical mechanics (practice). [*Osnovy fiziko-himicheskoi mehaniki (praktikum)*]. Kiev: Vyshcha shkola, 1977. P. 3-141.
- 5 Izmailova V.N., Rebinder P.A. Structure formation in protein systems. [*Strukturoobrazovanie v belkovykh sistemakh*]. Moscow: Nauka - Science, 1974. P. 268.
- 6 Dzharullaev D.S., Vagabov M.Z.V., Rasulov E.M. New method of jelly dessert production. [*Novyi sposob proizvodstva desertnogo zhele*]. *Konditerskoe proizvodstvo - Confectionery*. 2008. 7. P. 24-25.
- 7 Pectins – perfection of form. Pectins in the range of company «Soyuzoptorg». [*Pektiny – sovershenstvo formy. Pektiny v assortimente kompanii «Soyuzoptorg»*]. *Pishevaya promyshlennost - Food industry*. 2007. 3. P. 54-55.

ӨОЖ 541.053:546.669

Қ. Қамұнұр, Б. Милихат, Д.А.Байсейтов*, Н.Б. Кудьярова,
А.Д. Исағалиев, Р.Г. Абдулкаримова

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

*E-mail: dauren_b91@mail.ru

ҚР-ның Индер орнының борат кені негізіндегі композициялық материалдардың жану режиміндегі синтезі

Бұл жұмыста құрамында ZrB_2 бар композициялық материалдардың өздігінен таралатын жоғарытемпературалық синтез (ӨЖС) әдісімен $ZrSiO_4$, B_2O_3 (борат кені) және Mg қоспасынан ӨЖС әдісі арқылы алыну мүмкіндігі келтірілген. $ZrSiO_4$, Mg және B_2O_3 қоспасын механикалық ұнтақтау уақытының композициялық материалдардың фазалық құрамы мен қасиеттеріне әсері анықталды. ӨЖС өнімдері рентген фазалық анализ және сканирлеуші электрондық микроскоп әдістері (SEM) арқылы зерттелді. ӨЖС өнімдерінде жоғарытемпературалық фазалар – цирконий диборидінің, магний оксидінің және олардың шпинельдерінің бар екендігі анықталды. ҚР-ның минералдық шикізаты: Индер орнының борат кенін және табиғи цирконды жану режимінде композициялық материалды алу үшін қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

Түйін сөздер: борат кені, цирконий дибориді, өздігінен таралатын жоғарытемпературалық синтез (ӨЖС), механикалық активтеу (МА).

K. Kamunur, B. Milihat, D.A. Baiseitov, N.B. Kudyarova, A.D. Isagaliyev, R.G. Abdulkarimova

The synthesis of composite materials based on borate ore of Inder deposit of RK in the combustion mode

The paper presents the possibility of obtaining composite materials containing ZrB_2 from the mixture of $ZrSiO_4$, B_2O_3 (borate ore) and Mg by self-propagating high temperature synthesis (SHS) method. The effect of mechanical activation time on phase composition and properties of composite materials was studied. SHS products were investigated by methods of X-ray analysis and scanning electron microscope. The presence of high temperature phases – zirconium diboride, magnesium oxide and their spinels was determined by the method of X-ray analysis. The possibility of using the mineral raw materials of RK: borate ore of Inder deposit and natural zircon for production composite materials in the combustion mode was shown.

Keywords: borate ore, zirconium diboride, self-propagating high -temperature synthesis (SHS), mechanical activation (MA)

К. Қамунур, Б. Милихат, Д.А. Байсейтов, Н.Б. Кудьярова, А.Д. Исағалиев, Р.Г. Абдулкаримова

Синтез композиционных материалов в режиме горения на основе боратовой руды Индерского месторождения РК

В работе показана возможность получения композиционных материалов, содержащих ZrB_2 , из смеси $ZrSiO_4$, B_2O_3 (боратовая руда) и Mg по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовано влияние времени механической активации на фазовый состав и свойства композиционных материалов. Продукты СВС были исследованы методом рентгенфазового анализа и сканирующего электронного микроскопа. В продуктах СВС обнаружены высокотемпературные фазы: диборид циркония, оксид магния и их шпинели. Показана возможность использования минерального сырья РК: боратовой руды Индерского месторождения и природного циркона для получения композиционных материалов в режиме горения.

Ключевые слова: боратовая руда, диборид циркония, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механическая активация (МА).

Кіріспе

Бор, борид және оған жақын қосылыстар жақсы байланыстырғыш қасиетке, құрылымдық, өзіне тән айрықша қасиеттерге ие. Бұл материалдар, әсіресе ауыспалы металл боридтері жоғары мықтылық, жоғары балку температурасын және электр өткізгіштік қасиеттерін көрсетеді. Өнеркәсіптік қолданыста тозуға төзімді материалдар тотығу, коррозияға тұрақтылық және электрлік, жылу өткізгіштік сияқты кең ауқымды қасиеттерге ие болуы керек. Сол себепті де боридтерді тозуға төзімді материалдар ретінде ұсына аламыз [1]. Дегенмен, ауыспалы металдардың таза диборид фазасының коваленттік байланыстары төмен иілгіштікті және жоғары емес мықтылықты тудырады, бұл өз кезегінде оларды қолдану облысын шектейді. Осы жағдайға байланысты қазіргі кезде байланыстырғыш рөлін атқаратын, иілгіш материалдармен қатар жүретін, құрамында ауыспалы металл боридтері бар көпкомпонентті композициялық материалдарды алу технологиясына көбірек көңіл бөлінуде. Мұндай материалдарға мысалы, жоғарытемпературалық байланыстырғыш және толықтырғыш рөлін атқаратын, композициялық материалдарды алу кезінде диборид бағасын төмендететін алюминий немесе магний оксиді жатады.

Композициялық материалдарды алудың маңызды әдістерінің бірі - өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез әдісі (ӨЖС). ӨЖС – керамика, композиттік және интерметалды қосылыстарды алуда қолданылатын перспективті және қарапайым әдіс.

Тәжірибелік бөлім

Бұл жұмыста бастапқы материалдар ретінде $ZrSiO_4$, B_2O_3 (борат кеніндегі B_2O_3 -тің мөлшері 40 %), Mg (тазалығы 99 %) алынды. Осы ұнтақтар стехиометриялық қатынаспен өлшенеді және диаметрлері 20 мм, биіктіктері $20 \div 30$ мм болатын цилиндр тәрізді түрде престеледі.

Қоспалар әр түрлі қатынастағы келесі компоненттерден дайындалады: магний ұнтағы, борат кені, цирконий силикаты.

Компоненттер массасын таразыда өлшеп алып, фарфор табақшада мұқият араластырады. Одан кейін престелген үлгі алу мақсатында жартылай ылғалды қоспа дайындау үшін компоненттер қоспасына шамамен 2-3 тамшы су қосады. Қоспалардың ылғалдылығы шамамен

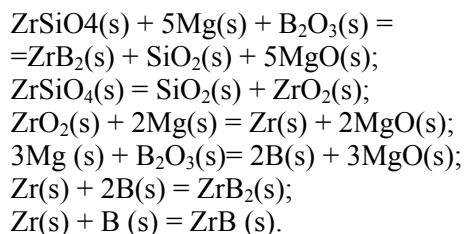
5-5,5 %-ды құрайды. Қоспалардан $d = 20$ мм, $h = 20 \div 30$ мм цилиндр үлгілер дайындалады, сосын осы үлгілерді атмосфералық ортада жандырады, одан кейін алынған өнімнің меншікті, электрлік кедергілері, жылуфизикалық және мықтылық қасиеттері анықталады. Цилиндрлік үлгілер CARVER маркалы гидравликалық престің көмегімен дайындалды. Үлгілерді 140 МПа қысымда престейді. Престелген форма бергеннен кейін үлгілерді кебу үшін 20-24 сағатқа бөлме температурасына қалдырады, одан кейін оларды 5 сағат бойы 340-350 К температурада кептіргіш шкафта ұстайды.

Кепкеннен кейін цилиндрлік үлгілерді магний ұнтағымен тұтандыру арқылы иницирлеп, атмосфералық ортада жандырады. Үлгілердің температурасы оптикалық пирометрдің көмегімен өлшенеді.

Нәтижелер және оларды талқылау

$ZrSiO_4$ - B_2O_3 - Mg жүйесіндегі алынған композиттің құрылымы мен фазалық құрамына және ӨЖС-тің макрокинетикалық сипаттамаларына шихтаны алдын ала механикалық активтеу (МА) процесінің әсерін зерттеу теориялық және практикалық жағынан қызығушылық тудырады. Магний ұнтағын бор-құрамды жүйеде активті тотықсыздандырғыш ретінде қолдану технологиялық жану процесінде жоғары температураға (1500 – 2000 К) жетуге мүмкіндік береді. Реакцияның жоғары температурасы жоғары балку температурасына ие фазалар синтезін қамтамасыз етеді, ол алынған реакция өнімдерін отқатөзімді өнеркәсіпте қолдануға мүмкіндік береді.

Өнім синтезі жану жағдайында келесі реакциялармен жүреді:



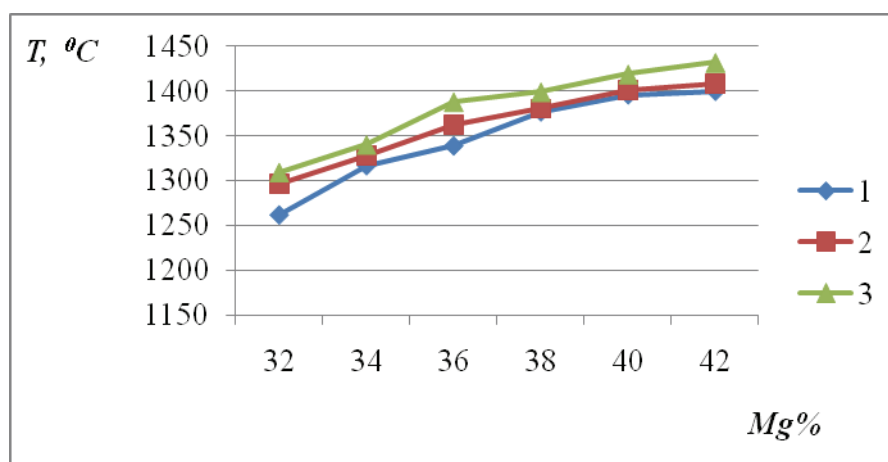
Эксперименттік үлгі синтезін атмосфералық ауада жүргізгенде, процесс тұтану сәтінен, жану толқынының таралуынан, үлгінің көлемдік жануынан тұрады. Үлгінің өздігінен тұтану қызуы үлкен зонада басталады және үлгінің беттік бөлігі бойынша және көлемі бойынша

бірдей таралады. Максимальді температураға жеткенде, үлгінің ортаңғы бөлігінде процесс жылулық жарылыс бойынша өтеді, бұл жағдайда жану толқыны үлгінің орталығынан беткі бөлігіне таралады. Процесс жанып біту периодымен бітеді, бұл кезде синтезделген үлгінің соңғы фазасы түзіледі.

Алдын ала жүргізілген тәжірибелер жану синтезін иницирлеу үшін магний жүйесімен қыздыру жеткілікті болатындығын көрсетті, ары қарай процесс жанудың өздігінен таралу

режимінде жүреді. Зерттелетін жүйенің активтілігі сондай, ол реакциялық ортаның қосымша қыздырылуын қажет етпейді.

ӨЖС процесіне дейінгі жоғарыэнергетикалық планетарлы диірменде шихтаны алдын ала МА қоспа компоненттерінің бастапқы экзотермиялық әрекеттесу температурасын төмендетеді, соңғы өнімнің синтез уақытын қысқартады, химиялық реакцияның толық өтуіне әкеледі [2,3]. Сондықтан да ӨЖС процесі алдында дайын шихта 5 - 10 минут активтеледі.



1 – активтелмеген; 2 – 5 минут активтелген; 3 – 10 минут активтелген

1-сурет – $\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (борат кені құрамында B_2O_3 мөлшері 40%) жүйесінің ауада жанғандағы температурасының МА уақыты мен магний құрамына тәуелділігі

1-суреттен көрініп тұрғандай, жанудың максимальді температурасы магнийдің құрамының өсуімен және шихтаны МА уақытының жоғарылауымен өседі.

МА кезінде химиялық реакцияның тез жүруі реакцияласатын заттарда қосымша (қалдық) энергияның «болуымен» түсіндіріледі, ол түзілетін құрылымдық ақауларда жиналады. Қалдық энергия химиялық реакцияның активациялық барьерін төмендетеді. Қалдық энергияның реакция жылдамдығына әсері – химиялық реакцияның жылдам жүруінің кинетикалық факторы [4,5].

$\text{ZrSiO}_4\text{-Mg-B}_2\text{O}_3$ (кен) жүйесі үшін ӨЖС өнімдерінің құрамына сапалық және сандық рентгенфазалық анализ (РФА) жүргізілді. Шихтаның құрамына және МА уақытына байланысты жану өнімдері 1 кестеде көрсетілген.

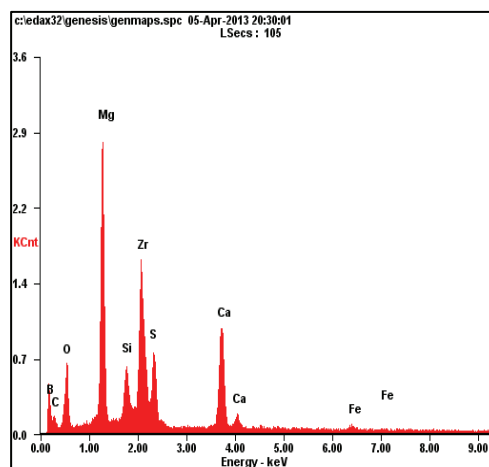
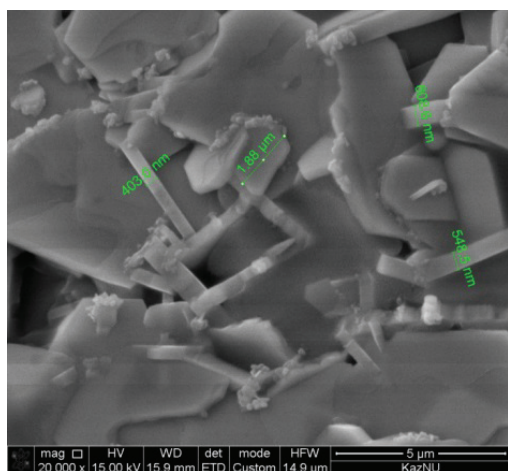
1-кестеден көрініп тұрғандай, активтелін-

беген жүйеге қарағанда активтелінген жүйеде ZrB_2 мөлшері жоғары түзілген. Себебі МА кезінде жүйенің реакцияға қабілеттілігі артады, яғни зерттелетін жүйенің реакция түсу активтілігі өседі, сәйкесінше жану температурасы да жоғарылайды. Ал 5 минут активтелінген жүйеге қарағанда, 10 минут активтелінген жүйеде жоғарытемпературалы MgO және ZrB_2 мөлшері жоғары, бұл да МА уақыты жоғарылаған сайын, жүйенің реакцияға қабілеттілігінің өсуімен түсіндіріледі.

2-суретте көрсетілгендей, зерттелетін жүйеде бор негізіндегі композициялық материалдардың түзілуімен қатар, түзілген компоненттердің дисперстілігі наноөлшемді екендігі анықталды. Зерттелген жүйелердің ӨЖС өнімдері электронды микроскоп әдісі арқылы талданды (2-сурет) және бұл нәтижелер РФА мәліметтерін дәлелдейді.

1-кесте – $\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ жүйесінің (құрамында 40% B_2O_3 бар борат кені) ӨЖС өнімдерінің РФА нәтижелері

Шихтаның құрамы	МА уақыты, минут	ӨЖС өнімдері, %							
		MgO	Mg_2SiO_4 -rombic	ZrB_2	ZrO_2 -tetrago-nal	ZrN	ZrSi_2	ZrO_2 -mono-clinic	ZrSi
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg- 34%; ZrSiO_4 -40%; B_2O_3 -26%)	-	56,4	21,1	13,4	2,3	3,4	1,1	1,0	1,2
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg- 34%; ZrSiO_4 -40%; B_2O_3 -26%)	5	50,1	25,5	13,0	3,7	3,0	2,4	1,3	1,0
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg- 34%; ZrSiO_4 -40%; B_2O_3 -26%)	10	47,7	29,2	14,2	4,4	1,8	-	1,1	1,5
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg -38%; ZrSiO_4 -40%; B_2O_3 -22%)	-	20,0	24,9	5,4	9,8	-	1,4	8,4	29,9
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg -38%; ZrSiO_4 -40%; B_2O_3 -22%)	5	70,4	5,8	0,8	0,6	0,6	-	18,8	2,9
$\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ (Mg -38%; ZrSiO_4 -40%; B_2O_3 -22%)	10	62,5	13,3	11,4	2,4	4,7	3,8	0,6	1,3



2-сурет – $\text{ZrSiO}_4 + \text{Mg} + \text{B}_2\text{O}_3$ жүйесінің ӨЖС өнімдерінің микроқұрылымы және элементтік анализі (SEM)

Сонымен, ӨЖС әдісімен композициялық материалдарды алу кезінде ҚР-ның Индер орнының борат кенін борқұрамды компонент ретінде қолдану мүмкіндігі көрсетілді. Шихтаның құрамы мен МА уақытының жану заңдылықтары мен ӨЖС өнімдерінің шығымына әсері анықталды.

Қорытынды

1. ZrSiO_4 -Mg- B_2O_3 (борат кені) жүйесінде борқұрамды композициялық материалдарды алу үшін Қазақстан Республикасының Индер орнының борат кенін және бордың модельдік қосылыстарын қолдану мүмкіндіктері көрсетілді.

2. Борат кенін қолданып, $\text{ZrSiO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ жүйесіндегі алынған композиттің құрылымы мен фазалық құрамына және ӨЖС-тің макрокинетикалық сипаттамаларына шихтаны алдын ала механикалық активтеу (МА) процесінің әсері зерттелді.

3. $\text{ZrSiO}_4\text{-Mg-B}_2\text{O}_3$ (борат кені) жүйесіндегі синтез өнімдерінің құрылымы мен құрамы зерттелді. РФА әдісі арқылы ӨЖС өнімдерінде жоғарытемпературалық фазалар - цирконий диборидінің, магний оксидінің және олардың шпинельдерінің бар екендігі анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Ken- ichi- Takagi, Wataru Koike, Ai Momozawa and Takuya Fujima. Effects of Cr content on the properties of Mo_2NiB_2 Ternary Boride //17 th international symposium on boron, borides and related materials. Abstract book, 11-17 September 2011, Istanbul. – P. 123.
- 2 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е.Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.
- 3 Корчагин М.А., Дудин Д.В. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и механохимической активации для получения нанокompозитов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т.43, №2. – С. 58-71.
- 4 Derin B., Sonmez S., Korkmaz E. Treatment of acidic waste solutions obtained from SHS produced tungsten borides // Self-propagating high-temperature synthesis. Abstract book, 21-24 October, 2013. South Padre Island.- Texas, USA, 2013. – P. 88-89.
- 5 Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation // Material science forum – 1996. – Vol.225. – P.511-520.

References

- 1 Ken- ichi- Takagi, Wataru Koike, Ai Momozawa and Takuya Fujima. Effects of Cr content on the properties of Mo_2NiB_2 Ternary Boride .17 th international symposium on boron, borides and related materials. Abstract book, 11-17 September 2011, Istanbul. P. 123.
- 2 Under ed. of E.G. Avakumov. Fundamental bases of mechanical activation, mechano-synthesis and mechano-chemical technologies. [Fundamental'nye osnovy mehanicheskoy aktivacii, mehanosinteza i mehanohimicheskikh tehnologij]. Novosibirsk: Nauka, 2009. 342 p.
- 3 Korchagin M.A., Dudin D.V. The use of self-propagating high temperature synthesis and mechanical activation for production of nanocomposites. [*Ispol'zovanie samorasprostranjajushhegosja vysokotemperaturnogo sinteza i mehanohimicheskoy aktivacii dlja poluchenija nanokompозитов*]. *Combustion, Explosion and Shock Waves – Physics of combustion and explosion*, 2007. 43, 2. P. 58-71.
- 4 Derin B., Sonmez S., Korkmaz E. Treatment of acidic waste solutions obtained from SHS produced tungsten borides . Self-propagating high-temperature synthesis. Abstract book, 21-24 October, 2013. South Padre Island.Texas, USA, 2013. P. 88-89.
- 5 Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation. Material science forum, 1996. 225. P.511-520.

ӘӨЖ 546.(41+46)'185:544.234.2

В.А. Синяев¹, Л.В.Левченко¹, Г.А. Токсеитова¹, Е.Н. Сахипов¹,
А.А. Батырбаева², Ә.Қ. Токтабаева^{3*}

¹Қазақстан Республикасының Индустрия және жаңа технологиялар Министрлігінің инфекцияларға қарсы препараттардың Ғылыми орталығы, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.

²Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.

³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан Республикасы, Алматы қ.

*E-mail: a.toktabayeva@inbox.ru

Кальций-магний аморфты фосфатының ауадағы дегидратациясы

Гидроксоапатит және кальций-магний аморфты фосфаттары химиялық құрамы бойынша медициналық мақсаттағы материалдардың негізі ретінде зерттеушілердің терең назарын аударып отыр. Прекурсорлардың құрамы, оларды өңдеу шарттарымен қатар, қалыптасатын керамиканың микроқұрылымын анықтайтын бастапқы факторға жатады. Керамиканың кеуектілігін таңдау үшін құрал ретінде кальций аналогтары болып табылатын химиялық элементтердің периодтық жүйесіндегі металдар, әсіресе магний, стронций және барий тұздары қызығушылық тудырады. Термиялық анализ және ИҚ-спектроскопиялық өлшеулер нәтижесіне сәйкес $\text{Ca/Mg/P} \approx 2/1/2$ атомдық қатынастағы, құрамындағы 80% су бар синтетикалық аморфты кальций-магний ортофосфаты бөлме температурасындағы ауада түгелдей дерлік ылғалды жоғалтады. Дегидратация құрамында әртүрлі мөлшерде су болатын және Р-О химиялық байланыстардың күйімен ерекшеленетін аралық фазаларды түзе отырып, төрт сатыда жүреді. Заттың қалдық ылғалы қыздыру кезінде үш саты арқылы жойылады. Осы кезде фосфат, сондай-ақ химиялық байланыс деңгейінде өзгереді.

Түйін сөздер: кальций-магний аморфты ортофосфаты, гидроксоапатит, дегидратация, термиялық анализ, ИҚ-спектр.

V.A.Sinyayev, L.V.Levchenko, G.A.Tokseitova, E.N. Saxipov, A.A.Batyrbayeva, A.K.Toktabayeva

Dehydration of calcium-magnesium amorphous phosphate on air

According to results of the thermal analysis and infra red spectroscopic measurements, synthetic amorphous orthophosphate of calcium-magnesium with the nuclear relation $\text{Ca/Mg/P} \approx 2/1/2$ containing in the structure about 80% of water on air at the room temperature loses almost all the moisture. Dehydration proceeds in four stages with formation of the intermediate phases containing a different amount of water and chemical bonds differing by bonding state of P-O. The remaining moisture is lost at heating in three stages. Thus phosphate changes at the level of chemical bonds.

Key words: amorphous orthophosphate of calcium-magnesium, hydroxyapatite, dehydration, thermal analysis, IR-spectrum.

В. А. Синяев, Л. В. Левченко, Г.А. Токсеитова, Е.Н. Сахипов, А.А. Батырбаева, А.К. Токтабаева

Дегидратация на воздухе аморфного фосфата кальция-магния

Согласно результатам термического анализа и ИК-спектроскопических измерений, синтетический аморфный ортофосфат кальция-магния с атомным отношением $\text{Ca/Mg/P} \approx 2/1/2$, содержащий в своем составе около 80% воды, на воздухе при комнатной температуре теряет почти всю свою влагу. Дегидратация происходит в четыре стадии с образованием промежуточных фаз, содержащих разное количество воды и отличающихся состоянием химических связей Р-О. Остатки влаги веществом утрачиваются при нагревании в три стадии. При этом фосфат также изменяется на уровне химических связей.

Ключевые слова: аморфный ортофосфат кальция-магния, гидроксоапатит, дегидратация, термический анализ, ИК-спектр.

Кіріспе

Кальций фосфаттары адам және жануарлар сүйек тканінің минералды негізін құрайды, сондықтан қазіргі уақытта медицинада ресторативті және алмастырушы материалдар, сондай-ақ, тірі организммен биологиялық үйлесімділігін арттыратын имплантанттар мен протездер үшін қорғаныш ретінде пайдаланылады. Әсіресе, биологиялық белсенділік тән кальций фосфаттарының аморфты гидратталған түрлері ерекше роль атқарады [1-4]. Осы заттар бір уақытта керамиканы алуда идеалды прекурсор бола алады. Кальцийдің аморфты гидратталған фосфаттарының құрылысы мен қасиеттері әдебиетте бұрыннан талданып келеді [5-7]. Алайда, осыған қарамастан, олардың табиғаты толығынан айқын емес. Жеке тоқталып өтсек, гидратталған субстанция қалайша сусызданады және осы кезде оның құрылымдық деңгейде қаншалықты өзгеретіні туралы сауал туындайды. Істің қиындауы аморфты фосфаттардың дегидратациясының аралық өнімдері тұрақсыз, жүйесіз сипатын сақтай отырып, шын мәнінде ондай болмаса да бастапқы субстанциямен ұқсастығымен ушыға түседі.

Берілген зерттеудің мақсаты ретінде биологиялық жүйелерде табиғи әртүрлі күйлері кездесетін синтетикалық кальций-магний аморфты ортофосфатының (КМАФ) дегидратациясы барысында өзгерістерді сипаттау болып табылады [8].

Тәжірибелік бөлім

Жұмыста [9] хабарламасында жарияланған әдістемеге сәйкес алынған КМАФ пайдаланылды. Синтез үшін реагенттер ретінде “х.т.” квалификациясындағы $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , MgCl_2 тұздары мен натрий гидроксиді қолданылды.

КМАФ-н зерттеу үшін рентгенді фазалық және термиялық анализа әдістері, ИҚ-фурье спектроскопиясы қолданылды. Бірінші әдіс CuK_α сәулеленуді пайдалана отырып, PANalytical фирмасының X'Pert HighScore дифрактометрінде жүргізілді. Зерттелінетін заттың 0.2 мм қалыңдықтағы қабаты аморфты кремний қабатына салынды. Дифрактограммалар бөлме температурасында, 0.0170 2 θ кадам сайын тіркеліп отырды.

Термиялық анализ Netzsch фирмасының STA-449 F1 Jupiter құралында изотермиялық

және политермиялық варианттар түрінде жүзеге асырылды. Зат бірінші жағдайда құрғақ ауа ағынында, 30°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді, екінші жағдайда осындай атмосферада 600°C температурада 5 град/мин жылдамдықпен қыздырылды. Диаметрі 6 мм және биіктігі 3 мм болатын ашық платиналық тиглдер пайдаланылды. Заттардың сынамасы 50 мг-ді құрайды.

ИҚ-фурье спектрлер Thermo Electron Corporation фирмасының FT-IR Nicolet 6700 спектрометрінде толықтай ішкі бейнелену режимінде тіркелініп отырды. Осы үшін үлгінің 2 мкм тереңдік шамасында енгізгенде 12-еселік сәулеленің шағылысуы жүретін горизонталды тіркеуші ZnSe 45° қолданылды. Спектрлер бөлме температурасында 0.5 сағ. Периодтылықта, 4 cm^{-1} рұқсатында, $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ өлшеу дәлдігімен және 32-ге тең сканирлеу санында жазылып отырды. Шамамен 2 мм қалыңдықтағы пастаның үлгісі жартылай өткізгіш монокристалдың бетіне енгізіліп отырылды.

ИҚ-спектрлер анализі [10] жұмысында сипатталған әдістемеге сәйкес аналогты түрде, OriginPro 8 бағдарламасының ресурстарын пайдалана отырып жүргізілді. Барысында спектралды жолақтар гаусстік компонентрге бөлінді, олардың саны қарсы бағытта міндетті шешу үшін минималды түрде алынып отырды, нақты алғанда, анализденетін эксперименталды түзулерді толық қайтадан қалпына келтіру үшін есептелінген гауссиандар қосылды. Алдын-ала анализденетін спектралды жолақтар үшін Omnic 8.1 бағдарламасында базалық түзулерді автоматты түрде коррекция жүзеге асырылды.

Нәтижелер және оларды талқылау

Химиялық анализ көрсеткендей, фосфаттағы элементтер мөлшері $\text{Ca/Mg/P} = 1.95/1.05/2.00$ атомдық қатынасына сәйкес келеді. Зат түрі бойынша паста тәріздес субстанция, жабық күйде ұзақ сақтау кезінде – бірнеше жылдар бойына – қабаттанып кетпейді және сонымен қатар өзінің консистенциясын өзгертпейді. Фосфат аморфты сипатта болады, оны дифрактограммадағы жалпақ максимумдар (1-сурет) дәлелдейді. Салыстыру үшін 1б-суретте құрамы бойынша зерттелінетін заттың құрамына ұқсас кристалдық гидроксипатит дифрактограммасы келтірілген.

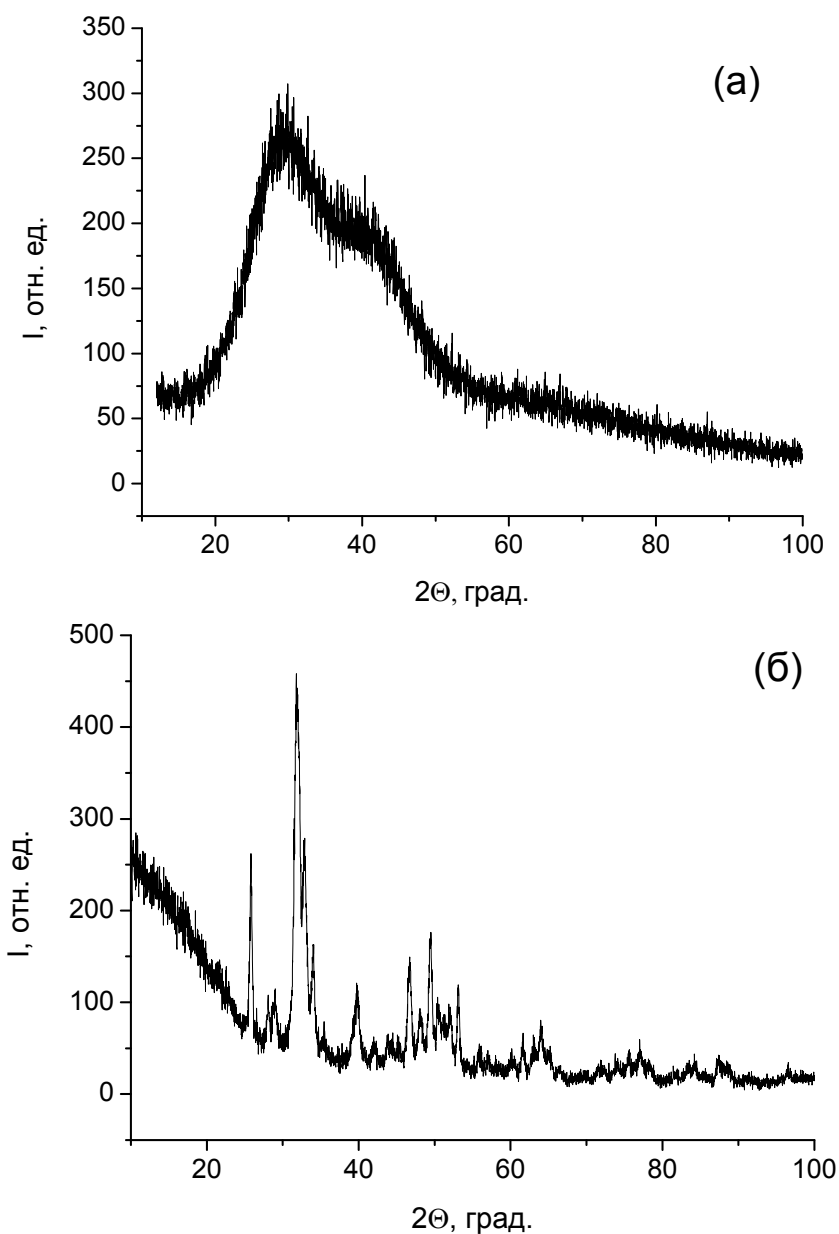
ИҚ-спектр бойынша фосфат күшті гидратталғанын спектр жолағының 2700-3800 cm^{-1} және 1400-1800 cm^{-1} диапазонда

орналасқан, сондай-ақ, су молекуласындағы О-Н химиялық байланыстар сәйкес келетін валентті (νOH) және деформациялық (δOH) тербелістері көрсетеді (2а-сурет).

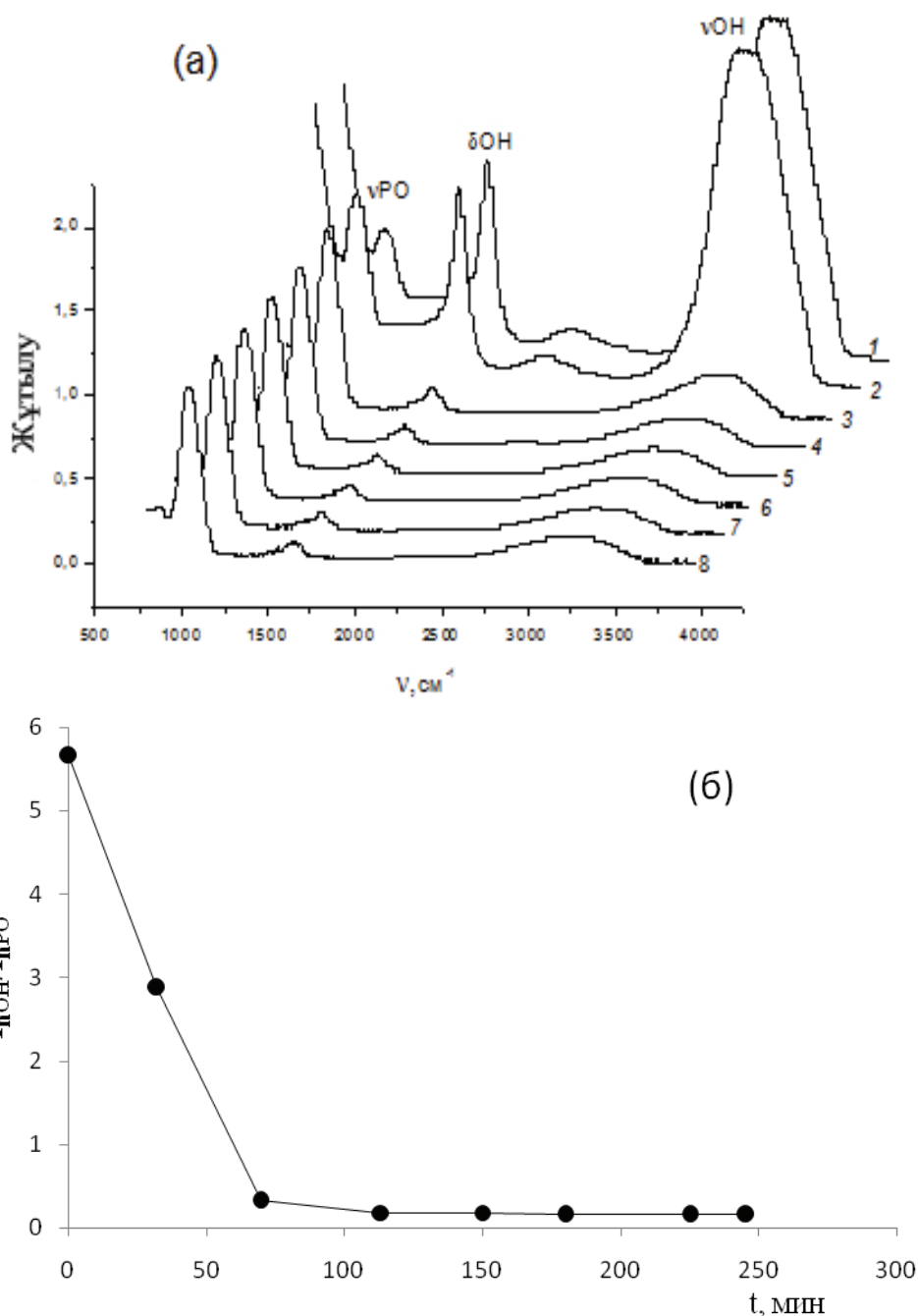
Ауада бөлме температурасында (КМАФ) дегидратация салдарынан салмақ бойынша тез кемиді, осы кезде түзілген өнімдердің ИҚ-спектрлерінде νOH және δOH сызықтары қатаң түрде әлсірейді (2б-сурет). Термиялық анализ көрсеткендей, дегидратация процесі негізінен екі сағаттан кейін аяқталады, алайда салмақтың сәл де болса кемуі осындай уақытқа созылады

(3а-сурет). Үлгінің тұрақты салмаққа жеткенде, бастапқы салмақтан 65-66%-ға жеңіл болып шықты. Затты тәжірибеге дайындау барысында судың бөлігі бақылаусыз жойылатындықтан, шаманың бұл мәні артық болуы мүмкін.

Паста мен бөлме температурасында қалыптасқан заттың салмақтары арасындағы шын мәніндегі айырмашылық 80%-ды құрайды. Алдын-ала 30°C температурада тұрақты салмаққа дейін келтірілген үлгіні қыздыру кезінде қалдық ылғал 2.5% мөлшерінде кетіріледі (3б-сурет).



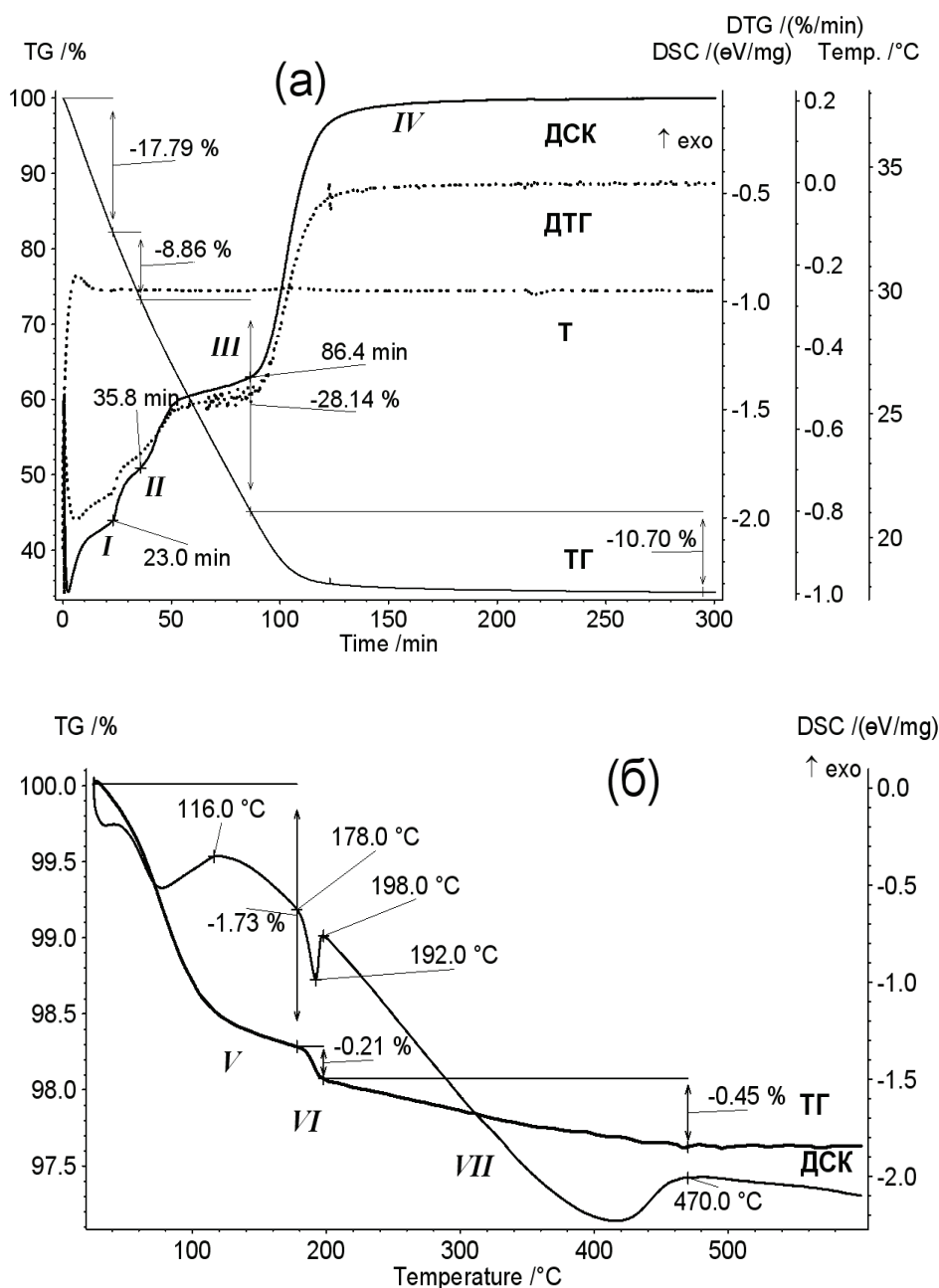
1-сурет – КМАФ (а) және кристалдық гидроксипатит (б) дифрактограммалары



2-сурет – Бөлме температурасындағы заттың дегидратация ұзақтығына тәуелді КМАФ (а) және $\nu\text{OH}/\nu\text{PO}$ спектралды түзулердің салыстырмалы шамасының ИҚ-спектрлері уақытқа байланысты: 0 (1), 32 (2), 70 (3), 113 (4), 150 (5), 180 (6), 225 (7) және 245 (8) мин (б)

Салмақтың елеулі бөлігі жойылатын (Засурет) ТГ қисығындағы участокты дифференцирлеу жолымен анализ көрсеткендей, үлгі төрт саты арқылы жеңілдей түседі. Сондай-ақ, суретте төрт саты айқын көрінетін ДСК қисығының сипаттамасына қарап, айтуға болады. Бұл фосфаттағы дегидратация кезінде төрттен кем емес аралық фаза немесе судың

мөлшерімен ерекшелінетін (I-IV) күйлердің пайда болуына жорамал жасауына негіздейді. Өртүрлі құрамына қарай, пайда болатын фазалар бір-бірінен қасиеттері бойынша ерекшелінуі тиіс. ТГ және ДСК қисықтарындағы сатылар шамасына қарай, сапалық ерекшеліктері едәуір (IV) фазасында байқалады.



3-сурет – Изотермиялық режимде бөлме температурасындағы (а) және қыздыру кезіндегі (б) КМАФ термиялық анализ нәтижелері

Қыздыру арқылы жүретін дегидратацияны, шамалы болса да ылғалын жоғалтқанмен, көп сатылы процесс деп қарастыруға болады. 3б-суреттен көрініп тұрғандай, стадиялардың біреуі (V) қыздыру басталысымен созылып, шамамен 180°C температурада вякталады. Осы кезед зат елеулі түрде салмағын жоғалтады, ал басында жылуды сіңіреді. Келесі стадияда (VI) әлсіз, бірақ секірмелі түрде салмағы кемиді

және жуықтап алғанда 190°C температурада минимумы эндоэффект байқалады. Келесі кезекте 198-470°C температура интервалында (VII) стадиясында ТГ қисығының біртіндеп төмендеуі және ДСК қисығында кең де қарқындылығы төмен эндотермиялық эффект байқалатын сигналының жайлап азаюы жүреді. Осыдан кейін және 600°C температураға дейін заттың айтарлық өзгерістер байқалмайды.

ТГ қисығындағы (3а-сурет) сатылар шама-сына қарап, фазаларда пайда болатын судың мөлшерін, сәйкесінше олардың құрамын бағалауға болады. Сонымен, (I-IV) фазаларында пайда болған заттардың сәйкесінше құрамдары: $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\sim 24)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\sim 20)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot (5-6)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\sim 0,5)\text{H}_2\text{O}$. Құрамында судың елеулі мөлшері бар КМАФ бастапқы құрамына $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot (\sim 65)\text{H}_2\text{O}$ формуласын жорамалдауға болады. Термиялық дегидратация кезінде пайда болған өнімдер құрамында судың мөлшері аз болғандықтан, олардың молекулалық формуласын қарастырудың маңызы жоқ.

Рентгенді фазалық анализ көрсеткендей, бөлме температурасынан 600°C температураға дейін КМАФ айналулар өнімдері аморфты болып келеді, сондықтан фазалар бойынша заттардың жекеленген қосылыстар еместігін түсінуге болады. Сәйкесінше келтірілген формулалар материалдар ретінде сипаттай отырып, фосфатты заттың өнімдері мен судың салыстырмалы қатынасын шартты түрде ғана белгілейді. Сонда да, фазалардың сатылай айқындалуы олардың қандай-да болсын тұрақтылығына дәлел ретінде қарастыруға болады.

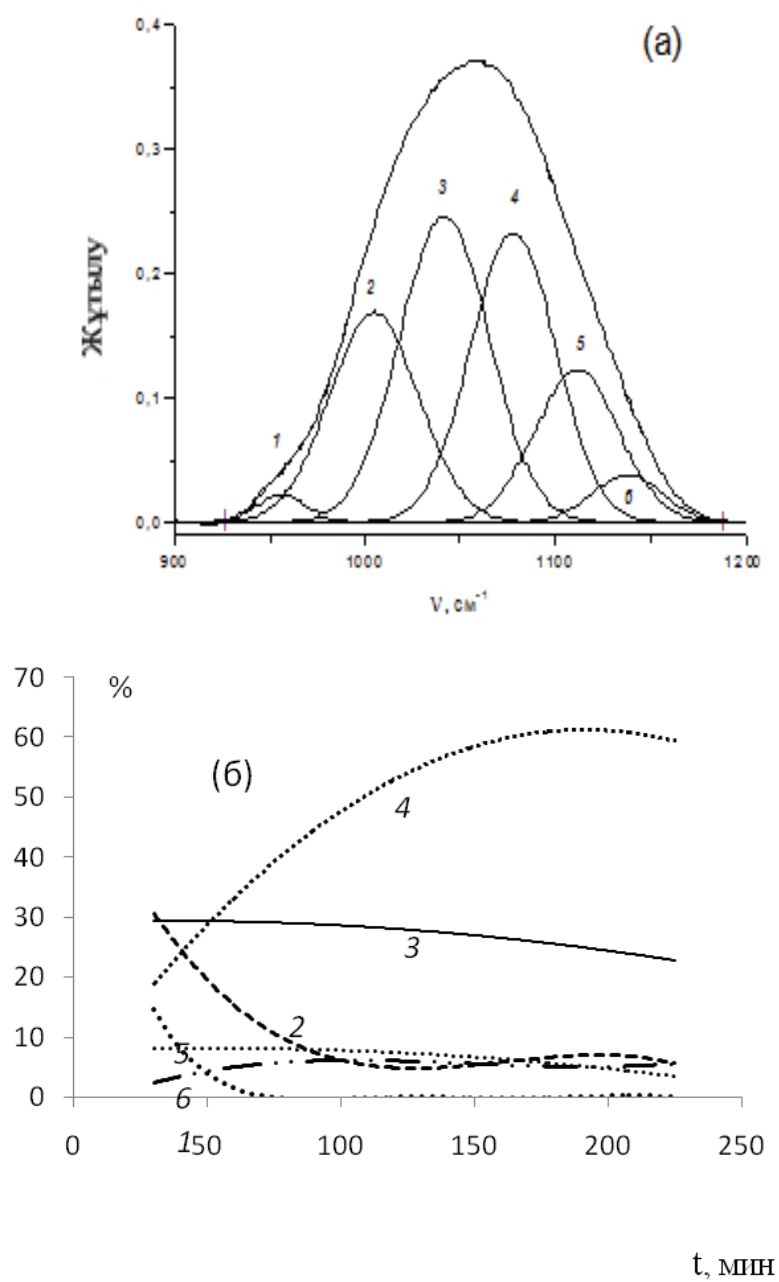
Дегидратацияның пайда болған фазалардағы негізгі химиялық байланыстар күйіне қалай әсер ететінін бақылау қызықты болғандықтан, осы мақсатта КМАФ дегидратация барысында ИҚ-спектроскопиялық зерттеу жүргізілді. 2а-суретте көрсетілгендей, бастапқы фосфаттың спектрінде νOH және δOH максимумдарынан басқа $970-1180\text{ см}^{-1}$ диапазонында жолақта PO_4^{3-} аниондарында Р-О байланысында (νPO) валентті тербелістер анықталынды [10]. Уақыт өте келе, осы спектралды түзу заттың сусыздануы бойынша спектр жолақтарында доминирлеуші болып келеді, әсіресе бұл құбылыс 2б-суретте айқын байқалады. Дегидратация нәтижесінде максимумдар жиілігінің біртіндеп өзгеруі, нақты айтқанда, νPO азаюы кезінде νOH және δOH артуы жүреді.

КМАФ сусыздануы спектрлердегі жұтылу

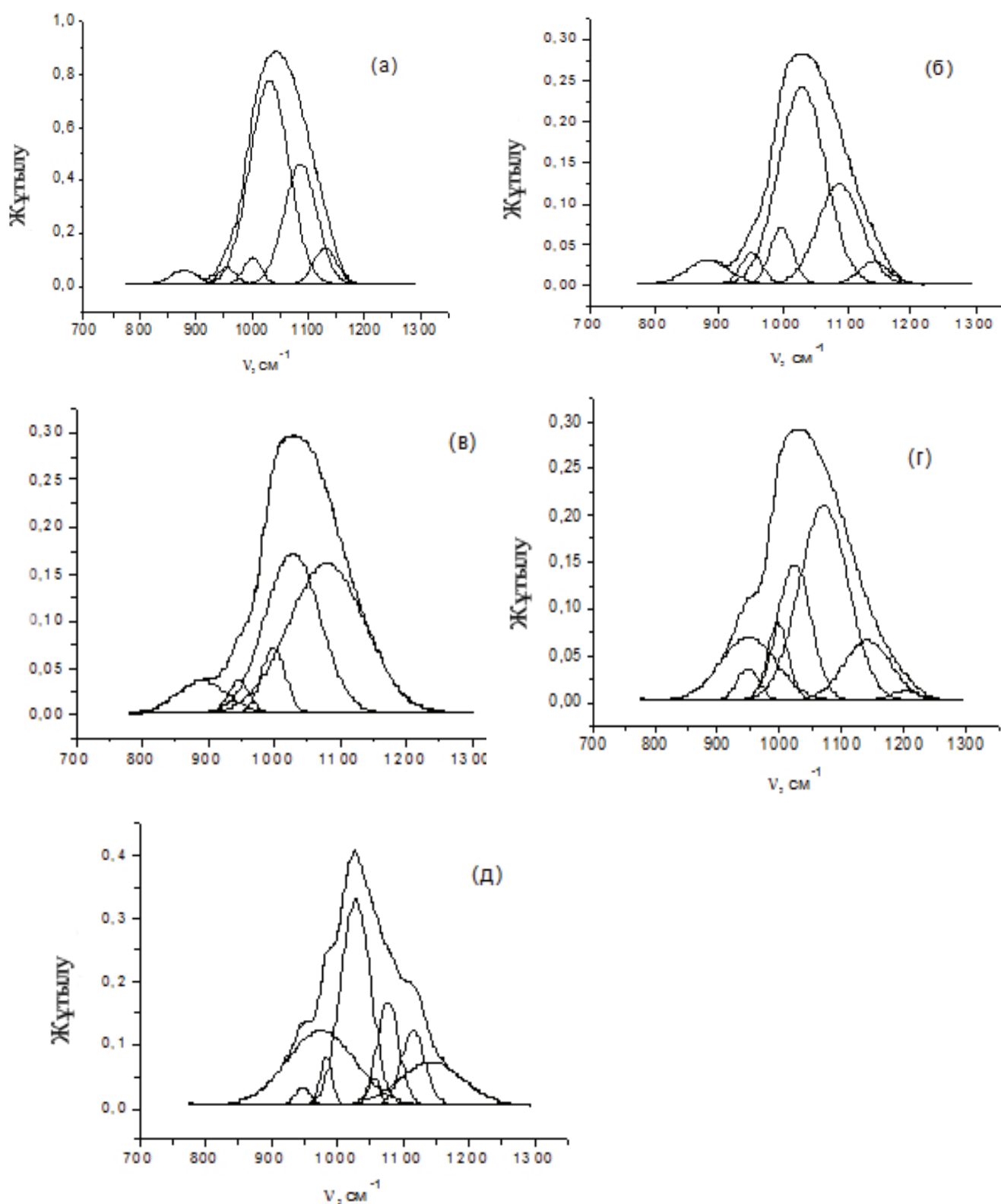
жолақтарының сипатына, жекелеп айтқанда, νPO түзулерінің профиліне да әсер етеді. Бастапқы фосфатқа қатысты жұтылу [11] жұмыста сипатталынған әлсіз кристалданған гидроксипатиттің құрылымына ұқсас жүреді. Сонымен қатар, оның айтарлықтай ерекшелігі бар, өйткені берілген жұмыстағы заттың құрамына магний де кіреді. Спектральді түзу минимум болғанда салыстырмалы қарқындылығы $1/2/3/4/5/6 \approx 2/21/30/28/15/4$ болатын (4а-сурет) алты гаусстік компоненттерге бөлінеді. Жарты сағаттан кейін түзілген дегидратация өнімінің спектрінде компоненттің саны мен жиілігі өзгермейді, бірақ олардың салыстырмалы қарқындылығы басқаша сипат алады. Уақыт өте, өзгерістер тереңдей түседі: компоненттердің көпшілігі әлсірей түседі, алайда 4 компонент күшейіп, доминирлеуші бола түседі (4б-сурет). Байқалынған айырмашылықтарды КМАФ сусыздану барысында молекулалық деңгейде өзгерістерге ұшырайтынын дәлелі ретінде қарастыруға болады. Өкінішке орай, осындай өзгерістерді термиялық анализ нәтижелері тәрізді айқындалған фазаларға қатыстырудың және жеке-жеке бөлудің реті келмеді, Мүмкін болатын себебі – спектроскопиялық эксперименттің барысындағы өнімдердің үлкен біркелкі еместігі.

КМАФ термиялық дегидратациясының нәтижесінде пайда болған заттың 120°C температурада ИҚ-спектрінде негізгі түзу (V) 30°C температурада кептіру нәтижесінде түзілген өнімнің жолағының құрылымына аналогты ұқсас болып келеді (5а, 5б-сурет). Шын мәнінде, жекеленген компоненттердің қарқындылығында елеусіз айырмашылықтар бар.

200°C температурада түзілген фаза (VII), түзу компоненттері шамасы, әрі жиілігі бойынша басқаша сипат алады (5в сурет). Температура 500°C -ден асқанда (VI фаза үшін) өзгерістер арта түседі (5г, 5д-сурет). Осының барлығы термиялық фактордың әсерінен заттың құрылымдық өзгерістерінің салдарынан фазалар санының өсуімен байланысты болуы мүмкін.



Сурет 4 – Бастапқы КМАФ ИҚ-спектріндегі (а) және салыстырмалы шамасындағы (ауданы) дегидратация барысында (б) νPO түзулердің Гаустік компоненттері (1-6)



5-сурет – Бөлме температурасында мен 120°C (б), 200°C (в), 500°C (г) және 600°C (д) температураларында дегидратталған КМАФ vPO спектрлік жолақтарының Гаустік компоненттері

Сонымен, ауада бөлме температурасында аморфты кальций-магний фосфаты судың мөлшерлері әртүрлі болатын аралық төрт фаза түзе отырып, өзінің құрамындағы барлық суынан кетіріледі. Осы уақытта жаңадан түзілетін заттар молекулаларында химиялық

байланыстар өз күйлерін өзгертеді. Фосфат қыздыру кезінде ылғалдың қалдығын жоғалтады, қосымша үш айнарудың сатыларынан өте отырып, оның нәтижесінде молекулалық негізі де химиялық байланыстар деңгейінде елеулі түрде өзгереді.

Әдебиеттер

- 1 LeGeros R.Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates // Clinical Orthopaedics and Related Research. Lippincott Williams & Wilkins. Inc. – 2002. – № 395. – P.81–98.
- 2 Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. – 204 б.
- 3 Mahamid J., Sharir A., Addadi L., Weiner S. Amorphous calcium phosphate is a major component of the forming fin bones of zebrafish: Indications for an amorphous precursor phase // Proceedings Nat. Acad. Sci. USA (PNAS). 2008. – Vol. 105, № 35. – P. 12748–12753.
- 4 Dorozhkin S. Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates // Am. J. Biomed. Engineering. – 2012. – Vol. 2, № 3. – P. 48–97.
- 5 Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев.: Наукова Думка, 1998. – 298 с.
- 6 Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol. 6, № 9. – P. 3362–3378.
- 7 Dorozhkin S. Amorphouscalcium (ortho)phosphates // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol.6, № 12. – P. 4457–4475.
- 8 LeGeros R.Z., Gatti A.M., Kijkowska R., Mijares D., LeGeros J.P. Mg-substituted tricalcium phosphates: formation and properties // Bioceramics-16. Proceedings of the 16th International Symposium on Ceramics in Medicine. Porto. Portugal. 6-9 November. 2004. P.127–130.
- 9 Синяев В.А., Шустикова Е.С., Левченко Л.В., Токсеитова Г.А., Григгс Д.А. Природа и поведение при нагревании осажденных фосфатов кальция-магния // Журн. прикл. химии. 2003. – Т. 76, № 9. – 1415-1418 б.
- 10 Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R. Novel infrared method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite materials // Biophys. J. – 1991. – Vol. 60. – P. 786–793.
- 11 Markovic M., Fowler B., Tung M. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material // J. Res. Nat. Inst. Stand. Techn. 2004. – Vol.109. – P. 553–568.

References

- 1 LeGeros R.Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clinical Orthopaedics and Related Research. Lippincott Williams & Wilkins. Inc., 2002. 395. P.81–98.
- 2 Barinov S.M., Komlev V.S., Bioceramics based on calcium phosphate. [Biokeramika na osnove fosfatov kal'cija]. Moscow: Nauka, 2005. 204 p.
- 3 Mahamid J., Sharir A., Addadi L., Weiner S. Amorphous calcium phosphate is a major component of the forming fin bones of zebrafish: Indications for an amorphous precursor phase. Proceedings Nat. Acad. Sci. USA (PNAS). 2008, 105. 35. P. 12748–12753.
- 4 Dorozhkin S. Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates. Am. J. Biomed. Engineering, 2012. 2. 3. P. 48–97.
- 5 Kanazawa T. Inorganic phosphate materialy. Kiev: Naukova Dumka, 1998. – 298 p.
- 6 Combes C., Rey C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. Acta Biomaterialia, 2010. 6, 9. P. 3362–3378.
- 7 Dorozhkin S. Amorphouscalcium (ortho)phosphates. Acta Biomaterialia, 2010. 6, 12. P. 4457–4475.
- 8 LeGeros R.Z., Gatti A.M., Kijkowska R., Mijares D., LeGeros J.P. Mg-substituted tricalcium phosphates: formation and properties. Bioceramics-16. Proceedings of the 16th International Symposium on Ceramics in Medicine. Porto. Portugal. 6-9 November. 2004. P.127–130.
- 9 Sinyayev V.A., Shustikova E.S., Levchenko L.V., Tokseitova G.A., Griggs D.A. Nature and behavior when heated precipitated calcium magnesium phosphate. Zh. prikl. Chemistry. – J.Applied chemistry, 2003. 76, 9. 1415-1418 p.
- 10 Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R. Novel infrared method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite materials. Biophys. J. , 1991. 60. P. 786–793.
- 11 Markovic M., Fowler B., Tung M. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. J. Res. Nat. Inst. Stand. Techn., 2004.109. P. 553–568.

УДК 504.453.054+282.255.2+574

А.А. Киргизбаева¹, К.О. Шарипов¹, С.С. Жакыпбекова¹, А.А. Батырбаева², А.К. Токтабаева^{3*}¹Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова,
Республика Казахстан, г. Алматы²Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Республика Казахстан, г. Алматы³Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: a.toktabayeva@inbox.ru

Техногенное загрязнение земель Семипалатинского испытательного ядерного полигона тяжелыми металлами

Исследован микроэлементный состав почв и растений бывшего Семипалатинского испытательного ядерного полигона. Установлено, что микроэлементный состав почв и растений на территории полигона по некоторым микроэлементам значительно отличался от литературных данных для почв других регионов. Исследования показали довольно высокие значения меди, цинка и марганца. Почвы Абралинского района содержали медь, цинк и марганец немного меньше по сравнению с почвами других регионов. Установлено, что в горном массиве Дегелен меди содержится приблизительно в 10 раз выше, чем в почвах других регионов и в 8,5 раз превышает ПДК, а содержание цинка и марганца отличается незначительно. Почвы Атомного озера и Опытного поля характеризуются очень высоким содержанием свинца марганца, цинка и меди.

Ключевые слова: окружающая среда, полигон, ионизирующее излучение, тяжелые металлы, микроэлементы, почвы, растения.

A.A. Kirgizbayeva, K.O. Sharipov, S.S. Zhakypbekova, A.A. Batyrbayeva, A.K. Toktabayeva
Technical pollution of soils of Semipalatinsk nuclear test site by heavy metals

The paper presents investigation of the trace element compositions of soil and trace element composition of plants of the former Semipalatinsk Nuclear Test Site (SNTS). The data obtained from the research were compared with the trace element composition of soil and plants from different regions of the world. Studies showed relatively high values of copper, zinc and manganese. Soil of Abralinskii area contains copper; zinc and manganese are slightly smaller than soils in other regions. On the Delegen Mountain area copper was contained approximately in 10 times higher than in other regions of the soils and in 8.5 times higher than the MAC, and the content of zinc and manganese is differed slightly. Soil of Atomic lake and Experimental Field is characterized by very high content of lead, manganese, zinc and copper.

Key words: environment, test site, ionizing radiation, heavy metals, minerals, soil, plants.

A.A. Қырғызбаева, К.О. Шәріпов, С.С. Жақыпбекова, А.А. Батырбаева, Ә.Қ. Токтабаева
Семей сынақ ядролық полигон жерлерінің ауыр металдармен техногенді ластануы

Семей сынақ ядролық полигон (ССЯП) жерлері топырақтарының және өсімдіктерінің микроэлементтік құрамы зерттелді. Осы мәліметтер әлемдегі әртүрлі жерлердегі топырақтардың және өсімдіктердің микроэлементтік құрамымен салыстырылды. Әлемдегі мәліметтерге қарағанда, кейбір микроэлементтер бойынша микроэлементтік құрамның ерекшеленетіні анықталды.

Түйін сөздер: қоршаған орта, полигон, иондаушы сәулелену, ауыр металдар, микроэлементтер, топырақ, өсімдіктер.

Введение

Семипалатинский испытательный ядерный полигон (СИЯП) имеет особый статус, связанный с проведением на этих территориях воздушных, наземных, подземных взрывов,

которые вызвали колоссальное загрязнение территории полигона. Большинство территорий используются в качестве пастбищ для скота. Экологическое состояние данных территорий требует тщательного анализа. В настоящее время не вызывает сомнения актуальность

изучения воздействия ионизирующих излучений на природные компоненты внешней среды и важной роли радиационного фактора в период освоения данных территорий. Радионуклиды мигрируют в растения, главным образом, из почвы через корневую систему. В основном, это радионуклиды, которые растворяются в воде: стронций-90, йод-131, барий-140, цезий-137, церий-144. В организм животных эти нуклиды попадают с водой и растительной пищей, а в организм человека с растительными и мясомолочными продуктами, с вдыхаемым воздухом и питьевой водой. Четко прослеживается миграция радионуклидов по биологической цепи: вода – почва – растение – животные – человек [1-7].

Материалы и методы

Объектами исследования явились почвы Абралинского района Восточно-Казахстанской области, прилегающего к Семипалатинскому Испытательному Ядерному Полигону (СИЯП) и почвы испытательных площадок: горного массива Дегелен, Опытного поля и Атомного озера, а также произрастающие на них растения. Дегелен – низкогорный массив, склоны которого покрыты степной растительностью. По долинам рек встречаются заросли кустарников. В горах Дегелен до 1991 года располагалась испытательная площадка «Дегелен» СИЯП. Всего в период с 1961 по 1989 гг в горах Дегелен было проведено 215 подземных ядерных взрывов. Опытное поле – это первая испытательная площадка СИЯП, которая предназначалась для проведения атмосферных (наземных и воздушных) ядерных испытаний в

период с 1949 по 1962 гг. Площадка представляет собой равнину диаметром 20 км, окруженную с трех сторон невысокими горами. Это крупномасштабный комплекс инженерно-строительных сооружений, предназначенных для проведения испытаний и регистраций параметров ядерного взрыва. Атомное озеро образовалось в результате экскавационного термоядерного взрыва мощностью 140 кт, в результате которого в месте слияния водных артерий рек Шаган и Ащису образовалась воронка, глубиной более 100 метров и диаметром 400 метров.

На этих территориях было исследовано 47 точек, в каждой из которых отбиралось по 4-5 образцов почв и растительности. Всего было исследовано 225 образцов почв и 200 образцов растительности. Микроэлементный состав почв и растений был определен на спектрографе ДФС-8 эмиссионным количественным методом. Предварительно перед анализом растения озолялись. Выход измерялся в мг/кг сухого вещества.

Результаты и обсуждения

В отобранных пробах был исследован микроэлементный и органический (гумус) составы почв и микроэлементный состав растений. Эти данные были сравнены с микроэлементным составом почв и растений различных регионов мира.

По сравнению с литературными данными, почвы Семипалатинского региона характеризуются низким валовым содержанием меди, цинка, кобальта и повышенным валовым содержанием марганца по сравнению с почвами других регионов (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание тяжелых металлов в почвах различных регионов, мг/кг [8, 9]

Регион	Cu	Zn	Mn	Co
Кларк в почве	20	50	850	8
Средняя полоса Восточного Казахстана	18,5	38,2	626,6	7,5
Казахстан в целом	18,9	39,5	450,0	7,1
Алтайский край	18,0	32,0	890,0	13,5
Юг Западной Сибири	33,8	72,3	720,0	
Почвы сухостепной, полупустын. зон	24,4	53,0	700,0	6,9
Территория бывшего Семипал. полигона	14,3	20,8	768,0	6,4

Наши исследования (таблица 2) показали довольно высокие значения меди, цинка и марганца. Почвы Абралинского района содержат медь, цинк и марганец немного меньше по сравнению с почвами других регионов. В горном массиве Дегелен меди содержится приблизительно в 10 раз выше, чем в почвах других регионов и в 8,5 раз превышает ПДК, а содержание цинка и марганца отличается незначительно. Почвы Атомного озера и Опытного поля характеризуются очень высоким содержанием марганца и превышает аналогичные показатели в почвах других регионов в 2,5-5,5 раза. Цинк в почвах Атомного озера и

Опытного поля немного превышает содержание цинка в почвах других регионов – в 1,5 раза. Содержание меди в почвах Атомного озера и Опытного поля превышает содержание меди в почвах других регионов в 1,7-1,8 раза и в 2-2,6 раза соответственно. В эпицентре взрыва в почвах Опытного поля и Дегелена свинца в почве содержится больше, чем в таких же почвах Абралинского района, что можно объяснить последствиями ядерных взрывов, проводившихся в этих районах.

В общем, в растениях СИЯП преобладают скандий, хром, молибден, ванадий по сравнению с мировыми данными (таблица 3).

Таблица 2 – Содержание тяжелых металлов в почвах на территории бывшего Семипалатинского полигона, мг/кг

Регион	Cu	Zn	Mn	Pb
Абралинский район	12±2	12,7±2,5	890±170	24±4,6
Горный массив Дегелен	170±34	55±11	1100±200	27,4±5,4
Опытное поле	48,4±9,6	60±12	2500±500	39,1±7,8
Атомное озеро	34±7	61±12	2200±440	12,8±2,5
Предельно-допустимая концентрация	20	50	850	8

Таблица 3 – Средние показатели микроэлементов в растениях СИЯП по сравнению с мировыми данными мг/кг [10]

Микроэлемент	Средние значения по СИЯП, мг/кг			Мировые данные мг/кг,
	Абралинский район	Горный массив Дегелен	Опытное поле	
Медь	11,9±2,3	3,35±0,067	5,2±1,0	до 4
Серебро	0,02±0,003	0,03±0,006	0,07±0,01	0,03-0,5
Барий	16,4±32,8	48,34±9,6	84,5±16,0	1-198
Цинк	5,6±1,1	20,0±3,9	2,2±0,4	26,5
Алюминий	399±79	118±23	114±22,8	200
Галий	0,35±0,7	0,4±0,08	0,16±0,03	0,02-5,5
Скандий	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,07-0,1
Кремний	1,0±0,2	1,0±0,2	1,0±0,2	0,3-1,2
Свинец	3,9±0,79	5,17±1,02	7,38±1,4	2-6
Титан	42,5±8,5	50,28±10,0	71,9±14,3	0,15-80
Ванадий	4,7±0,9	0,72±0,14	2,09±0,4	до 2
Хром	4,7±0,9	4,8±0,9	4,9±0,9	0,02-0,2
Молибден	0,18±0,03	8,4±1,6	2,14±0,4	до 1
Марганец	24,5±5,0	59,7±11	56,3±11,2	17-334
Железо	150±3	120±24	104±20	18-1000
Никель	0,12±0,02	0,78±0,15	0,77±0,15	0,1-1,7

Результаты наших исследований показали, что содержание микроэлементов в растениях, взятых с различных районов Семипалатинского полигона, отличается в некоторых случаях значительно. Растения Абралинского района богаты медью, алюминием, железом. В растениях Дегелена больше всего содержится молибдена, марганца, цинка, никеля. Опытное поле характеризуется наибольшим содержанием в растениях свинца, вероятно, это связано с типом испытанных бомб. В Абралинском районе тип почв не оказал влияния на распределение микроэлементов в растениях, произрастающих на этих территориях. Растения Дегелена отличаются тем, что на распределение в них тяжелых металлов оказывает значительное влияние тип почв. При исследовании

почв Атомного озера, напротив, нами обнаружено значительное влияние типов почв и pH почв на содержание в почвах таких элементов как Pb, Cu, Zn, Mo, Be, Ba, Ni, Cr, V, Y, Yb, Mn, Ga, Nb. Дисперсионный анализ влияния типа почвы на содержание радионуклидов в растениях, произрастающих в Абралинском районе, также показал, что в условиях нормального радиоактивного фона тип почв влияния на содержание в растениях микроэлементов не оказывает. Дисперсионный анализ влияния типа почвы на содержание радионуклидов в растениях Дегелена показал, что тип почвы значительно влияет на распределение в растениях таких металлов, как Zn, Pb, Ba, Cu, Ni, V, Y, Na, Fe, Al, Ag, Ca.

Литература

- 1 Тлеубергенов С.Г. Полигоны Казахстана. – Алматы: Гылым, 1997. – 24 с.
- 2 Ааркрод А., Дальгаардт Г., Караваева Е.Н., Куликова Н.В., Мейтинар К., Молчанова И.В., Нильсен С.П., Позолотина В.Н., Боликаров Г.Г., Фриссел М., Фульс Л., Югиков П.И. О содержании долгоживущих радионуклидов в почвах и древесных растениях зоны ядерной аварии на Южном Урале // Экология, РАН. – 1992. – № 4. – с.105-110.
- 3 Айдарханова Г.С. Экологическая оценка влияния подземных ядерных испытаний на природную среду горного массива Дегелен: дис. ... канд. биол. наук. – Алматы, 1998. – 118 с.
- 4 Баландин В.А. Основные принципы составления региональных экологических программ (на примере Якутии) // Проблемы региональной экологии. – Томск, 1994. – Вып. 1. – С. 88-89.
- 5 Беляев С.Т. Оценка радиологического риска для населения Алтайского края от ядерных испытаний на Семипалатинском полигоне. // Вестник научной программы «Семипалатинский полигон – Алтай». – 1994. – № 3. – С. 44-47.
- 6 Гофман Д.Ж. Чернобыльская авария: радиационные последствия для настоящего и будущих поколений. – Минск: Высшая школа, 1994. – 576 с.
- 7 Гусев Б.И. Медико-демографические последствия облучения населения некоторых районов Семипалатинской области вследствие испытания ядерного оружия: Дисс. ... докт. мед. наук. – Алматы, 1994. – 234 с.
- 8 Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. – М: ГНУ, Почвенный институт им. Докучаева РАСХ, 2008. – 85 с.
- 9 Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: ACADEMIA, 2003. – 397 с.
- 10 Кабата Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: пер. с англ. – М., 1989. – 439 с.

References

- 1 Tleubergenov SG Polygons of Kazakhstan. [Poligony Kazahstana]. Almaty:Gylym: 1997, 24 p.
- 2 Aarkrog A. Dalgaard G. Karavayeva EN, NV Kulikova, Meytinan K. Molchanov IV, Nielsen SP, Pozolotina VN, Bolikarpov GG, Frissel M, Fuls L, Yugikov PI. The content of long-lived radionuclides in soil and woody plants zone of a nuclear accident in the Southern Urals [O sodержanii dolgozhivushhih radionuklidov v pochvah i drevesnyh rastenijah zony jadernoj avarii na Juzhnom Urale]. *Ekologija, RAN – Ecology, Russian Academy of Sciences*, 1992. 4. P.105.
- 3 Aydarhanova GS. Environmental impact assessment of underground nuclear tests on the environment massif Delegen: Dissertation. [Ekologicheskaja ocenka vlijaniya podzemnyh jadernyh ispytanij na prirodnuju sredu gornogo massiva]. Almaty, 1998. 118 p.
- 4 Balandin VA Basis of regional environmental programs (for example, Yakutia). [Osnovnye principy sostavlenija regional'nyh jekologicheskikh programm (na primere Jakutii)]. *Problemy regional'noj jekologilologii – Problems of regional ecology*, 1994. no. 1. P. 88-89.
- 5 Belyav S.T. Assessment of the radiological risk to the population of the Altai Krai of nuclear tests at the Semipalatinsk test site. [Otsenka radiologicheskogo riska dlya naseleniya Altayskogo kraja ot yadernyx ispytanij na Semipalatinskopoligone]. Bulletin of the scientific program "Semipalatinsk test site - Altai" Scientific - practical journal, 1994. no 3. P. 44-47.
- 6 Hoffman D.Zh. The Chernobyl accident: the radiological consequences for the present and future generations. [Chernobyl'skaja avarija: radiacionnye posledstvija dlja nastojashhego i budushhih pokolenij]. Minsk: High School, 1994. 576 p.

-
- 7 Gusev BI Medical and demographic consequences of public exposure of certain areas of the Semipalatinsk region due to nuclear weapons testing: Dissertation. [*Mediko-demograficheskie posledstviya obluchenija naselenija nekotoryh rajonov Semipalatinskoj oblasti vsledstvie ispytaniya jadernogo oruzhija*]. Almaty, 1994. 234 p.
 - 8 Vodyanitsky YN Heavy metals and metalloids in soils. [*Tjzhelye metally i metalloidy v pochvah*]. Moscow, SSI, Soil Science Institute. Dokuchaeva EXP, 2008. 85 p.
 - 9 Dobrovolsky V.V. Basics biogeochemistry. [*Osnovy biogeochemistry*]. Moscow: Academia, 2003. 397 p.
 - 10 Kabata Pendias A., Pendias X. Trace elements in soils and plants. [*Mikrojelementy v pochvah i rastenijah*] Transl. from English. Moscow, 1989. 439 p.

УДК 541.183+541.18.053:53.096

Г.С. Куанышева¹, Б.Д. Балгышева^{1*}, А.Б. Асилов¹, Ф.Х. Уракаев²¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы² Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск

*E-mail: beikut2013@mail.ru

Термо- и механохимическое модифицирование глауконитов и их сорбционные свойства

С целью применения глауконитов в качестве К-удобрений, а также микроудобрений изучили сорбционные свойства модифицированного глауконита по отношению к ионам Zn, Mn, Ni, Cu, Co (II), в которых наблюдается недостаток большинства почв Республики Казахстан. Показано, что при термомодифицировании фазовый состав глауконита меняется, при этом ухудшаются сорбционные свойства. Установлено, что механохимическое модифицирование с добавкой NaH_2PO_4 имеет максимальный эффект сорбции ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94,9\%$), благодаря переходу Са - формы глауконита в натриевую.

Ключевые слова: глауконит, глауконитовый песок, дигидрофосфат натрия, механическая активация, сорбенты, удобрения, микроэлементы

G.S. Kuanysheva, B. D. Balgysheva, A.B. Asilov, F.H. Urakaev

Termo- and mechanochemical modification of glauconites and sorption property

With aim of usage of glauconite as a K-fertilizers and micronutrients the sorption properties of modified glauconite with respect to ions of Zn, Mn, Ni, Cu, Co (II), containing in insufficient quantity in most soils of Republic of Kazakhstan were studied.

The phase composition of glauconite changes at the thermal modification and the sorption properties decrease. Mechanochemical modification with the addition of NaH_2PO_4 has the maximum effect of sorption ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94.9\%$) because of the transition of the Ca – form of glauconite to the Na-form.

Key words: glauconite, glauconite sand, sodium dihydrophosphate, mechanochemical activation, sorbents, fertilizers, micronutrients.

Г.С. Куанышева, Б.Д. Балгышева, А.Б. Асилов, Ф.Х. Уракаев

Глаукониттерді термо- және механохимиялық түрлендіру және олардың сорбциялық қасиеттері

Глаукониттерді К- және микротыңайтқыш ретінде тікелей қолдану үшін Zn, Mn, Ni, Cu, Co (II) иондарына қатысты модифицирленген глаукониттің сорбциялық қасиеттері зерттелді. Қазіргі Қазақстан Республикасының жері үшін бұл өте қажет.

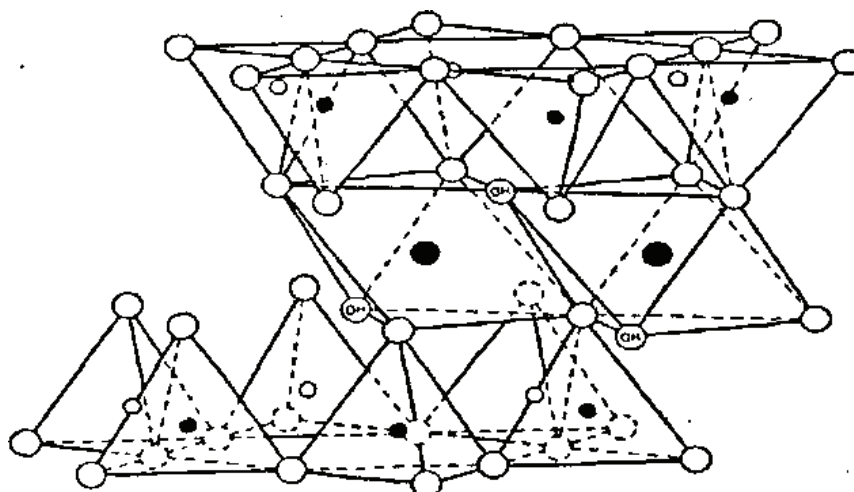
Термомодифицирлеу жүргізгенде глаукониттің фазалық құрамы өзгереді, сонымен бірге сорбциялық қасиеті төмендейтіні көрсетілді. Қоспа NaH_2PO_4 қатысында механохимиялық модифицирленгенде глаукониттегі Са – форма Na-ға ауысатындықтан сорбцияның мәні жоғары ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94,9\%$) болады.

Түйін сөздер: глауконит, глауконит құмы, натрий дигидрофосфаты, белсендіру, сорбент, тыңайтқыштар, микроэлементтер.

Введение

Известно, что глинистые минералы включают различные группы алюмосиликатов, основные типы которых почти незаметно переходят один в другой. Глауконит (Г) относится к наиболее распространенному и многообразному классу

минералов, состоящих из однотипных алюмосиликатных слоев 2:1, которые разделяются межслоевыми прослойками не одного, а разных частиц - из катионов K^+ , как в слюдах, из молекул воды и обменных катионов - как в монтмориллонитах [1]. Схематическое изображение структуры глауконита приведено ниже:



- - Алюминий, железо, магний
- - Кремний, алюминий

Для минералов группы глауконита обычно имеют место одновременно адсорбционные (главным образом молекулярная адсорбция) и обменные процессы, резкую границу между которыми провести не удастся. Как следует из [2], что наиболее легко адсорбируются H^+ и OH^- , за ними следуют Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . В ряду H^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , каждый предыдущий катион вытесняет последующий.

Целью проведенных исследований является получение неорганических сорбентов – модифицированных глауконитов и изучение сорбционных свойств по отношению к ряду ионов (II) 3d-элементов с последующим применением их в качестве калийных и микроудобрений.

Эксперимент

В качестве объекта исследования были выбраны Каратауский глауконитовый концентрат и глауконитовый песок – отход Соколовско-Сарыбайского месторождения руд.

Для характеристики исследуемого образцов был проведен рентгено-фазовый анализ (РФА), который показал, что данный тип исходных глауконитовых минералов содержит примеси кварца. Проводился он так же в целях

наблюдения изменений фазового состава глауконитов при термо- и механохимическом (МХ) модифицировании.

Для термических исследований изменения глауконитов был проведен дифференциально термо-гравиметрический анализ (ДТА) на приборе Neutzh.

С целью изучения сорбционных свойств глауконитов содержание ионов никеля, цинка, марганца и меди в исходных и равновесных растворах определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) Optima 5100 DV (Perkin Elmer) при длинах волн $\lambda=325, 228, 224$ нм. В качестве стандартного образца использовали ГСО (государственный стандартный образец) с содержанием никеля, цинка, марганца и меди 10 мг/л.

Результаты и обсуждения

Как видно из рисунка 1 очевидные скачки энергии наблюдаются при 450^0 и 900^0 С, поэтому для дальнейшей модификации глауконита были выбраны именно эти температурные значения. ДТА анализ глауконитового песка, мало отличается от Каратауского минерала глауконита (рисунок 2).

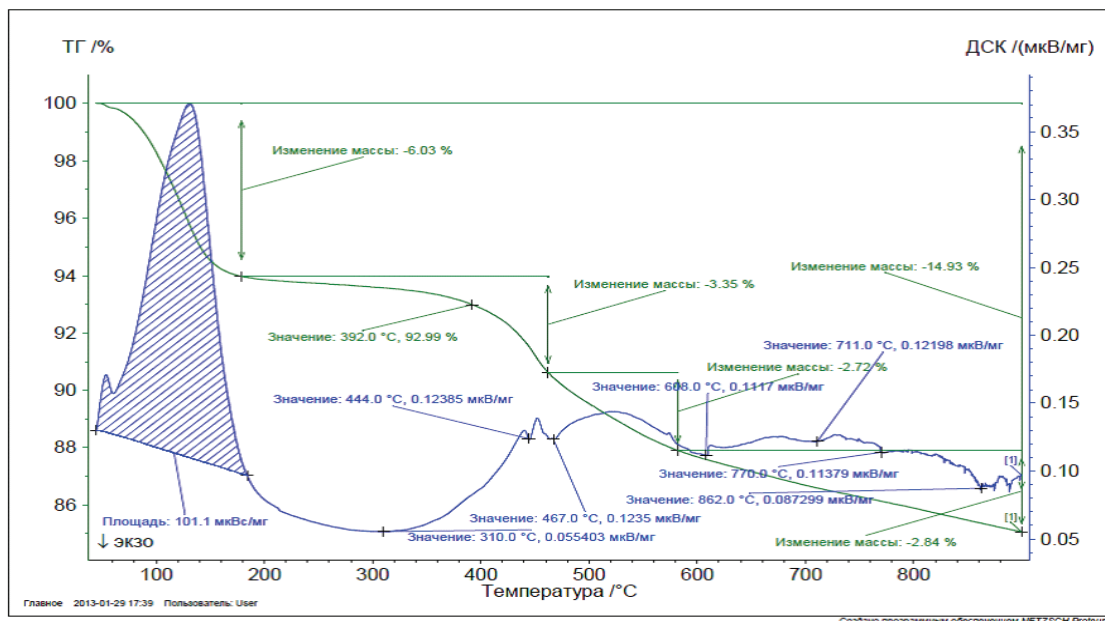


Рисунок 1 – Дифференцированная термогравиметрия глауконитового минерала

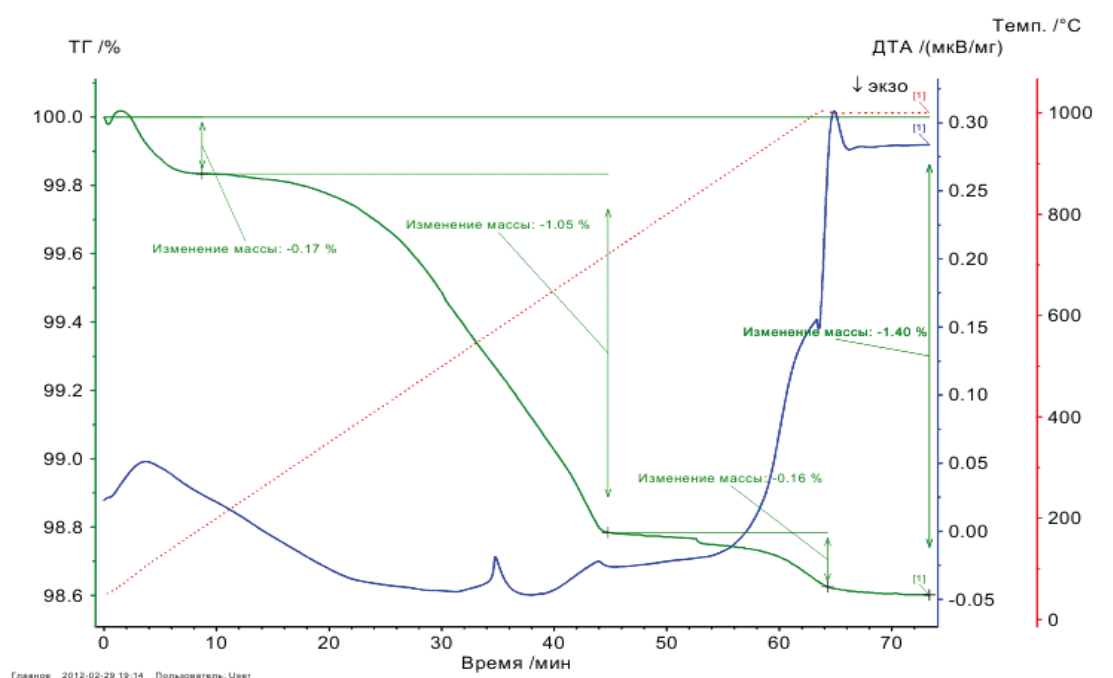


Рисунок 2 – Кривые ДТА глауконитового песка

В таблице 1 представлены результаты РФА термообработанных глауконитов.

Из приведенных данных следует, что большинство значений межплоскостных расстояний мало меняются, кроме первого рефлекса с высокой интенсивностью (11,1; 15,5; 10,6 нм).

Кроме того на представленных диффрак-

тограммах (рисунок 3) видна интенсификация пиков, ответственных за гематит в ходе термомодификации. Пики, ответственные за кварц, сокращаются ($d = 3,18$ нм). В ходе модификации так же наблюдается появление и интенсификация пиков гематита и магнетита. Явные максимумы глауконита отмечены при d

= 2,58; 1,51; 2,42 нм. При 500 °С пики, ответственные за глауконита слабеют, а при 900 °С - вовсе исчезают.

На рисунке 4 приведены штрихдиаграммы исходного (1) и механохимически модифицированного образцов.

В условиях МХ-обработки глауконитового с NaH_2PO_4 (1:1) многие пики глауконита исчезают, материал аморфизуется.

Результаты исследований сорбционных свойств модифицированных глауконитов приведены в таблице 2.

По данным, приведенным в таблице 2, можно однозначно сказать, что степень сорбции марганца относительно невелика (20 %) при малых концентрациях ионов марганца в модельном растворе, более того можно наблюдать уменьшение степени сорбции в ходе

термомодификации природного глауконитового от 20 % в природном и 16 % в модифицированном при 450 °С до 4,5% модифицированного при температуре 900 °С. МХ - модифицированный образец показывает максимальную степень сорбции (86,2%).

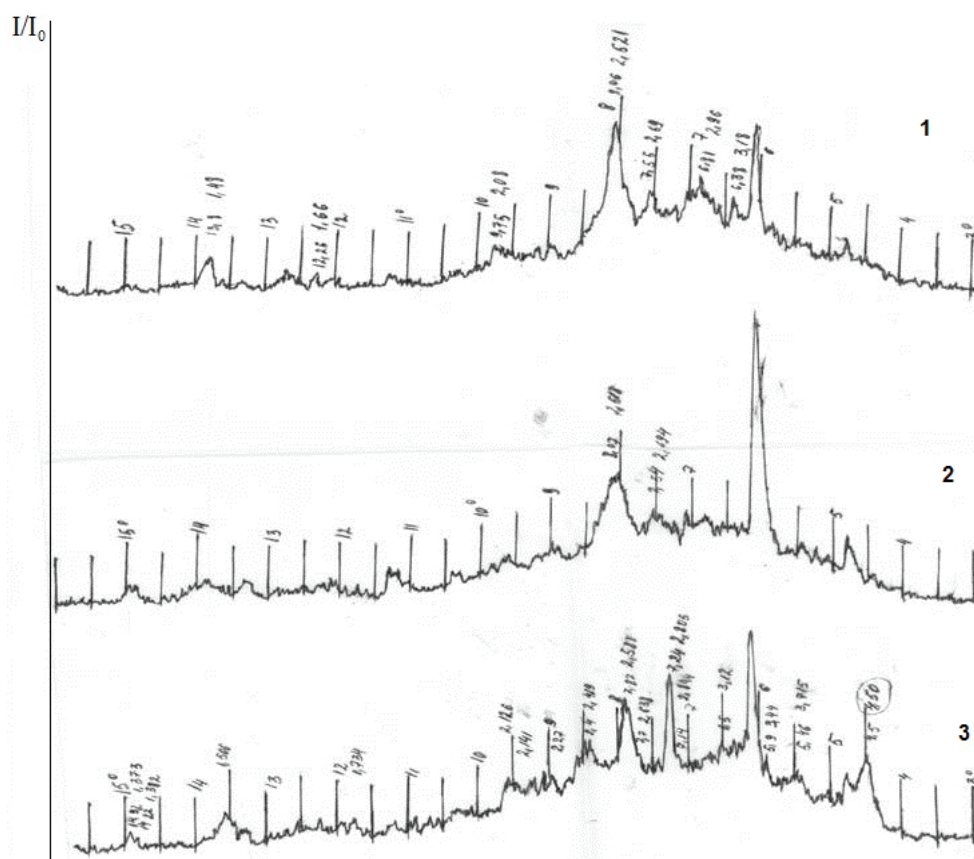
Результаты исследования сорбции ионов меди на глауконите показали, что при малых концентрациях (60 мг/л) преимущественно медь сорбируется на термомодифицированном при 450 °С глауконитовом минерале.

Ионы никеля и цинка показали идентичное поведение с ионами марганца. Наивысшая степень сорбции составила у МХ-модификации $\alpha = 94,9\%$.

Сопоставление $\alpha_{\text{сорбции}}$ для ионов (II) 3d - элементов указывает на её зависимость от радиуса ионов металлов (рисунок 6).

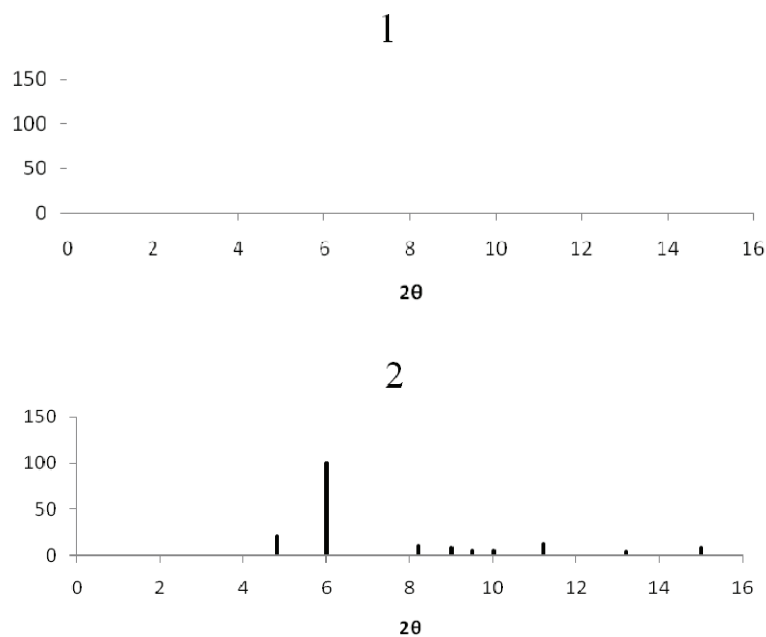
Таблица 1 – РФА глауконита

Экспериментальные данные		Литературные данные	
d, нм	I/I ₀	d, нм	I/I ₀
исходный			
11,3	100	10	100
9,2	81,4	8,3	83
8,4	74,3	7,5	75
7,5	66,4	6,4	64
6,8	60,2	5,6	56
450 °С			
15,5	100	14	100
9,7	62,6	8,7	62,1
7,7	49,6	7,6	54,3
7,2	46,5	6	42,9
6,4	41,3	5,5	39,3
900 °С			
10,6	100	9,7	100
9,3	87,7	8,5	87,6
8,2	77,4	7,2	74,2
6,9	65,1	5,4	55,7
6	56,6	5	51,5



1 - Г природный; 2- Г 450; 3 - Г 900.

Рисунок 3 – Диффрактограммы термообработанных глауконитов

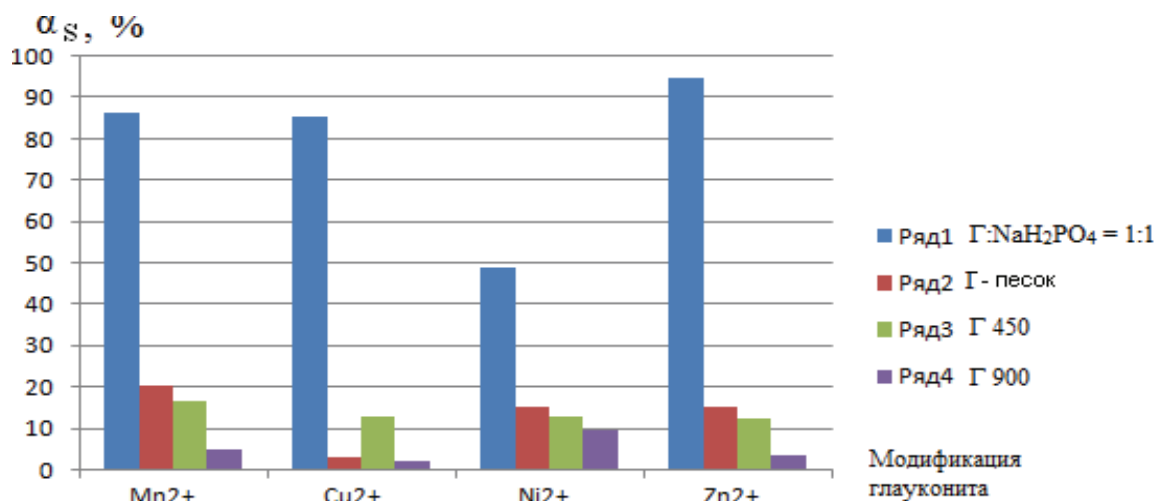
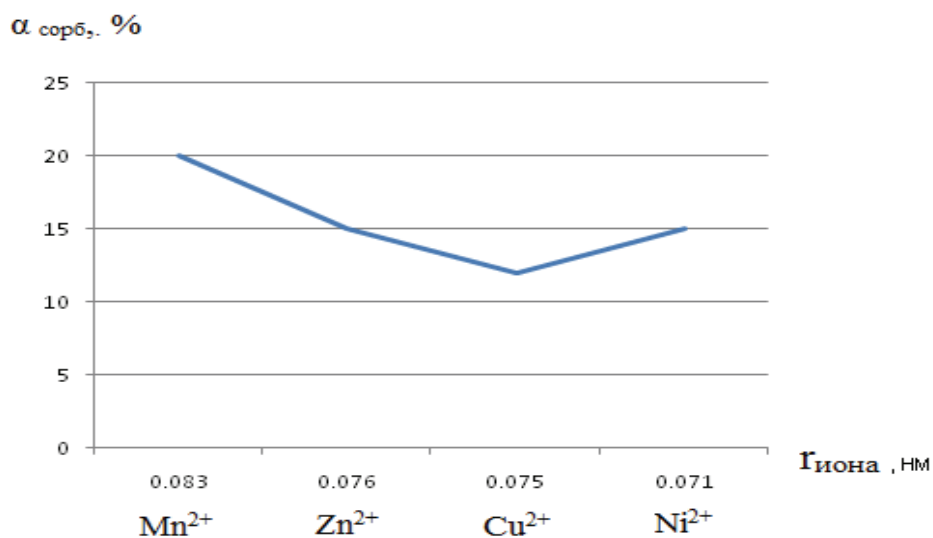


1 – исходный образец;
2 – МХ -обработанный образец (мельница Pulverisette 6, Г+NaH₂PO₄)

Рисунок 4 – Штрихдиаграммы образцов глауконитового песка

Таблица 2 – Результаты количественного анализа исходных и равновесных растворов марганца, меди, никеля и цинка ($C = 60$ мг/л) при сорбции глауконита

Образец	Mn^{2+}		Cu^{2+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %	C, мг/л	$\alpha_{\text{сорб.}}$ %
Исходный раствор	56.7		58.3		51.6		91.2	
$\Gamma : NaH_2PO_4 = 1:1$	93.0	86.2	592.0	85.6	3831.0	48,9	6.0	94,9
Γ природный	45.2	20.4	56.5	3.0	43.8	15.0	77.5	15.0
Γ 450	47.5	16.3	50.9	12.5	45.1	12.6	80.3	12.0
Γ 900	54.2	4.5	57.1	2.1	46.6	9.6	88.1	3.43

**Рисунок 5** – Изменение степени сорбции Mn, Cu, Ni, Zn от модификации глауконита**Рисунок 6** – Зависимость сорбционной способности термомодифицированного глауконита от ионного радиуса элементов

Как видно из данного рисунка, сорбционная способность ионов металлов ухудшается по мере уменьшения ионного радиуса, что можно объяснить увеличением плотности заряда, усиливающее прочность аквакомплекс - ионов данных металлов, и тем самым делает его менее активным по отношению к сорбенту.

Заключение

1. Показано, что при нагревании фазовый состав исследованных глауконитов изменяется, при этом ухудшаются сорбционные свойства.

2. Установлено, что сорбция на глауконитах преимущественно идет в разбавленных растворах.

3. Выявлен недостаток метода термомодификации, который, исходя из литературных данных, должен включать процедуру конвертации исследуемого минерала в форму щелочных металлов.

4. Установлено, что механохимическое модифицирование с добавкой NaH_2PO_4 имеет максимальный эффект сорбции ($\alpha_{\text{сорб.}} = 94,9\%$), благодаря переходу Са - формы глауконита в натриевую.

Литература

- 1 Тарасевич Ю.И. Использование природных дисперсных минералов в процессах предмембранной очистки воды // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 7. – 640 с.
- 2 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев, 1988. – 248 с.
- 3 Григорьева Е. А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения / Сборник докладов НПК "Глауконит - калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязненных радионуклидами земель. (Челябинск, Правительство Челябинской области, 3 июля 2003)". – Челябинск: Изд-во ЧДУ, 2003. – 55 с.
- 4 Дриц В.А., Каменева М.Ю., Сахаров В.А., Дайняк Л.Г., Ципурский С.И., Смоляр Б.Б., Букин А.С., Салын А.И. Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. – Новосибирск: Наука, 1993. – 200 с.
- 5 Urakaev F.Kh., Assilov A.B., Balgysheva B.D., Kuanysheva G.S., Shevchenko V.S. Mechanochemical modification of glauconite, diatomite and vermiculite to obtain sorbents. The fifteenth Annual conference YUCOMAT. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2013. – P. 85.

References

- 1 Tarasevich Ju.I. Using natural dispersed minerals in the premembrane water purification. [*Ispol'zovanie prirodnih dispersnyh mineralov v processah predmembrannoj ochistki vody*]. Himija i tehnologija vody – *Journal of water chemistry and technology*, 1991. 13, 7. 640 s.
- 2 Tarasevich Ju.I. Structure and surface chemistry of layered silicates. [*Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov*]. Kiev, 1988. 248 p
- 3 Grigor'eva E. A. Sorption properties of Karin deposit glauconite. [*Sorbcionnye svojstva glaukonita Karinskogo mestorozhdenija*] Proceedings. Cheljabinsk: Izd-vo ChDU, 2003. – 55 s.
- 4 Dric V.A., Kameneva M.Ju., Saharov V.A., Dajnjak L.G., Cipurskij S.I., Smoljar B.B., Bukin A.S., Salyn' A.I. Problem of determining the real structure of glauconite and related fine phyllosilicates. [Problemy opredelenija real'noj struktury glaukonitov i rodstvennyh tonkodispersnyh fillosilikatov]. Novosibirsk: Nauka, 1993. 200 s.
- 5 Urakaev F.Kh., Assilov A.B., Balgysheva B.D., Kuanysheva G.S., Shevchenko V.S. Mechanochemical modification of glauconite, diatomite and vermiculite to obtain sorbents. The fifteenth Annual conference YUCOMAT. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2013. P. 85.

УДК 546.881'33'47'48

Т.И. Красненко^{1*}, Т.П. Сирина², В.В. Викторов², М.В. Ротермель¹, Г.В. Соловьев²¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург²Челябинский государственный педагогический университет, Россия, г. Челябинск

*E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

**Разработка физико-химических и технологических основ рационального
использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих
отходов теплоэлектростанций**

Комплексом исследований физико-химических свойств отходов теплоэлектростанций, сжигающих мазут, фазовых соотношений в модельных системах $V_2O_5-NiO(MgO)-CaO-Na_2O$ и растворимостей основных фаз, образующихся при термообработке, показана возможность их переработки по единой технологической схеме с получением товарных ванадий-, никель- и кальцийсодержащих продуктов.

Ключевые слова: ТЭС, шлам химической водоочистки, ванадий-никель-железо-кальцийсодержащие отходы теплоэлектростанций, аттестация шламов, десульфурация отходов ТЭС.

T.I. Krasnenko, T.P. Sirina, V.V. Viktorov, M.V. Rotermel, G.V. Soloviyov

**Development of physico-chemical and technological foundations of rational use
of vanadium-nickel-iron-calcium containing power plants wastes**

Complex investigations of physical and chemical properties of wastes of thermal power plants burning fuel-oil were carried out. The phase relations in model systems $V_2O_5-NiO(MgO)-CaO-Na_2O$ and solubility of the major phases formed at heat treatment were studied. The possibility of obtaining of trade vanadium, nickel and calcium-containing products is shown on a single technological scheme.

Key words: thermal power plants, chemical water treatment sludge, vanadium-nickel-iron-calcium containing thermal power plants wastes, sludge certification, thermal power plant wastes desulphurization.

Т.И. Красненко, Т.П. Сирина, В.В. Викторов, М.В. Ротермель, Г.В. Соловьев

**Жылу электрстанциясының ванадий-никель-темірлі қалдықтарын рационалды
пайдаланудың физика-химиялық және технологиялық негіздерін жасау**

Мазут жағатын жылу электр станциялары қалдықтарын комплексті физика-химиялық әдістер арқылы зерттеп және модельді $V_2O_5-NiO(MgO)-CaO-Na_2O$ жүйесі негізінде ванадий-никель-кальций заттарын алу технологиясы көрсетілген.

Түйін сөздер: жылу электрстанциясы, химиялық су тазарту шламы, ванадий-никель-темірші-кальцийлі қалдықтар, шламды аттестациялау, қалдықтарды десульфурациялау.

Во многих регионах мира значительную роль в производстве электроэнергии играют тепловые электростанции (ТЭС), сжигающие мазут.

Высокосернистые мазуты содержат металлорганические соединения ванадия, железа и др. элементов. При сжигании мазута в системе котлоагрегатов эти элементы концентрируются в золах-композициях, содержание ванадия, никеля и др. компонентов в которых зависит от температуры отходящих газов. При водных обмывках поверхностей нагрева и нейтрализации, образующихся при этом кислых обмывочных вод ванадий, никель и др.

элементы переходят в шламы. Из-за отсутствия на ТЭС золоулавливающих устройств большая часть ценных металлов теряется с «золой уноса» и загрязняет биосферу токсичными соединениями ванадия, никеля, серы и др. Соотношение видов ванадийсодержащих композиций по отношению к ванадию, содержащемуся в сожженном мазуте, приведено на рисунке 1 [1]. Отметим, что условно проведено разделение на «богатые» (выше 10 % V_2O_5) и «бедные» виды зол и шламов. В таблице 1 по данным [1] приведен среднестатистический состав отходов ТЭС с учетом результатов

исследований, определивших количество V_2O_5 , содержащейся в каждом виде отходов, а также рассчитанный авторами состав смеси, которая может поступить на переработку при условии сбора всех ванадийсодержащих видов отходов ТЭС. Из этих данных следует, что, как исходное сырье для извлечения ценных компонентов, так и отходы ТЭС имеют целый ряд существенных отличий от традиционного в нашей стране сырья ванадиевых конвертерных шлаков:

- переменное содержание V_2O_5 (1,5-40 %) и фазовый состав в пяти основных видах композиций;

- высокое содержание серы от 3 до 15 %;

- высокое содержание углерода (зола уноса до 90 %);

- наличие второго ценного компонента – никеля (0,5-8 % мас.);

- присутствие ванадия в 3, 4 и 5-ти валентном состоянии и частично в виде водорастворимых соединений;

- отсутствие высокого содержания марганца, играющего существенную роль при формировании растворимых ванадатов на стадии термообработки;

- присутствие в ряде видов сырья канцерогенного соединения – бенз(а)пирена (от $0,5 \cdot 10^{-6}$ до $0,7 \cdot 10^{-4}$ %).

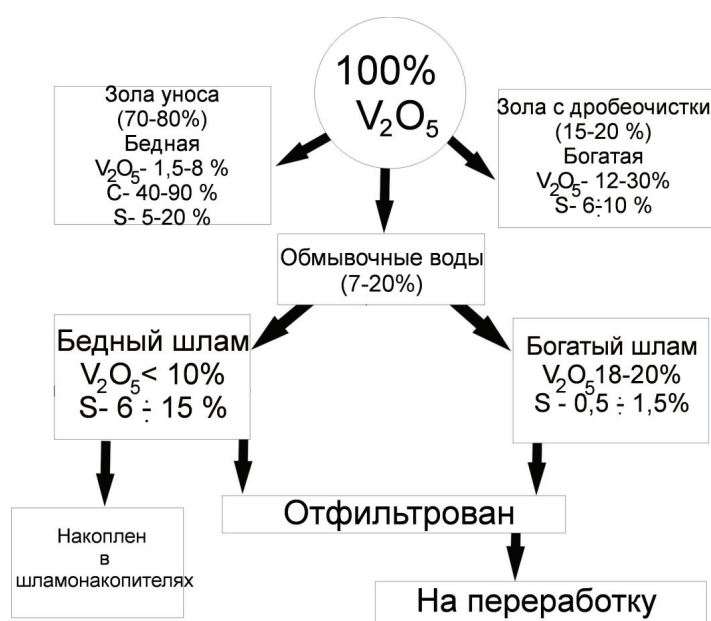


Рисунок 1 – Ванадий содержащие композиции, образующиеся в различных зонах котлоагрегата. В скобках – проценты от общего количества V_2O_5 , поступившего с мазутом на сжигание [1]

Таблица 1 – Среднестатистический состав ванадийсодержащих зол и шламов ТЭС [1].

Виды зол и шламов	Количество V_2O_5 в каждом виде, % отн.	Состав на сухую массу, % мас.								
		V_2O_5	NiO	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Na_2O	C	S
Зола уноса (бедная)	70	5,24	3,45	6,52	1,46	0,80	6,24	0,98	68,7	5,10
Богатая зола	15	27,4	7,00	2,04	3,06	1,08	8,02	3,20	3,71	6,97
Богатый шлам	7	25,1	1,30	30,7	6,07	0,4	4,20	0,69	6,67	5,04
Бедный	7	6,72	1,48	50,1	15,0	5,5	4,66	Следы	4,54	6,73
Зола с газоходов	1	4,58	1,82	19,7	1,58	–	12,9	1,12	16,1	13,3
Смесь всех видов согласно количеству V_2O_5 в каждом	100	6,47	3,38	10,6	2,51	–	6,25	0,99	60,2	5,65

Эти особенности обусловили необходимость разработки физико-химических и технологических основ для создания процессов комплексной переработки зол и шламов ТЭС.

Ванадий и никель являются ценными стратегически важными металлами, а их количество в ежегодно сжигаемых мазутах только Тюменского и Волжско-Уральского региона превышает 10000 т и 2000 т соответственно [1].

В некоторых странах отходы ТЭС активно вовлекаются в производственную сферу. В Японии к концу 80-х годов около 20 % потребности ванадия покрывалось за счет переработки отходов ТЭС. В Канаде, США и Венесуэле ванадий, а также никель получают не только из зольных остатков ТЭС, но и из нефти и битума. В России переработка ванадий-никель-железосодержащих отходов электростанций до сих пор не освоена.

Существует и экологический аспект необходимости переработки отходов теплостанций.

Наиболее токсичными являются соединения ванадия, никеля, серы и бенз(а)пирен. На основании токсикологической оценки отходов, проведенной ВНИИ техники безопасности, приведенных в [1], все виды отходов ТЭС характеризуются как «вещества умеренно опасные» (III класс опасности).

Перед подачей питательной воды в котлоагрегаты природная вода проходит ряд стадий обработки. Для снижения ее жесткости существует стадия химической обработки гидроксидом кальция и сульфатом железа (II). При этом образуется осадок – шлам химической водоочистки (ХВО), который направляют в шламонакопители. Площадь этих сооружений колеблется от 1000 до 3000 га. Исследование химического и фазового состава сухих шламов ХВО показали их идентичность на различных ТЭС. Основной их фазой является карбонат кальция (кальцит).

Цель настоящей работы – комплексная переработка двух отходов ТЭС, ванадий- и никельсодержащих отложений (зол и шламов) и кальцийсодержащих шламов ХВО с получением технической пятиокиси ванадия для выплавки феррованадия, композита, содержащего никель, железо и гипс и являющегося комплексной шихтой для выплавки ферроникеля, обожженной извести, широко используемой в металлургии, а также сокращение токсичных выбросов и площадей земель, используемых под шламонакопители.

Повышение качества окружающей среды в промышленной зоне ТЭС предполагает изъятие

токсичных канцерогенных соединений как из накопленных, так и из текущих поступлений, нахождение путей их детоксикации и/или их извлечение для прагматических целей. Поскольку все соединения ванадия, никеля и серы токсичны, детоксикация их невозможна, следовательно, необходим поиск путей извлечения этих соединений для последующего использования.

Элементный и фазовый состав ванадий-никель-железо-кальций содержащих отходов теплоэлектростанций

Усредненный химический состав энергетических отложений в пересчете на оксиды характеризуется наличием V_2O_5 –1,5–50 %; Na_2O –1–9 %; CaO –0,8–30 %, MgO –2,5–10 %; NiO –1–10,2 %; Fe_2O_3 –4,0–48 %; SiO_2 –10–20 %. В шламах ХВО содержится до 52 % CaO , 2,0–4,5 % MgO , до 4 % SiO_2 , до 14,4 % углерода, 0,02–0,06 % P , 1,4–11,7 % Fe_2O_3 , потери при прокаливании при 400–600 °С составляют ≈40 %. Ванадий в отложениях входит в состав ванадатов натрия, магния, кальция и никеля, оксидных натрий-ванадиевых бронз, шпинелей, силикатных фаз, пятиокиси ванадия. Никель находится в составе шпинели, образует ванадаты и ферриты. Основными соединениями, входящими в состав шлама ХВО после прокаливания при 1000 °С в течение одного часа, являются CaO (95–97 %) и феррит кальция $Ca_2Fe_2O_5$ (5–3 %) [2]. Сера присутствует в водорастворимых кристаллогидратах сульфатов никеля, железа, натрия, магния, сульфата ванадила и малорастворимого в воде кристаллогидрата сульфата кальция.

Для десульфурации ванадийсодержащих зол и шламов разработаны приемы их обработки растворами карбоната натрия.

За счет обменных реакций карбоната натрия с сульфатами ванадила, железа, магния и кальция образуется осадок смеси карбонатов этих элементов, а сера в виде сульфата натрия переходит в раствор:



Утилизация углерода из отходов ТЭС может быть осуществлена его выжиганием. Эксперименты, проведенные в лабораторных условиях, показали, что этот процесс необходимо проводить в интервале температур 600–850 °С. При сгорании углерода на стадии обжига отходов ТЭС полностью уничтожается бенз(а)пирен [1].

Исходя из реального фазового состава, непосредственная обработка ванадийсодержащих отходов в воде и кислых растворах может привести лишь к частичному извлечению ванадия в раствор. Цель различных технологических приемов переработки сырья состоит в формировании ванадиевых соединений, пригодных для такого гидрометаллургического воздействия, в результате которого возможно более полное селективное извлечение в раствор ванадия и последующее его осаждение. Требованиям селективности удовлетворяют оксидные соединения ванадия, в которых ванадий-кислородный анион, наименее прочно связан с катионной подсистемой. Целевые соединения в данном случае должны обладать гетеродесмическими структурами с доминирующими ковалентной ванадий-кислородной и ионной металл-кислородной связями. К таким соединениям принадлежат, в первую очередь, сложные соединения пентавалентного ванадия – ванадаты натрия и двухвалентных металлов – никеля, магния, кальция. Подготовка к последующему гидрометаллургическому извлечению ванадия осуществляется в ходе обжига

ванадийсодержащего сырья с добавками соединений натрия или кальция путем формирования соответственно водо- или кислоторастворимых ванадатов натрия или кальция. При разработке оптимальных технологических режимов извлечения ванадия необходимо опираться на знание диаграмм фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела. Такими системами являются V_2O_5 – Na_2O – CaO – MO ($M=Mg, Ni$). Для построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем использованы данные о трехкомпонентных системах, опубликованные в литературе [4, 5], а также полученные в настоящей работе. Наряду с этим учтены возможности двойного катионного замещения кальция не только на ионы двухвалентных металлов, но и на ионы натрия.

Диаграмма фазовых равновесий, моделирующих ванадийсодержащее сырье и композиции, являющиеся итогом его пирометаллургического передела в системе V_2O_5 – $NaVO_3$ – $Ca(VO_3)_2$ – $Ni_3(VO_4)_2$ приведена на рисунке 2.

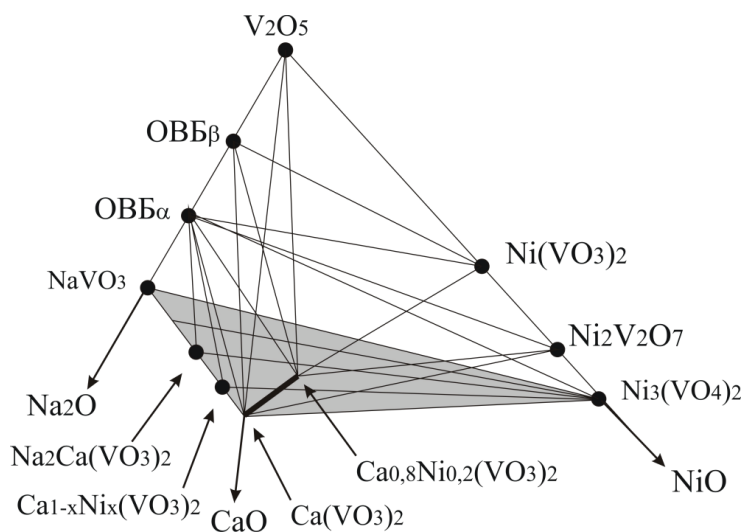


Рисунок 2 – Фазовые равновесия в системе V_2O_5 – $NaVO_3$ – $Ca(VO_3)_2$ – $Ni_3(VO_4)_2$

Анализ фазового состава исследованных образцов свидетельствует об отсутствии в рассматриваемой системе, как тройных ванадатов, так и одновременного замещения кальция в $Ca(VO_3)_2$ на натрий и никель, несмотря на существование на основе метаванадата кальция твердых растворов как с $NaVO_3$, так и с $Ni(VO_3)_2$. Важно отметить, что все ванадаты никеля в состоянии равновесия сосуществуют с оксидными ванадиевыми бронзами [1].

Информация о фазовом составе многокомпонентных систем, включающих сложные оксиды ванадия, позволяет определить количество и вид добавок для получения композиций, растворение которых ведет к максимальному извлечению ванадия в растворы. Образующиеся оксидные ванадиевые бронзы натрия в системе V_2O_5 – Na_2O – CaO – NiO находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не

сосуществуют с $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных серно-кислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия. Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обуславливает поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия.

Система $\text{V}_2\text{O}_5\text{--NaVO}_3\text{--Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{--Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Для получения информации, необходимой для тетраэдрации четверной диаграммы системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--NaVO}_3\text{--Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{--Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ исследован фазовый состав ряда образцов тройной метаванадатной системы $\text{NaVO}_3\text{--Ca}(\text{VO}_3)_2\text{--Mg}(\text{VO}_3)_2$. Обнаружено образование твердого раствора на основе метаванадата кальция с замещением катионной подрешетки на магний и натрий, однако и в этом случае результирующая изоморфная емкость метаванадата кальция не является суперпозицией емкости $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ при замещении ионов кальция на ионы натрия и магния. Результатом этого является нелинейная форма конноды,

соединяющей крайние составы твердых растворов на основе метаванадата кальция. Последние вместе с данными о фазовых равновесиях в плоскостях ограничения четверной диаграммы дали возможность провести полную тетраэдрацию диаграммы фазовых равновесий системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--NaVO}_3\text{--Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{--Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [5].

Изучение растворимостей соединений, входящих в композиции техногенных отходов ТЭС

В составе термообработанных композиций в зависимости от количества вводимых реагентов могут присутствовать как хорошо, так и труднорастворимые в технологически приемлемых условиях соединения ванадия [7]. Информативными для технологов являются исследования, проведенные в замкнутой системе с измельченным материалом ($-0,16$ мм) при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в изотермическом режиме и заданном показателе pH среды. Особенностью фазового состава в далеких от равновесия системах с участием оксидов ванадия, натрия, кальция, магния, никеля и марганца совместное присутствие ОБВ и всех образующихся ванадатов возможно при любых соотношениях Na/V.

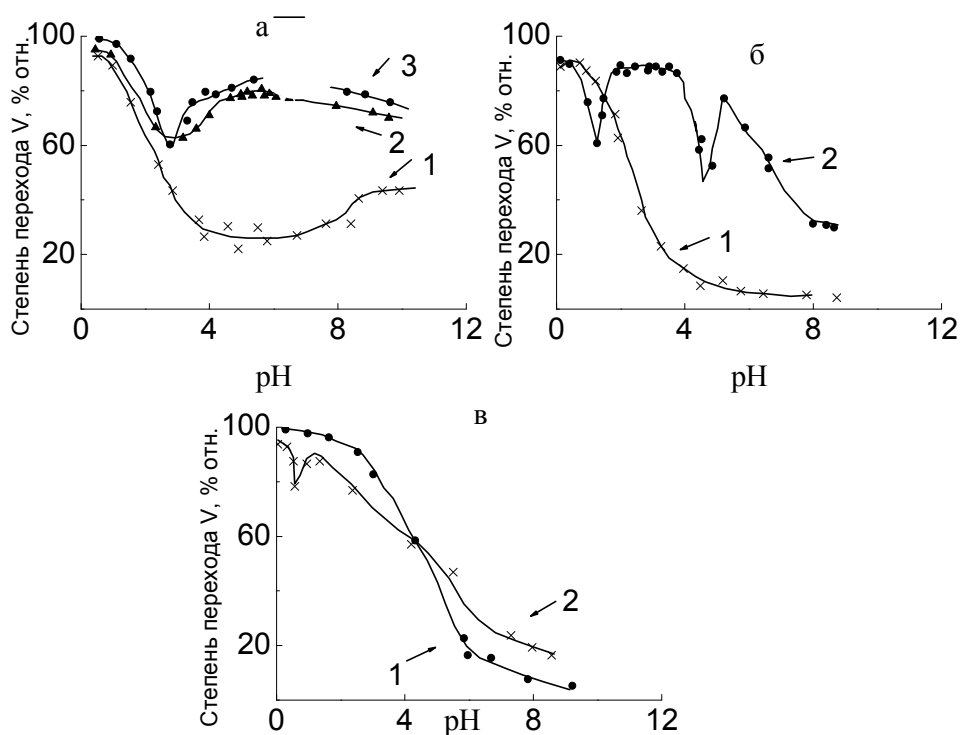


Рисунок 3 – Зависимость степени перехода ванадия в растворы NaOH и H_2SO_4 от величины pH: а – $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$; б – $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$; в – CaMgV_2O_7 ; t, °C: 1 – 20 °C; 2 – 60 °C; 3 – 80 °C

Система $V_2O_5-Na_2O-CaO-MgO$

Ванадаты магния наиболее полно реагируют с серной кислотой при $pH < 1$ (рисунок 3). При обработке метаванадата магния при различных температурах наибольшая степень извлечения ванадия в раствор достигается при $pH = 0,5-1,0$. Снижение температуры от 80–60 °С до комнатной при $pH = 5$ приводит к падению степени перехода ванадия в раствор до 10 %. Дальнейшее повышение pH до 10 позволяет увеличить степень перехода ванадия в раствор до 50 %. При 60 °С минимальная степень перехода ванадия в раствор находится на уровне 72–67,5 % в пределах $pH = 2,0-4,2$. В области $pH = 5-6$ отмечается повышение извлечения ванадия в раствор до 72 %. При 80 °С в области $pH = 2,4-2,6$ степень перехода ванадия в раствор достигает максимума при $pH = 7$ (87,8 %). Переход в щелочную область отмечен плавным снижением перехода ванадия в раствор при $pH = 11$ до 72 %. Пированадат магния в области $pH = 0,5-1,2$ растворяется практически полностью, но с повышением pH до 6,0 (20 °С) его растворимость резко падает до 4 % и остается неизменной при переходе в щелочную область. С ростом температуры до 60 °С характер взаимодействия изменяется: наблюдается резкое падение степени перехода ванадия в раствор до 56 % при $pH = 2$, а затем в области $pH = 2,1-4,4$ происходит повышение до 83–97,8 %. В области $pH = 4,1-5,2$ наблюдается второй минимум с переходом ванадия в раствор 46,5 %. Затем степень извлечения ванадия в раствор повышается до 82 % с последующим плавным снижением до 23,5 % при переходе в щелочную область.

Особенностью четырехкомпонентной диаграммы $V_2O_5-Na_2O-CaO-MgO$ является возможность сосуществования ОБВ натрия с $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$ и $Ca(VO_3)_2$. Это означает, что даже при значительном содержании ионов натрия, соответствующего образованию водорастворимого $NaVO_3$, присутствие магния ведет к образованию труднорастворимых ОБВ натрия, которые ни при каких условиях (при сохранении заданного соотношения Na/V) не трансформируются в ванадаты натрия. В частности, в рассмотренной области равновесной системы $Na_2O-CaO-MgO-V_2O_5$ ОБВ натрия присутствуют в восьми из тринадцати элементарных систем.

Система $V_2O_5-Na_2O-CaO-NiO$

Образующиеся в системе $V_2O_5-Na_2O-CaO-NiO$ оксидные ванадиевые бронзы натрия находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не сосуществуют с $Ca_2V_2O_7$ и $Ca_3(VO_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных сернокислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия.

Зависимость взаимодействия ванадатов никеля с растворами серной кислоты и едкого натра от pH также свидетельствует о низкой до 10 % степени перехода ванадия в раствор. Увеличение растворимости ванадатов никеля от 10 до 20 % можно достичь только при существенном, до 4 часов, увеличении продолжительности обработки растворами 7% H_2SO_4 (рисунок 4).

Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обусловила поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия с последующим получением V_2O_5 и феррованадия. Одним из направлений использования ванадиевого шлама явилось получение на его основе оксидного ванадиевого сплава. Исследования и практическое использование оксидного сплава показали, что при легировании стали он может быть с успехом применен вместо феррованадия [3].

Десульфурация отходов ТЭС

Известно, что при отсутствии соединений никеля практически полное осаждение ванадия происходит при соотношении $Fe/V = 1,5-2$ [7, 8]. Осаждение ванадия при совместном присутствии железа и никеля в литературе не описано. С целью определения оптимальных условий получения комплексного низкосернистого ванадий-никель-железо-углеродсодержащего концентрата из зольных высокоуглеродистых отходов ТЭС проведены эксперименты на модельной системе, содержащей $NaVO_3$, $NiSO_4$, $FeSO_4$ и H_2O с корректировкой показателя pH раствором Na_2CO_3 .

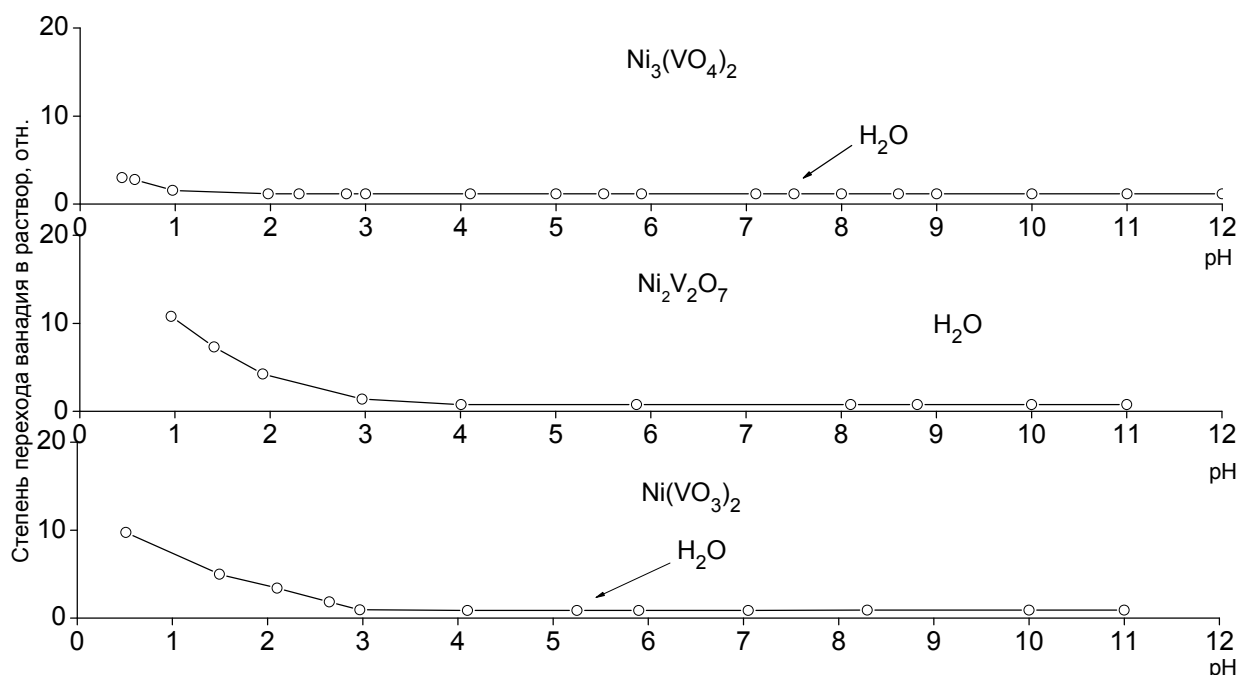


Рисунок 4 – Зависимость степени перехода ванадия в растворы H_2SO_4 и NaOH от величины pH ($\tau = 0,5$ ч, $t = 60^\circ\text{C}$). Т : Ж = 1 : 8

При получении твердой фазы осаждение проводили при $\text{Fe/V} = 0,50\text{--}0,75$ и $\text{Ni/V} = 0,15\text{--}1,0$ (массовые отношения). Изменение температуры раствора для одного из составов от 20 до 90°C показало, что железо и никель практически полностью остаются в осадках, а ванадий осаждается на $99,8\%$ только при 20°C . С повышением температуры до 90°C степень его осаждения снижается до $58\text{--}60\%$. Изменение продолжительности перемешивания, проводимого при 20°C , выявило, что полнота осаждения ванадия максимальна при перемешивании в течение 1 часа, увеличение экспозиции до 4 часов приводит к снижению степени осаждения до 75% . Степень осаждения никеля и железа на уровне $98\text{--}100\%$ получена независимо от продолжительности перемешивания, при этом содержание серы в осадке изменяется от $0,08$ до $0,14$ мас. %. Дальнейшие исследования проводили при 20°C и продолжительности перемешивания 1 час. Изменение отношений Fe/V и V/Ni в системе (таблица 2) позволило выявить их оптимальные пределы, составляющие $0,5\text{--}0,75$ и $0,33\text{--}0,15$ соответственно.

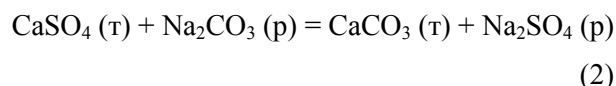
Следует отметить, что щелочные растворы, полученные после фильтрации при оптимальных условия осаждения, содержат незначительные количества ванадия, никеля и железа (до $0,2$ г/л V_2O_5 ; $0,002$ г/л Ni ; $0,03$ г/л Fe) и при переработке золь ТЭС могут быть использованы повторно в качестве оборотных растворов. Однако из-за перехода сульфат-ионов в раствор возрастает концентрация сульфата натрия в оборотном растворе. Для выявления влияния концентрации Na_2SO_4 на состав твердой фазы проведена серия опытов с добавкой его в исходный раствор от 10 до 250 г/л. Опыты показали, что при изменении отношения V/Ni от $0,5$ до $6,5$ увеличение концентрации сернокислого натрия в исходном растворе до 250 г/л не влияет на степень осаждения ванадия, никеля и железа – она находится на уровне $99,3\text{--}99,7\%$. Однако при достижении максимальной концентрации сернокислого натрия в исходном растворе содержание серы в осадке возрастает до $3,89$ мас. %, что указывает на нецелесообразность дальнейшего использования оборотного раствора без выведения сульфата натрия.

Таблица 2 – Зависимость степени осаждения и состава осадков от отношений V/Ni и Fe/V в исходных растворах. Условия опытов: $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$; $\text{pH}_{\text{конечное}} = 8,5$

Отношение		Степень осаждения. % отн.			Состав осадка, мас. %		
V/Ni	Fe/ V	V	Ni	Fe	V	Ni	Fe
1,0	0,50	98,0	99,9	99,8	18,9	19,2	9,6
1,5	0,50	95,3	99,7	99,8	21,4	15,0	11,2
3,0	0,15	31,1	96,0	92,2	18,8	19,3	8,4
	0,25	41,6	97,4	96,2	21,2	16,5	12,2
	0,50	88,8	99,7	99,7	24,7	9,2	13,8
	0,75	94,2	95,0	99,4	21,9	7,4	17,3
4,5	0,25	39,1	83,7	93,4	17,7	12,2	15,3
	0,50	85,4	98,8	98,4	25,6	6,6	14,8
	0,70	97,7	99,8	99,8	24,0	5,4	17,2
	0,75	98,0	99,7	99,8	24,1	5,4	18,4
6,5	0,25	37,3	75,6	80,8	26,4	8,2	14,3
	0,50	76,2	96,7	99,0	26,2	5,1	17,0
	0,75	91,9	99,3	99,1	24,1	4,0	19,5

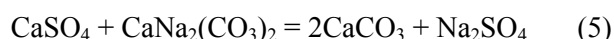
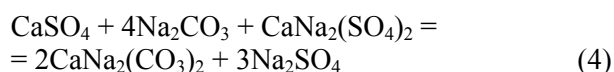
При степени десульфурации исходного сырья на 82–98,4 % выход ванадия, никеля и железа с твердой фазой составил 95–99; 98–99,5; 98,3–99,7 отн. % соответственно. Остаток от золы после ее водной обработки помимо ванадия, никеля и железа содержал значительное количество углерода. Полученные комплексные ванадий–никель–железо–углеродные концентраты могут быть использованы для выплавки ванадий–никелевой лигатуры, а содержащийся в них углерод служит восстановителем [8].

Одним из вариантов переработки высокосернистых бедных шламов ТЭС (таблица 1), содержащих $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для последующего использования в производстве легированных сталей является проведение десульфурации – обработка раствором карбоната натрия. При этом гипс – фаза, в которую входит сера, взаимодействует с карбонатом натрия по реакции обмена (2), а сера переходит в раствор:



Исследование последовательности фазообразования и характера взаимодействия сульфата кальция с растворами карбоната натрия проводили на модельной системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Na_2CO_3 – H_2O . При изучении фазового анализа

осадков, полученных при различном соотношении исходных компонентов (m) выявлено, что при перемешивании в течение 30–360 минут при $\text{pH} = 7,5$ – $7,8$ и температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс десульфурации протекает ступенчато с образованием промежуточных фаз – глауберита $\text{CaNa}_2(\text{SO}_4)_2$ и кальций–натриевого карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$:



Реакция (2) протекает полностью с образованием одной твердой фазы – карбоната кальция при $m = 1,0$ – $1,25$ уже через 30 минут перемешивания.

Соединения ванадия хорошо растворимы в растворах карбоната натрия. С целью изучения влияния содержания гипса на концентрацию ванадия в растворах проведена серия опытов с добавлением различного количества метаванадата натрия к раствору карбоната натрия в оптимальных для десульфурации гипса условиях. С увеличением концентрации сульфата натрия с 40,4 до 202,3 г/л в растворе остается до 97,0 % ванадия, так как происходит уменьшение относительной массы ванадатов

кальция за счет повышения солевого фона в системе и создаются лучшие условия для процесса десульфурации гипса. Степень десульфурации при этом достигает 93,7–99,9 %. Таким образом, на модельных системах показана высокая скорость и полнота растворения гипса при его взаимодействии с растворами карбоната натрия, возможность многократного использования растворов при малой степени потерь ванадия из раствора.

Аттестация шламов ХВО

Химический анализ твердой фазы шламов ХВО Ново-Стерлитамакской ТЭС (базового материала), а также шламов ряда других ТЭС России (таблица 3) показывает, что состав шламов ХВО всех предприятий идентичен. Некоторое варьирование содержания оксидов кальция, кремния и магния объясняется различным составом исходной воды, а также технологическими режимами очистки воды, выдерживаемыми на каждой ТЭС. Просушенный при 25°C шлам ХВО представлен CaCO_3 , после обжига при 1000°C, в течение 1 часа изменяет состав с образованием CaO и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (5 мол. %).

Возможные пути использования шламов ХВО

1. Нейтрализация кислых сточных вод и отходов (металлургических, шахтных и подотвалных вод рудных месторождений, химических, бытовых и т.д.) с последующим извлечением из них ценных компонентов.

2. Использование в качестве наполнителя шихты при производстве стройматериалов (стенowych камней) в сочетании с песчано-гравийной смесью. Обоженные шламы ХВО, согласно проведенным исследованиям, пригодны как высокоэффективные пластифицирующие добавки для строительных и штукатурных растворов

3. В сельском хозяйстве шлам ХВО в гранулированном виде, возможно использовать как. нейтрализующий материал для обработки кислых почв взамен доломитовой муки

4. Использование шламов ХВО (вместо применяемого в настоящее время известняка) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из ванадийсодержащих отходов электростанций – зольных отложений и шламов, образующихся при сжигании мазутов на ТЭС.

В целях исследования комплексного

использования двух видов отходов ТЭС поставлен модельный эксперимент [9–12] по извлечению ванадия из термообработанной смеси «среднестатистическая зола ТЭС (табл.1) + шлам ХВО» (обжиг при 850 °C в течение 1 ч) в сернокислый раствор ($\text{pH} = 2,6\text{--}4,2$, температура 20 °C, продолжительность выщелачивания 30 мин). Используемая зола содержала (в пересчете на оксиды), % мас.: $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}6,5$; $\text{CaO}\text{--}2,5$; $\text{Na}_2\text{O}\text{--}1$; состав шлама ХВО приведен выше. В указанном режиме степень извлечения ванадия при молярном соотношении $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5 = 2,5$ составила 82 % (рисунок 5, кривая 1). Повторная обработка обожженного образца более концентрированной кислотой ($\text{pH} = 0,5$) позволила повысить общее извлечение до 93 % (рисунок 5, точка 2). Для сравнения на этом же рисунке (рисунок 5, кривая 3) приведена кривая перехода ванадия в раствор серной кислоты из модельной обожженной смеси ($0,9 \text{ CaCO}_3 + 0,1 \text{ MgO}/\text{V}_2\text{O}_5$) в тех же методических условиях степень извлечения ванадия в раствор серной кислоты составила 98 %. Таким образом, подтверждена принципиальная возможность использования отходов ТЭС – ванадийсодержащих продуктов сгорания мазута и кальцийсодержащих шламов водоочистки, для промышленного извлечения ванадия.

Совместное использование двух отходов ТЭС, ванадийсодержащих зол, шламов и кальцийсодержащих шламов ХВО, позволяет получить товарную ванадиевую продукцию: техническую пятиокись ванадия для выплавки феррованадия, твердую фазу после извлечения ванадия, содержащую никель, железо и гипс, являющуюся комплексной шихтой для выплавки ферроникеля, а при отдельной прокатке шлама ХВО и обожженную известь, широко используемую в металлургии. Проведенные исследования по разработке физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий–никель–железо–кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций позволили предложить принципиальную технологическую схему комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций [1,13–15] для получения товарных продуктов, используемых в металлургии (рисунок 6). Единая технологическая схема предполагает создание научно обоснованной технологии, позволяющей максимально эффективно и экологически безопасно получить забалансовый источник ценных металлов, ванадия и никеля, и оптимизировать качество окружающей среды в промзонах ТЭС с возможностью ликвидации зольных отвалов и шламонакопителей.

Таблица 3 – Характеристика шламов ХВО различных ТЭС

Характеристика шлама ХВО	Суспензия шлама ХВО									
	Содержа- ние твёрдого, г/л	pH	CaO	С общ	Fe общ	MgO	SiO ₂	S _{общ}	P	ППП*
Ново- Стерлитамакская ТЭЦ (из шламона копителя)	17,8	11,6	50,6	11,0	1,03	4,57	2,45	0,05	0,044	42,2
Ново- Стерлитамакская ТЭЦ (текущая выработка)	16,7	11,8	51,8	11,4	0,95	3,38	2,56	0,07	0,038	41,5
Кармановская ГРЭС (из шламонакопителя)	–	–	45,7	13,8	8,20	2,00	3,92	0,74	0,063	39,9
ТЭЦ-26, г. Москва (текущая выработка)	–	–	47,7	11,7	0,60	3,38	2,66	0,08	0,050	35,8
ППП* – потери при прокаливании образцов при T = 850 °C в течение 1 часа										

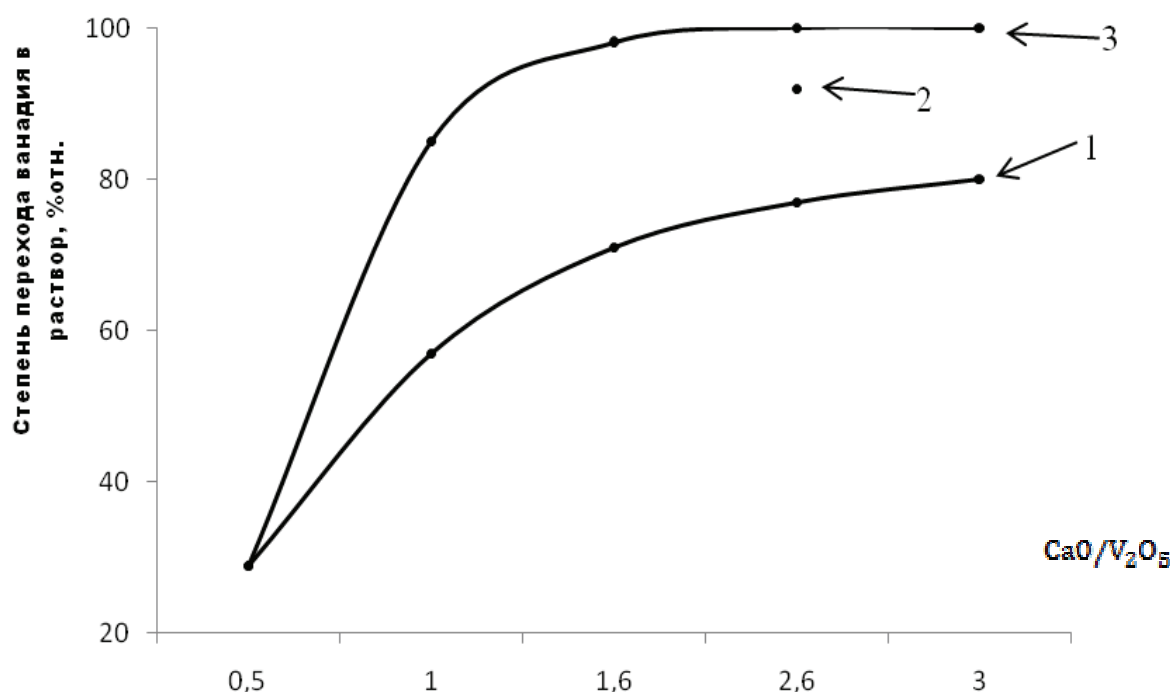


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения ванадия из смеси «ванадийсодержащие отходы + шлам ХВО» (кривая 1, точка 2) и из модельной смеси $(0,9 \text{ CaCO}_3 + 0,1 \text{ MgO})/\text{V}_2\text{O}_5$ (кривая 3) от соотношения $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$



Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций

Заключение

Установлен элементный и фазовый состав двух видов отходов теплоэлектростанций, сжигающих мазут: ванадий- и никельсодержащих зол и шламов и кальцийсодержащих шламов химической водоочистки. Построены многокомпонентные диаграммы фазовых соотношений в системах V_2O_5 – $NiO(MgO)$ – $CaO-Na_2O$, моделирующих состав энергетических

отходов. Определена растворимость в кислых и щелочных растворах фаз, образующихся при окислительном обжиге. На модельных системах определены области с максимальным выходом ванадия в раствор. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки всех видов отходов с получением товарной ванадий- и никельсодержащей продукции (FeV , $FeNi$) и извести.

Литература

- 1 Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / под ред.: Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 338 с.
- 2 Слободин Б.В., Красненко Т.И., Добрынин Б.Е. и др. Отходы теплоэлектростанций – промышленное сырье для извлечения ванадия. // *Металлург.* – 2001. – №8. – С. 32 – 35.
- 3 Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. /под ред.: В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Т.П. Сирина и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 415 с.
- 4 Слободин Б.В., Красненко Т.И., Горбунова Е.М. и др. Регулирование пирометаллургических процессов при извлечении ванадия из промышленного сырья на основе химического моделирования оксидных ванадийсодержащих систем // *Металлург.* – 2004. – № 2. – С. 44 – 48.
- 5 Слободин Б.В., Красненко Т.И., Добрынин Б.Е. и др. Оксидные ванадиевые бронзы в системах $Na_2O-CaO-MO-V_2O_5$ ($M = Mg, Ni$) // *Журнал неорг. химии.* – 2001. – Т. 46, № 11. – С. 1922 – 1926.
- 6 Слободин Б.В. Химическое моделирование образования ОБВ натрия и ванадатов при извлечении ванадия из многокомпонентного сырья // XIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 19 – 21 ноября 2002 г.): тез. докл. – СПб.: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2002. – С. 62.
- 7 Сирина Т.П., Фотиев А.А., Красненко Т.И. Изучение взаимодействия $Mg(VO_3)_2$, $Mg_2V_2O_7$, $CaMgV_2O_7$ с растворами серной кислоты и гидроксида натрия // VI Всесоюзное совещание по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Нижний Тагил, 16 – 18 мая 1990 г.): тез. докл. – Нижний Тагил, 1990. – С. 150 – 153.
- 8 Сирин А.В., Красненко Т.И., Сирина Т.П. и др. Десульфурация зол мазутных тепловых электростанций с

получением комплексных ванадий – никелевых концентратов // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-2006» (Сочи, 19 – 23 сентября 2006 г.): сб. тр. – Ростов-на-Дону: изд-во Ростовского государственного университета, 2006. – С. 119 – 121.

9 Сирин А.В., Красненко Т.И., Мизин В.Г. и др. Десульфурация вторичного ванадиевого сырья // *Металлург.* – 2006. – № 11. – С. 43 – 46.

10 Красненко, Т.И. Диаграммы фазовых равновесий – основа реализации технологий переработки техногенных отходов // *Известия Российской Академии Наук. Серия физическая.* – 2010. – Т. 74, № 8. – С. 1217 – 1220.

11 Красненко, Т.И. Ресурсоэкологический подход к проблеме переработки техногенных отходов мазутных теплоэлектростанций России // Всероссийская конференция «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 24-27 ноября 2009): тр. Всерос. конф. с элементами школы для молодых ученых.–Екатеринбург, 2009. – С. 94 – 96.

12 Красненко Т.И., В.Г.Бамбуров. Физико – химическая модель оптимизации качества окружающей среды в промышленной зоне теплоэлектростанций // *Журнал «Химическая технология».* – 2010. – Т.11, №6. – С. 380 – 383.

13 Красненко Т.И., В.Г.Бамбуров. Физико-химические основы комплексной переработки ванадийсодержащих отходов // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тез. докл.– Пермь, 2010. – С. 281.

14 Красненко, Т.И. Комплексная переработка ванадийсодержащих отходов ТЭС Урала и Сибири // Симпозиум "Уральская горная школа - регионам" (Екатеринбург, 11 – 12 апреля 2011 г.): сб. докл. – Екатеринбург, 2011. – С. 159 – 160.

15 Бамбуров В.Г., Ленев Д.С., Сирина Т.П. и др. Извлечение ванадия и молибдена из концентратов и техногенных отходов // 14-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-14» (п. Лоо, 14 –19 сентября 2011 г.): сб. тр. – Ростов-на-Дону: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011.– Т. 1. – С. 192 – 194.

References

1 Sirina T.P., Mizin V.G., Rabinovich E.M. Extraction of vanadium and nickel from waste thermal power plants [*Izvlechenie vanadiya i nikelya iz othodov teploelectrostantsiy*]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2001. 338 p.

2 Slobodin B.V., Krasnenko T.I., Dobrynin B.E. Wastes from thermal power plants - industrial raw materials for the extraction of vanadium [*Othodi teploelectrostantsiy – promishlennoe sir'e dlya izvlecheniya vanadiya*]. *Metallurg – Metallurgist*, 2001. 8. P. 32-35.

3 Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology [*Kompleksnaya pererabotka vanaдиеvogo sir'ya: himiya i tehnologia*]. Edited by Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina T.P. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. – 415 p.

4 Slobodin B.V., Krasnenko T.I., Gorbunova E.M. Regulation of pyrometallurgical processes for extracting vanadium from industrial raw materials on the basis of chemical modeling of vanadium oxide systems [*Regulirovanie pirometallurgicheskikh processov pri izvlechenii vanadiya iz promishlennogo sir'ya na osnove himicheskogo modelirovaniya oksidnih vanadiyisoderzhashih system*]. *Metallurg – Metallurgist*, 2004. 2. P. 44-48.

5 Slobodin B.V., Krasnenko T.I., Dobrinin B.E. Vanadium oxide bronze in system Na₂O-CaO-MGO-V₂O₅ (M = Mg, Ni) [*Oksidnie vanadiyevie bronzi v sistemah Na₂O-CaO-MO-V₂O₅ (M = Mg, Ni)*]. *Jurnal neorgan. himii. – Russian Journal of inorg.chem.*, 2001. 46, 11. P. 1922 – 1926.

6 Slobodin B.V. Chemical modeling formation of EOD sodium vanadate and the extraction of vanadium from a multi-component material [*Himicheskoe modelirovanie obrazovaniya OVB natriya i vanadatov pri izvlechenii vanadiya iz mnogokomponentnogo sir'ya*]. XIII Vserossiskoe soveshanie po visokotemperaturnoi himii silikatov i oksidov (Sankt-Peterburg, 19 – 21 november 2002.): tez. dokl.– Sankt-Peterburg: Institut himii silikatov im. I.V. Grebenshikova RAN, 2002. P. 62.

7 Sirina, T.P. Studying the interaction of Mg (VO₃)₂, Mg₂V₂O₇, CaMgV₂O₇ with solutions of sulfuric acid and sodium hydroxide [*Izuchenie vzaimodeistviya Mg(VO₃)₂, Mg₂V₂O₇, CaMgV₂O₇ s rastvorami sernoi kisloti i gidroksida natriya*]. VI Vsesoyuznoe soveshanie po himii, technologii i primeneniyy vanadiyevih soedinenii (Nijnii Tagil, 16 – 18 may 1990 г.): tez. dokl. Nijnii Tagil, 1990. P. 150 – 153.

8 Sirin A.V., Krasnenko T.I., Sirina T.P. Desulphurization of oil – fired thermal power plant ash to form complex vanadium – nickel concentrates [*Desulfuraciya zol mazutnih teplovih elektrostantsii s polucheniem kompleksnih vanadii – nikellevih*]. Mejdunarodni simpozium «Poriydok, besporiyydok i svoistva oksidov ODPO-2006» (Sochi, 19 – 23 september 2006 g.): sb. tr. – Rostov-on-Don: Publishing House of the Rostov State University Press, 2006. P. 119 - 121.

9 Sirin A.V., Krasnenko T.I., Mizin V.G. Desulphurization of secondary raw vanadium [*Desul'furaciya vtorichnogo vanaдиеvogo sir'ya*]. *Metallurg – Metallurgist*, 2006. 11. P. 43-46.

10 Krasnenko T.I. The equilibrium phase diagram - the basis of the industrial waste recycling technology [*Diagrammi fazovih ravnovessiiy – osnova realizacii tehnologii pererabotki tehnogennih othodov*] *Izvestiya Rossiyskoy Akademii Nauk. Seriya fizicheskaya – Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010. 74, 8. P. 1217 – 1220.

11 Krasnenko T.I. Environmental resource approach to the processing of industrial waste of oil-fired power plants of Russia [*Resursoecologicheskiiy podhod k problem pererabotki tehnogennih othodov mazutnih teploelectrostantsiiy Rossii*]. All-Russian Conference "Research in the field of processing and recycling of waste and man-made structures" (Ekaterinburg, 24-27 november 2009): tr. All-Russia. Conf. with elements of a school for young scientists. Ekaterinburg, 2009. PP. 94 – 96.

12 Krasnenko T.I. Physical - chemical model to optimize the quality of the environment in the industrial area of thermal

power plants [Fiziko-himicheskaya model' optimizatsii kachestva okruzhaushei sredi v promishlennoy zone teploelectrostanciyi]/ Krasnenko T.I., Bamburov V.G. // Zhurnal «Himicheskaya tehnologiya» - "Chemical Technology" magazine . – 2010. – T.11, №6. – PP. 380 – 383.

13 Krasnenko T.I. Physico-chemical basis of complex processing of vanadium waste [Fiziko-himicheskie osnovi kompleksnoy pererabotki vanadiysoderzhashih othodov] Kurnakovskoe IX International Meeting on the physical and chemical analysis: Theses. Reports. [IX Mezhdunarodnoe Kurnakovskoe soveshanie po fiziko-himicheskomu analizu: tez. dokl]. Per'm, 2010. P. 281.

14 Krasnenko T.I. Complex processing of vanadium-containing waste CHP Urals and Siberia [Kompleksnaya pererabotka vanadiysoderzhashih othodov TEC Urala I Sibiri]. Symposium "Ural Mining School - Region" [Simpozium «Ural'skaya gornaya shkola - regionam»] (Ekaterinburg, 11-12 april 2011 y.): Proceedings. Ekaterinburg, 2011. P. 159 – 160.

15 Bamburov V.G., Lenev D.S., Sirina T.P. Extraction of vanadium and molybdenum concentrates from industrial waste [Izvlechenie vanadiya I molibdena iz koncentratov I tehnogennih othodov]. 14th International Symposium "Order, Disorder and Properties of Oxides ODRO-14" [14-I Mezhdunarodniy simpozium «Poryadok, besporyadok i svoystva oksidov ODRO-14»](p. Loo, 14 –19 september 2011 y.): Proceedings. Rostov-na- Donu SKNC VSH UFU APSN, 2011. T. 1. PP. 192 – 194.

Работа выполнена в рамках проектов: №12–П–3–1016. Программа фундаментальных исследований Президиума РАН (№27); Министерства образования и науки №63781 2011.

UDC 541.64+678-9

E.E. Ergozhin, B.R. Tausarova, R.K. Ashkeeva, L.M. Tugelbaeva*

Al -Farabi Kazakh National University, Republic of Kazakhstan, Almaty

*E-mail: tugelbaeva-leila@mail.ru

Complexing sorbents for wastewater purification

The new copolymer based on styrene and divinylbenzene with groups of nicotinamide and copolymers based on isomers methacryloylaminobenzoic acids with 2-methyl-5-vinylpyridine are obtained by chemical modification and radical copolymerization. The optimal conditions of synthesis were found out. Structure and properties of the initial compounds and copolymers based on them have been studied by IR spectroscopy and elemental analysis. The sorption properties of the synthesized polymers with respect to the ions of heavy and transition metals were investigated.

Key words: sorbent, chemical modification, radical copolymerization, complex forming ability, heavy metals, transitional metals, static exchange capacity.

Е.Е. Ергожин, Б.Р. Таусарова, Р.К. Ашкеева, Л.М. Тугелбаева

Ағынды суларды тазалау үшін қолданылатын кешен құрайтын сорбенттер

Никотинамид топтары бар стирол мен дивинилбензол негізінде химиялық модификациялау әдісімен жаңа сополимер және радикалды сополимерлену әдісімен метакрилоиламинобензол қышқылдарының изомерлерінің 2-метил-5-винилпиридинмен жаңа сополимерлері алынды. Синтездеудің ең тиімді жағдайлары анықталды. Алғашқы қосылыстардың және олардың негізіндегі сополимерлердің құрылысы мен қасиеттері ИК-спектроскопия және элементті анализ әдістерімен анықталды. Алынған сополимердің ауыр және өтпелі металл иондарын сорып алу қабілеттілігі зерттелді.

Түйін сөздер: сорбент, химиялық түрлендіру, радикалды сополимеризация, кешен түзу қабілеті, ауыр металдар, ауыспалы металдар, статикалық алмасу сыйымдылығы.

Е.Е. Ергожин, Б.Р. Таусарова, Р.К. Ашкеева, Л.М. Тугелбаева

Комплексообразующие сорбенты для очистки сточных вод

Методами химической модификации и радикальной сополимеризации получены новые сополимер на основе стирола и дивинилбензола с группами никотинамида и сополимеры на основе изомеров метакрилоиламинобензойных кислот с 2-метил-5-винилпиридином. Найдены оптимальные условия синтеза. Строение и свойства исходных соединений и сополимеров на их основе исследованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа. Изучены сорбционные свойства синтезированных полимеров по отношению к ионам тяжелых и переходных металлов.

Ключевые слова: сорбент, химическая модификация, радикальная сополимеризация, комплекс образующая способность, тяжелые металлы, переходные металлы, статическая обменная емкость.

Introduction

Treatment of waste water, liquids and gases directed on decrease the negative impacts of human economic activity on the environment connected with

application of ion exchange. The synthesis, research and the use of chelating ion-exchange materials-polymer compounds with functional groups capable for forming chelated compounds with metal ions is one of the research areas.

In a special interest are the new cost-waste or low-waste and combined ion exchange purification methods based on the use of promising ion exchangers and ion exchange units [1-2].

The heavy metals are main pollutants of waste water [3].

Heavy metals, especially cadmium, mercury, lead, zinc accumulates in plants. Consumption of plants, fish, water contaminated with heavy metals are the main sources of these pollutants penetrate into the humans body.

Therefore, the purification of waste-and industrial water from toxic ions is significant task [4-6]. In this regard the complexing sorbents are perspective.

The range of ion exchangers is very broad but the practical use of sorbents requires that they had a high exchange capacity for metal ions, satisfactory kinetics and dynamics of adsorption and have mechanically and chemically stable.

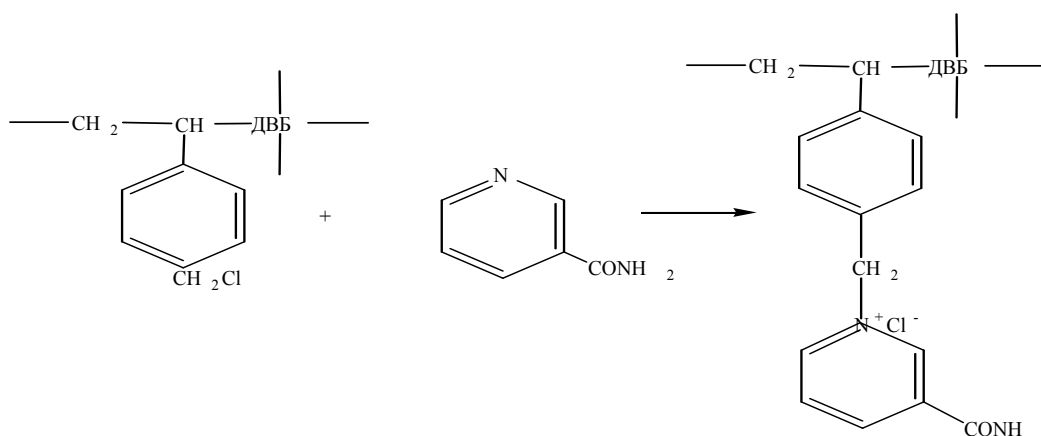
The chelating polymers with ionic groups capable to form chelate compounds with metal cations are most perspective [7].

The purpose of this work is preparation of new chelating ion exchanges and study of their sorption properties with respect to ions certain heavy metals.

Experiment

By the chemical modification of chloromethylatedstyrene-divinylbenzene with famous analytical reagent – nicotinamide a spatial structured ion exchangers are obtained.

The high mechanical strength, chemical and thermal stability and resistance to oxidative degradation, combining with sufficient activity in the substitution reactions of the hydrogen atoms of the styrene phenylnucleus with divinylbenzene (DVB) allows to obtain a chelating ion exchangers.



As an initial product the industrial samples of chloromethylated copolymers of styrene with 2, 4, 8, 10% DVB gel and macroporous structure with a chlorine content 17 - 21% was used.

To find the conditions for introduction of the maximum number of nicotinamide groups into the polymer the effect of solvents, the ratio of chloromethyl groups and analytical reagent duration and process temperature were investigated. The degree of chloromethylated copolymer conversion was studied by elemental analysis. Among the used solvents, dimethyl-

formamide was the most suitable. It allows to obtain the polymer with the highest content of nicotinamide groups. Study the ratio of a reactive components showed that the highest degree of conversion is achieved in the presence of critical excess of analytical reagent per one basis –mole of chloromethylated copolymer of styrene and DVB.

The study of influence of temperature (Figure 1a) and heating time (Figure 1b) showed that the highest degree of conversion is achieved at 100°C (nitrogen content - 5.7%), the reaction runs during 7 hours.

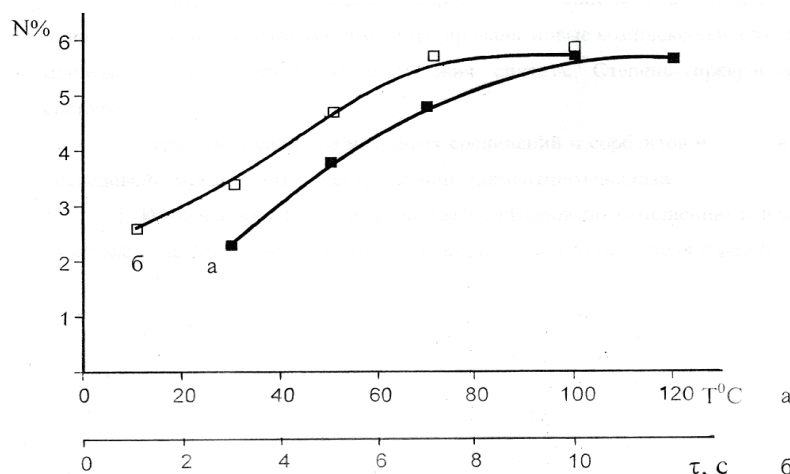
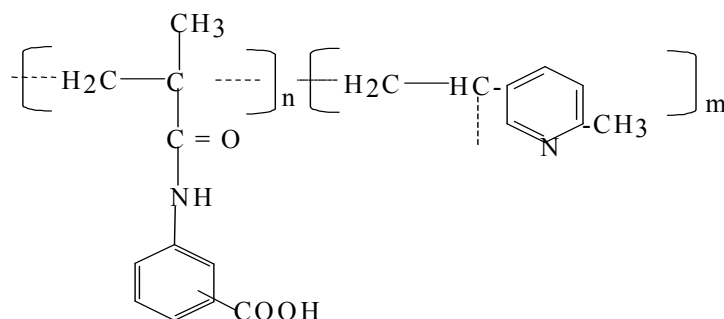


Figure 1 – Dependence of the introduced nicotinamide groups quantity on the temperature (a) and process duration (b)

Copolymers of o-, m- and p-MABK with 2-methyl-5-vinylpyridine (2M5VP) obtained by radical copolymerization MABK with 2M5VP at equimolar ratios of the initial monomer mixture (50:50 mol%), initiator concentration dimethylazoizooildacids (DAA) $5 \cdot 10^{-3}$ and monomer 1,4 mol/l at 333K in ethanol and dimethylformamide (DMF) were purified from unreacted monomers by two fold reprecipitation of

DMF solution in ethyl acetate, followed by several washing with acetone and then dried under vacuum till constant weight. The obtained copolymers are brown, soluble in DMF, ethanol, acetone and aqueous alkaline solution.

The structure of metacryloilaminobenzoic acids copolymer with 2-methyl-5-vinylpyridine (MABA-2M5VP) can be schematically represented as:



Copolymers based on various isomers MABA-2M5VP are the bulk, light brown colored materials soluble in DMF, ethanol, acetone.

The structure of synthesized sorbents was analyzed by IR spectroscopy. When interaction of the chloromethylated copolymer with nicotinamide the intensity of absorption bands (cm^{-1}) of CH_2-Cl groups (1270 and 670) significantly reduced and frequencies in range 3350, 3225 and 3160 appears. Also the bands at 1680 and 1610 cm^{-1} corresponding to amide I and amide II appears.

In the spectra of synthesized copolymers based on MABA isomers with 2M5MR characteristic

absorption bands of (cm^{-1}) COOH groups: valence (1820), symmetrical (1405-1410), asymmetric (1650) and deformation vibrations of NH-relations (1340) were detected. The frequencies $\nu_{\text{C=O}}$ are presented at 1740 cm^{-1} . The spectrometry scale was graduated by absorption bands of polystyrene film. The accuracy of determination of wave number for narrow bands in range 4000-2000 cm^{-1} was $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$, and in range 2000-400 cm^{-1} - $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$. For synthesized sorbent with nicotinamide group was defined the static exchange capacity (SEC) for some heavy metal ions (meq/ g) (Table 1):

Table 1 –of synthesized sorbent by heavy metal ions

Sorbent	SEC, meq/ g						
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
The macroporous structured sorbent with nicotinamide group	1,8	1,8	1,1	3	1,4	1,5	1,65

Results and discussion

Using chelating ion exchangers the most favorable conditions for the formation of complexes are created [7]. The dependence of the metal ions exchange capacity on acid solutions were studied. pH of the metal salt solutions was changed from 3 to 8. A further increase of pH leads to the formation of the corresponding metal

hydroxide precipitation. Figure 2 shows the dependence of the synthesized by the cadmium, lead, and zinc ions sorbent exchange capacity on the pH of solution. The figure shows that with the grows of pH the static exchange capacity (SEC) (meq/g) increases and reaches of maximum degrees for the Cd²⁺ ions at pH 5.9 (2.6 meq/g); for Zn²⁺ ions at pH 5.7 (1.29 meq/g) and Pb²⁺ ions at pH 4.7 (2.17 meq/g).

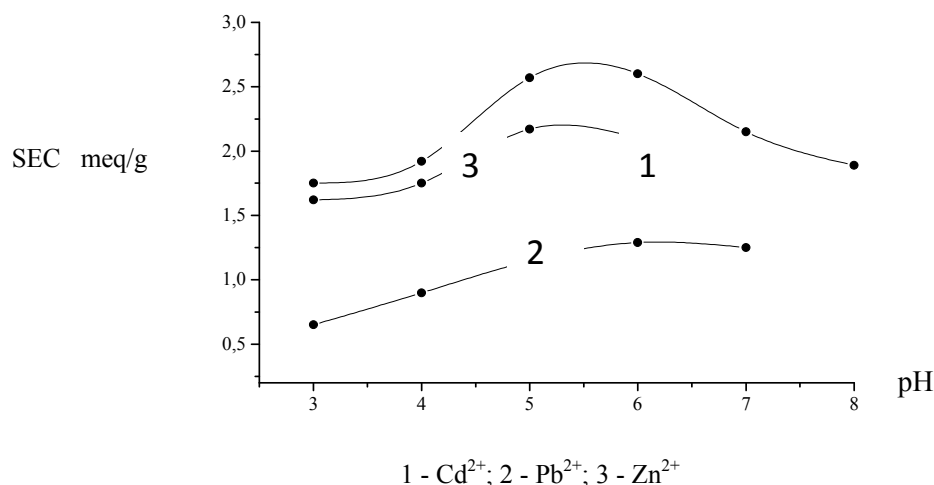
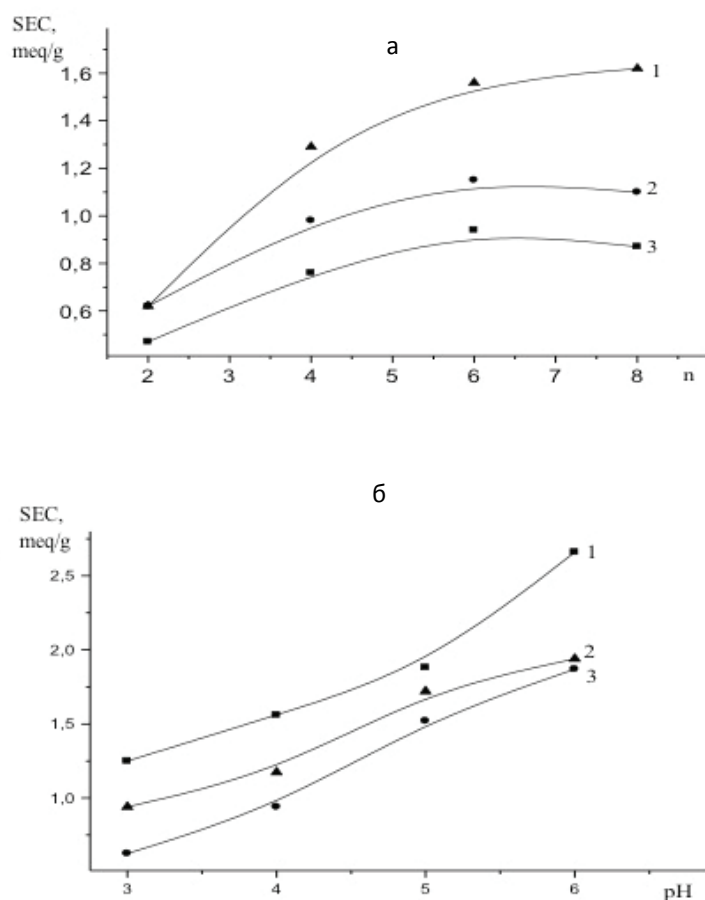


Figure 2 – The dependence of the sorbent static exchange capacity with nicotinamide groups at Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ ions on the pH of solution

These data show that polymer with nicotinamide groups has selectivity for cadmium ions.

An ion-exchange property of obtained polyampholytes was studied for cations of copper, zinc, nickel, cobalt, cadmium, and manganese at different values of medium pH and concentration of metal ions in static conditions. Exchange capacity of the polyelectrolyte by metal ions was determined by the difference in the concentrations of metal ions in the equilibrium solution before and after the trilonometric contact with the ion exchanger. For determination the equilibrium exchange capacity of the copolymers the 0.05 N solution of nitrate salts of metals in ammonium-

acetate buffer solution with the pH range from 4 to 7 was used. Ion content in the solution before and after sorption was determined by complex metric method with use of appropriate indicators. A significant impact on the adsorption capacity of the polymer has the location of the active group in the phenyl ring of the copolymer. The polyampholyte based on MABA para-isomer has a higher SEC than the ortho-isomer. This is quite understandable since the access to the COOH-group in the para-position is maximally facilitated. It was experimentally proved that they are responsible for formation of coordination relations with transition metal ions (Figure 3).



p-MABA (1); *m*-MABA (2); *o*-MABA (3); Me^{2+} - Cu^{2+} ; the concentration of copper ions (a); pH (б).

Figure 3 – The dependence of the MABA-2M5VP polyampholytes sorption capacity on the concentration of copper ions and the pH of the medium

When concentrations of the extracted substrate increase with the ion exchange the process of complexes formation results to compression of the macromolecule. In this case the sorption proceeds only on the surface of the macromolecular coil and the diffusion of the growing component in the inner layers of the copolymer due to steric factors becomes difficult.

Data about changes in SEC of copolymers of metacryloilaminobenzoic acids with 2-methyl-5-vinylpyridine on solution pH showed that at low pH the binding degree of metal ions is low (SOE Cu = 0.5-2 meq/g at pH 2 and 3) then with the pH increase the capacity rises sharply (to 2 - 2.6 meq/g) with following slowing down. The maximal extraction of metal ions from solution is achieved at pH 5-6. A further increase of pH results to the formation of hydroxide precipitations

and basic salts. Therefore research at pH 7 do not carried out.

Table 2 shows the SEC of MABA homopolymer and copolymer polyelectrolytes obtained in optimal sorption conditions.

MABA copolymers with 2-methyl-5-vinylpyridine have a higher sorption characteristics than homopolymers. Exchange capacity of copolymers higher than for of homopolymers in 1,1-3 times due to the additional complex formation of pyridine nitrogen of 2-methyl-5-vinylpyridine with metal ions. The high values of SEC of polyampholytes for metal ions is caused by side effects such as formation of insoluble coordination-bounded forms of metal ions with functional macromolecule groups during the extraction process, the accumulation of metal ions on the polymer surface.

Table 2 – Chelating properties of polyampholytes with transition metal ions (pH = 5, $C_{Me^+} = 0.08$ mol/ L)

Polyelectrolyte	SEC, meq/ g					
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
<i>n</i> - MABA-2M5VP	8,08	6,33	3,37	2,43	2,27	4,28
<i>m</i> - MABA-2M5VP	5,92	3,37	3,46	2,86	3,35	2,35
<i>o</i> - MABA-2M5VP	4,32	3,54	2,70	1,84	1,67	1,53
Poly- <i>n</i> - MABA	3,65	4,50	1,15	3,37	2,20	2,25

Copolymers have a high rate of ion exchange and high sorption ability with respect to Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ions, so can be used for extraction, concentration and selective isolation from solutions of transition metal ions. So, high macromolecule mobility creates less steric hindrance for metal ions sorption and complexing. The optimal conditions for the process is found out to have ligand : metal ion ratio = 1:6 and pH = 5-6.

SEC amount to 1,5 - 8,0 meq/g for these ions.

Conclusion

So, the new sorbent with nicotinamide groups, copolymers based on MABA with 2M5VP isomers was synthesized, also a new opportunity of their uses for heavy and transition metal ions sorption was investigated.

References

- 1 Ashirov A. Ion exchange purification of waste water, solutions and gases. (Rus).- L: Khimiya, 1993. – P. 291.
- 2 Senyavin M.M. Ion exchange in technology and analysis of inorganic substances. (Rus). – M.: Khimiya, 2000. – P. 202.
- 3 Bokris O.M. Chemistry of environment. (Rus).– M.: Khimiya, 1982. – P. 670.
- 4 Ergozhin E.E., Tausarova B.R. Soluble polyelectrolytes. – Alma-Ata: Gylym, 1991. – P.222.
- 5 Myasoedova G.B., Savvin S.B. Chelating sorbents (Rus).- M: Nauka, 1994. – P. 58-62.
- 6 Skurlatov Yu.I., Duka G.G., Miziti A. Introduction to the ecological chemistry (Rus). M.: Vysshaya shkola, 2004. – P. 400.
- 7 Umland F., Yansen A. Complex compounds in analytical chemistry. (Rus). – M.: Mir, 1995. – P. 256.

ӨОЖ 546 (075.8)

Н.Н. Нұрахметов, Б.К. Ахтазина *

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

*E - mail: Bulbul.galymbekovna@mail.ru

Шоғырландырып қарқынды оқыту технологиясына сай зертханалық жұмысты ұйымдастыру

Мақалада шоғырландырып қарқынды оқыту технологиясына сай зертханалық жұмысты ұйымдастыру қарастырылған. Сонымен қатар зертханалық жұмысты жүргізу студенттердің теорияшы, экспериментатор, талдаушы болып бөлінуі бойынша жүзеге асатыны баяндалады. Шоғырландырып қарқынды оқыту технологиясының ұтымдылығы студенттің зертханалық жұмыс кезінде өз бетінше жұмыс жасауды меңгеруі, қиналған сәттерде көмек алуы, жұп, топ болып жұмыс істеудің әдістерін еркін меңгеріп, сөйлесуге, сұхбаттасуға, сұрақ-жауапқа араласуға, пікірін жеткізіп сөйлеп не жазып, пікір таласқа қатынаса алуға мүмкіндік туатындығы қарастырылған.

Түйін сөздер: шоғырландырып қарқынды оқыту технологиясы, теорияшы, экспериментатор, талдаушы.

N.N. Nurakhmetov, B.K. Akhtazina

Organizing a lesson according to the concentrative intensive studies

The paper describes the possibility of organization of laboratory lessons by the concentrative intensive teaching technology. The laboratory lessons with the dividing students in three groups: theoretician, experimenter and analyst were described in details. As a result the analysis of the concentrative intensive teaching technology is shown for development independency in self- work, pair- and group-work of students and active participation on discussions.

Key words: concentrated intensive study, theorists, experimenters, analyzers.

Н.Н. Нурахметов, Б.К. Ахтазина

Проведение лабораторных работ соответственно технологии концентрированного интенсивного обучения

В статье рассмотрена возможность организации лабораторных работ по технологии концентрированного интенсивного обучения, а так же детально описывается ход проведения лабораторных занятий, где студенты разделяются на группы теоретиков, экспериментаторов и аналитиков. Как результат проделанной работы показан анализ значимости лабораторного занятия проведенного по технологии концентрированного интенсивного обучения для развития самостоятельности при индивидуальной, парной и групповой работе, активности в дискуссиях.

Ключевые слова: интенсивное концентрированное обучение, теоретик, экспериментатор, аналитик.

Кіріспе

Бүгінгі таңда білім берудің ұлттық жүйесі өте өзекті, қарқынды өзгерістердің биігінде тұр. Қазіргі кезде қоғамның талабы кез – келген саланың маманы дарынды, қабілетті және құзыретті болуы қажет. Сондықтан да қазіргі уақытта мамандық атаулының барлығы дерлік бейімділікті, ептілікті, ерекше ой қызметін ғана емес, үлкен жауапкершілікті, қызу белсенділікті талап етеді.

1960 жылдарда шетел зерттеушілері білім

беру саласына «педагогикалық технология» терминін енгізді. «Педагогикалық технология» дегеніміз – тәжірибеде жүзеге асырылатын белгілі-бір педагогикалық жүйенің жобасы, ал педагогикалық жағдайларға сай қолданылатын әдіс-тәсілдер оның құрамды бөлігі ғана.

Педагогикалық технология – оқыту үрдісін жобалау, ұйымдастыру формасымен анықталады.

Педагогикалық технологияның өзіндік ерекшеліктері – қойылған мақсатқа жету мүмкіндігіне кепілдік беретін оқыту үрдісін

құрастыру және оны жүзеге асыру. Оқытылатын пән мазмұны, педагог пен студенттің өзара байланыс іс-әрекеті, оқушының ішкі даму үрдісі негізінде анықталған нақты мақсат қана педагогикалық технология құрылымын түсіну кілті бола алады.

Әрбір жаңа технологияның принциптері – оқытуды ізгілендіру, өздігінен дамытын, дұрыс шешім қабылдай алатын, өзін-өзі жетілдіріп тәрбиелеуші тұлға қалыптастыру болып табылады [1].

Дәстүрлі оқу пәндерінде шоғырландырылған мақсат пен міндеттер қойылмайды, пәнді меңгеру басты міндет болып табылып, ғылыми міндеттерді жаттанды түрде меңгерту, көбінесе есте сақтау мен қайта жаңғырту деңгейінде ғана қалады. Мұғалімдердің жұмыс тәжірибелерін зерттеу когнитивті ауқымдағы білім беру мақсатының технологиясымен сәйкес, мұғалімнің зейіні мен меңгерілген материалды «Білімділігіне» және «Түсініктілігіне» шоғырланады, ал талдау – жинақтауға, оқушылардың әрекетін өздік бағалауына, мұғалім іс-әрекетіне аз деңгейде назар аударылатыны көрсетіледі.

Негізгі бөлім

Қазақстандық химия ғылымының докторы, профессор Н.Н.Нұрахметов ұсынған «Шоғырландырып қарқынды оқыту» технологиясы жалпы орта білім беретін мектептерінің толық және шағын жинақталған түрлерінде толықтай сынақтан өткендігі мәлім. Сонымен қоса оның ғылыми-әдістемелік негіздері қалыптасып, оқыту үдерісін іске асырудың мүмкіндіктері дидактикалық және диагностикалық тұрғыдан талданып, жаңа оқыту технологиясына тән сипаттары тұжырымдалып, көпшілікке жария етілді.

Бұл технологияны қазіргі жоғары оқу орнында кредиттік оқыту жүйесін ескере отырып қолдануға толықтай мүмкіндіктер бар. Біз оны әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеттің химия және химиялық технология факультетінің «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығында 1-курс студенттеріне педагогикалық практика барысында бейорганикалық химия пәні бойынша сабақ беру кезінде байқадық. «Шоғырландырып қарқынды оқыту» технологиясы бойынша бүкіл 4 буынды сабақтың оқу бағдарламасы жаңаша тұжырымдалып, әрбіріндегі орындалатын жұмыстар нақтыланып жоспарланды. Сілтеу буынында дәрістің жаңа оқу тақырыбының жалпы сұлбасын ұсынып, ең

мәнді тұстарына көңіл бөліп, бүкіл сабақты өзара белсенділік режимінде өткізуге міндетті болдық. Ол үшін күні бұрын студенттің алдын-ала біліміне сүйенген сауалдар, жаңа тақырыпты игеруге қажетті проблемалық сұрақтар т.т. әрі олардың жауаптарының қысқаша мазмұны дайындалды. Зертханалық жұмыс барысында студенттердің рөлге бөлініп жұмыс жасауы да оқыту технологиясына сай болып отырды.

Қазіргі білім беру жүйесінің өзекті мәселелерінің бірі – әр студенттің сабақ барысында жеке жұмыс жасауын дамытумен ұласады. Студенттердің жан – жақты дамуы әртүрлі деңгейдегі тапсырмалар берумен қатар жаңа тақырыпты өзінің ізденіп меңгеруі және аралық бақылау жұмыстарын орындағанда байқалады. Жоғары деңгейлі білімнің 1-курс студенттердің бойына сіңірілуі педагогтың айтуынан немесе үйретуінен ғана емес оның игерілетін тақырыпты тиімді ұйымдастыруымен әрмен қарай студенттің ішкі ынтасының тууы тікелей әсер етеді.

Қазіргі ұлттық университеттердің кредиттік оқыту жүйесінде зертханалық сабақтар ерекше орын алады, сондықтан оған бүкіл аудиториялық сабақтың 40-80% дейін үлесі тиеді. Онда теориялық сабақта іске асыруға келмейтін эксперименттер, тәжірибелер орындалып, практикалық дағдылар мен біліктерге қол жеткізуге болады. Зертханалық сабақтар көбіне студенттердің өздік жұмысы арқылы іске асады, өйткені олар зертханалық сабаққа күні бұрын дайындалып, экспериментті өз бетінше орындаудың техникасын игереді. Сабақ кезінде де химиялық үдерістерді байқау, бақылау, өлшеу, көз жекізу, ұғыну т.т. көбіне жеке, кейде жұп не топ болып іске асырылады. Сол сияқты арнайы жүйеленген зертханалық жұмыс дәптеріне эксперименттің нәтижесін жазып, қорытынды шығару да студенттің өз міндеті. Педагог зертханада студенттің орындайтын жұмысының барысын, эксперименттік техника ерекшеліктерінің сақталуын, жалпы тақырыпқа сай игерілетін ақтық нәтижесінің ғылыми шындыққа сай келуін тексереді. Әрбір эксперименттік жұмыстың теориялық біліммен, әсіресе, өмірдегі қолданылуымен тікелей байланысына ерекше мән беріледі, өйткені ол болашақ маманға қажетті білік пен дағдының, кәсіби құзіреттіліктің қалыптасуына жол ашады [2].

Қазақстандық «Шоғырландырып қарқынды оқыту» технологиясын жоғары оқу орынында қолданудың эксперименттік тәжірибесі әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің «Химия және химиялық технология»

факультетінің жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша №108 - топпен бірге «Көміртек диоксидінің салыстырмалы молекулалық массасын анықтау» тақырыбындағы сабақ барысында байқалды. Шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясына сай зертханалық жұмыс барысында студенттер үш-үштен бөлініп теоретик-экспериментатор – талдаушы болып бөлінуі арқылы жүзеге асады.

Студенттер шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясына сәйкес әрбір тақырып бойынша жасалынатын зертханалық жұмыстарға алдын-ала дайындалып келеді, яғни жасалынатын жұмыстың нақты мақсатын анықтайды, оған сәйкес химиялық теориялық мәліметтерді, химиялық заңдар мен ұғымдарды еске түсіріп қайталайды, жұмыстың орындалу ретін қысқаша жоспарлайды, қажет болған жағдайда қондырғының сызбанұсқасын сызады, есептеулер жүргізеді, тіпті жұмыс барысында жүзеге асуы мүмкін реакция теңдеулерін де алдын-ала болжап жазып қоюға болады және міндетті түрде жұмыс барысында талап етілетін техника қауіпсіздігі ережелерімен танысады [2].

Көміртек диоксидінің салыстырмалы молекулалық массасын анықтау барысында жұмыстың мақсатына орай қандай газ алынатынын, газ жинау үшін тиісті өлшеу жұмыстарын жүргізудің ретін теоретик баяндайды. Эксперимент жасаушы мен талдаушы қызметін атқарып тұрған студенттердің айтатын ой-пікірлері, қосымша ақпараттары болса толықтырып айтуларына да еркіндік беріледі.

Сабақ кезінде зертханалық жұмыс жоспар бойынша орындалады. Экспериментті толығымен жасап болғанша байқағандарын дәптер бетіне түсіреді, талдау жасайды. Жұмыстарды атқару практик студенттің қатысуымен іске асуы керек. Жұмыс жоспар бойынша ретімен орындалғаннан кейін теориялық және практикалық нәтижелер салыстырылады: теория бойынша алынған көміртек диоксидінің салыстырмалы молекулалық массасы 44-ке тең, ал біздің эксперимент жұмыстың нәтижесінде 46-ға тең болды. Іс жүзінде шыққан нәтиженің теориямен сәйкес келмеу себебін іздестіру қажет: яғни, эксперименттің қай бөлімінде кемшілік кетті газ жинауда ма, таразыда өлшеуде ме, температура мен қысымды өлшеуде ме және т.б. Осындай талдаулар, соңғы есептеулер, қорытынды жасау талдаушы

– студентпен бірге атқарылады.

Студенттер жұмыс барысында байқағандарын дәптерге түсіреді, оларға талдау жасайды, есептейді және соңында қысқаша қорытынды шығарады. Осылайша студенттердің зертханалық жұмыстарды орындау кезінде теорияшы, экспериментатор, талдаушы ретіндегі жеке қабілеттері дамиды. Келесі сабақтарда студенттердің міндеттері ретімен ауысып, кезектесіп отырады [3].

Шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясына сай әрбір зертханалық жұмысты орындау кезінде студенттердің топқа бөлінуді түрлендірулеріне және рөлдерін алмастыруға ерік беріледі. Педагог үнемі бір студенттің теорияны ғана талқылап, практикалық жұмыс пен қорытынды жасаудан қалыс қалмауын қадағалап отырғаны маңызды болмақ.

Орта мектеп қабырғасында зертханалық жұмыс жүргізудің көптеген кемшіліктері бар, атап айтсақ химия кабинетінің дұрыс жабдықталмауы, құрал-жабдықтардың жеткіліксіздігі, нашар ұйымдастырылуы. Осыдан барып жоғары оқу орнына түскен 1-курс студенттерінің зертханалық жұмыс жасауға білігінің, дағдысының төмен екендігі байқалып жатады. Шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясы негізінде зертханалық жұмыс жасауды ұйымдастыруда студенттердің білмеген жерін курстастарымен талқылауға, біріне – бірі сұрақ қоюға мүмкіндік туады. Жұмыстың мақсатын жете түсініп, эксперимент жасай отырып, жауапкершіліктері артады. Зертханалық жұмыста аталған технологияны қолданудың маңызы – әрбір студент жеке немесе қасындағы курстастарымен бірігіп зертханалық жұмысты орындаудың жоспарын алдын-ала жасай отырып, теорияның практикамен ұштасуы арқылы тиянақты жұмыс жасай алады.

«Шоғырландырып қарқынды оқыту» технологиясының ұтымдылығы студенттің зертханалық жұмыс кезінде өз бетінше жұмыс жасауды меңгеруі, қиналған сәттерде бірінен-бірі көмек алуы, жұп, топ болып жұмыс істеудің әдістерін еркін меңгеріп, сөйлесуге, сұхбаттасуға, сұрақ - жауапқа араласуға, пікірін жеткізе айтып не жазып, пікір – таласқа қатынаса алуға мүмкіндік туатындығы деуге болады. Әрбір жаңа ақпаратты, соған сай туындайтын сан түрлі проблемаларды шешуге машықтану қажетті ақпараттарды қарым-қатынастардың нәтижесінде өзіндік менеджмент, проблема шешу құзіреттіліктеріне жеткізсе,

олардың бәрі біріккенде, бүгінгі студентті ертеңгі құзырлы маманға айналдыратыны күмәнсіз [4].

Қорытынды

Конструктивтілік – білімді ізденушіге дайын күйінде бермеу деген түйінді идеядан тұратын педагогикалық философия деп аталады [5].

Ж.Ж.Пиаже пікірі бойынша ізденушінің білімді өзінің ізденуі арқылы арқылы қабылдауы танымдық қабілеті мен ішкі ерікті ынтасының дамуы нәтижесінде іске асады. Шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясы зертханалық жұмыс барысында студенттердің өздерінің ізденуіне, талқылуына, жоспарлауына негізделген. «Шоғырландырып – қарқынды оқыту» технологиясы әлемдік көзқарасты қалыптастыруда тиімді оқыту технологиясы болып табылады, себебі: зертханалық жұмыс барысында студенттердің сыни тұрғыдан ойлау және шығармашылық қабілеттерінің артуына көмегін тигізеді. Проблеманы студенттердің өз бетінше шешуінен алған білімнің нәтижесін қолдануына сенімділіктері артады. Кредиттік оқыту жүйесінің талаптарын сақтай отырып еңбектенген студенттердің бойында:

- студенттердің пәнге деген қызығушылықтары, белсенділігі артады;
- топпен пікір таластыра отырып ізденушіліктері дамиды;

Орынды және дұрыс қолданылған оқыту технологиясы әрбір сабақтың қызықты да нәтижелі өтуіне кепілдік береді. Қазір кез-келген елдің экономикалық қуаты мен халқының өмір

сүру деңгейінің жоғарылығы, сол елдің даму деңгейімен анықталмақ. Жалпы қоғам дамуы мен жаңа технологияны енгізу сапалығы осы елдегі білім беру ісінің дұрыс жолға қойылғандығы мен осы саланы ақпараттандыруға әкеліп тіреледі. Ендеше қазіргі заманғы білім берудің жаңа технологиясын меңгеріп сапалы білім беруде үлкен жетістіктерге жетуге болады.

Шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясының тиімділігі:

1. Студенттің білім алуды психологиялық ерекшеліктерімен байланыстыра игеруге мүмкіндік береді.

2. Өткен материалды – бір күн ішінде бірнеше қайтара қолдану арқылы түсіну, қайтадан оқу қабілеттері артады

3. Әрбір дәріс – зертханалық жұмыстардың өзара байланыстарын бірге қадағалауға машықтанады.

4. Өздері жұптық – топтық жұмыстар жасау негізінде – әдіс-тәсілдік ерекшеліктер деңгейі артады.

5. Әрбір жаңа тақырып мазмұны пән үшін белгілі бір уақытты – шомуға жұмсалады.

Сонымен қатар, зертханалық сабақ барысында студенттерге тек қажетті білім, білік және дағдылар жүйесін меңгеруге жәрдемдесіп қана қоймай, шығармашылық қуаты мен оқу еңбегіне қызығу ұмтылысын дамытады. Шоғырландырып – қарқынды оқыту технологиясын тиімді пайдалану үшін мұғалімнің жоғары талабы мен студенттердің дайындығы жоғары деңгейде болу керек. Білім сапасының нәтижесі оқытудың дәстүрлі репродуктивті және түсіндірмелі әдісіне қарағанда жоғары көрсеткіштерге ие болатыны анық.

Әдебиеттер

- 1 Нұрахметов Н.Н. Студенттің өздік жұмысының ғылыми-әдістемелік негіздері және оны ұйымдастыру формалары // ҚазҰУ Хабаршысы. – 2007. – № 5. – Б. 182 – 184.
- 2 Нұрахметов Н.Н., Ниязбаева А.И. Кредиттік оқыту жүйесіне сай бейорганикалық химия пәнін меңгеруде 1-курс студенттерінің танымдық қабілеттерін дамыту // ҚазҰУ Хабаршысы. – 2007. – №5 (49). – Б. 211– 213.
- 3 Нұрахметов Н.Н. Шоғырландырып - қарқынды оқыту технологиясын химияны оқытуда қолдану мүмкіндіктері // ҚазҰУ Хабаршысы. – 2008. – №3 (51). – 195-197 бб.
- 4 Ковжасарова М.Р., Нурахметов Н.Н., Аульбекова Г.Д. Технологизация учебного процесса. Казахстанский опыт. – Алматы, 2005. – 224 б.
- 5 Селевко Г.К. Педагогические технологии на основе активации и идентификации деятельности учащегося. – М., 1998. – 224 с.

References

- 1 Nurakhmetov N.N. Scientific - methodological base and forms of organization of student's individual work [Studenttin ozdik zhumysynyn gylymi – adistemelik negizderi zhane ony uiymdastyru formalary]. Vestnik KazNU, ser.khim. – Bulletin KazNU, ser.chem., 2007, 5. P. 182 - 184.

- 2 Nurakhmetov N.N. Developing cognitive abilities of first-year student's in mastering bioorganic chemistry corresponding in the system of credit instruction [*Kreditik okytu zhuiesine sai beiorganikalyk himia panin mengerude 1- kurs studentterinin tanyndyk kabileterin damytu*]. *Vestnik KazNU, ser.khim. – Bulletin KazNU, ser.chem.*, 2007, 5 (49). P. 211 - 213.
- 3 Nurakhmetov N.N. Using possibility of teaching chemistry in concentrate and intensive training [*Shogyrlandyryp – karkyndy okytu tehnologyasyn hinianu koldanu mumkindikteri*]. *Vestnik Vestnik KazNU, ser.khim. – Bulletin KazNU, ser.chem.*, 2008, 3. P. 195 - 197.
- 4 Kovzhassarova M. R, Nurakhmetov N.N, Aulbekova G.D. Technologization of educational process. Kazakh experience [*Tehnologizasya uchebnogo prosessa. Kazhstanski opyt*]. Almaty: 2005. 224 p.
- 5 Celevko. G.K. Pedadodical technology on the base of activation and identification of students activity [*Pedagogicheskie tehnologii na osnove aktivasii i identifikasi deatelnosti uchahegosa*]. Moscow: 1998. 224 p.

ЮБИЛЕИ



**Доктору химических наук, профессору
ОМАРОВОЙ
КАИНЖАМАЛ ИСКАНОВНЕ – 70 лет**

15 января 2014 г. исполнилось 70 лет доктору химических наук, профессору кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов Казахского национального университета имени аль-Фараби Омаровой Каинжамал Искановне.

Омарова К.И. окончила химический факультет Казахского государственного университета имени С.М.Кирова в 1968 году, одновременно с 1966 по 1968 год работала лаборантом кафедры физической химии.

После окончания университета Каинжамал Искановна была направлена на кафедру коллоидной химии Ленинградского государственного университета, где в течение года была стажером-исследователем. Затем поступила в аспирантуру кафедры коллоидной химии ЛГУ и в 1973 году защитила кандидатскую диссертацию на тему «Исследование зависимости суспензионного эффекта ионообменных смол от их состава и температуры». В этот период она прошла научную школу выдающихся ученых коллоидников ЛГУ - специалистов в области электроповерхностных свойств и устойчивости дисперсных систем Григорова О.Н., Фридрихсберга Д.А., Чернобережского Ю. М., Сидоровой М.П. и др. Посещала лекции и семинары известного в мировой науке ученого академика Русанова А.Н.

С 1973 года Каинжамал Искановна работает в Казахском национальном университете им.аль-Фараби сначала старшим преподавателем, затем доцентом, профессором вновь организованной тогда кафедры коллоидной химии. В этот период она читала общие курсы – «Коллоидная химия» для студентов химического факультета всех специальностей; «Физическая и коллоидная химия» для студентов биологического факультета специальностей: биология, биотехнология, медико-биологическое дело; специальные курсы – «Деэмульгирование нефти» (на казахском и русском языках) для студентов специальности «Нефтехимия», «Электрохимия и устойчивость дисперсных систем» для магистрантов и докторантов PhD специальности «Химия» (на казахском и русском языках), «Концентрленген дисперстік жүйелердің түзілуі және тұрақтылығы» для студентов 4 курса «Химическая технология органических веществ».

Ею разработан курс «Современные проблемы физико-химии полимеров и поверхностных явлений» для магистрантов специальности «Химическая технология органических веществ».

В 2009 году профессор Омарова К.И. изучала организацию кредитной технологии обучения в Университете Аризоны (США, г. Тусон).

Научная работа Каинжамал Искановны связана с регулированием свойств поверхности твердых тел синтетическими полиэлектролитами и поликомплексами ПАВ. Полученные ею результаты дают возможность обоснованного выбора полиэлектролитов и поликомплексов на основе синтетических полиэлектролитов и низкомолекулярных поверхностно-активных веществ для оптимизации

конкретных практических процессов (стабилизации или разрушения взвешенных дисперсий, флотационного извлечения ценных минералов, повышения электрохимической активности мембран и т.д.).

Предложен механизм адсорбционного взаимодействия твердых поверхностей и синтетических полиэлектролитов как реакции поверхностного комплексообразования по модели ионных пар Дэвиса, Джеймса и Лекки. Обоснован метод двойной экстраполяции для расчета электрического потенциала (электрической свободной энергии полииона), собственной константы диссоциации и степени диссоциации полиэлектролита, вклада электрического потенциала макромолекул в диффузную и плотную часть двойного электрического слоя твердых поверхностей при адсорбции полиэлектролитов. В 2005 году Омарова К.И. защитила докторскую диссертацию на тему «Адсорбционное модифицирование поверхности твердых тел полиэлектролитами и поликомплексами»

В настоящее время исследования профессора Омаровой К.И. посвящены использованию композиционных систем на основе низко- и высокомолекулярных ПАВ для процессов пропитки гидрофобных систем с целью снижения возгораемости пожароопасных продуктов, вытеснения неполярных жидкостей из пористых систем и деэмульгирования нефтяных эмульсий. Она является научным руководителем 2 научных проектов по разработке композиционных систем различных составов и исследованию горения слоевых систем с целью синтеза градиентных и композиционных материалов.

Результаты научных исследований Каинжамал Искановны представлены на республиканских и международных конференциях (Россия, Болгария, Югославия, Швеция, Финляндия, США, Япония, Италия и т.д.), ею опубликовано порядка 200 научных работ в республиканских и международных изданиях, в том числе 12 методических разработок, 3 учебных пособия на казахском и русском языках. Ссылки на ее работы приведены в книге Д.А. Фридрихсберга «Коллоидная химия», монографиях академика Е.А. Бектурова, статьях известного Венгерского ученого-коллоидника Барани А. (г.Сегед).

В период своей работы в университете Омарова К.И. была ответственным секретарем сборника научных статей по химии, ведущим методистом методического отдела КазНУ по экспертизе учебных планов различных факультетов, председателем методбюро химического факультета, принимала участие в разработке ГОСО и учебных планов по 10 специальностям химического факультета, членом Ученого совета по защите кандидатских и докторских диссертаций. Каинжамал Искановна внесла достойный вклад в образование и науку Республики Казахстан.

Научно-педагогическая деятельность профессора Омаровой К.И. отмечена множеством благодарностей КазГУ, Почетной грамотой Министерства образования, культуры и здравоохранения Республики Казахстан (1998), грантом «Лучший преподаватель вуза» Министерства образования и науки Республики Казахстан (2007 г.), Почетным знаком «75-летие Казахского национального университета им. аль-Фараби» (2009 г.).

Содержание

<i>Хабиев А.Т., Геблер К., Ланг Г., Селенова Б.С.</i>	
Изучение кинетики палладиевых катализаторов с 2-метоксифенил-диферроценил- и фенил-диферроценил-фосфиновыми лигандами в реакции Судзуки-Мияра	3
<i>Тоқтарбек М., Бурашева Г.Ш., Есқалиева Б.Қ.</i>	
Тмин өсімдігінің қара, зерашан және үнді түрлерінен биологиялық белсенді заттар алу тәсілі	9
<i>Байкенов М.И., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Ма Фэн Юнь</i>	
Сравнительный анализ гидрогенизации каменноугольной смолы	14
<i>Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Елиғбаева Г.Ж.</i>	
Получение медьфосфорных покрытий и исследование их микротвердости	21
<i>Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Верещагин Н.А.</i>	
Влияние дисперсности оксидов V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 на реологические показатели шихты V-Ti-Zr-катализаторов и их каталитические свойства в реакции окисления β -пиколина	27
<i>Оспанова Ж.Б., Адильбекова А.О., Мусабеков К.Б., Тулегенова Г.У.</i>	
Бактерицидные композиции на основе полигексаметиленгуанидин гидрохлорида	33
<i>Сабырбаев Е.Р., Мусабеков К.Б., Тусупбаев Н.К.</i>	
Поверхностные и флотационные свойства модифицирующей добавки бутилтриэтилентетрамина	40
<i>Халиева А.В., Жумабаева А.Н., Тюсюпова Б.Б., Нургужина А.А., Қайрбекова Ж., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б.</i>	
Қауын езбесінің желатин сірнелерінің беріктігіне әсері	49
<i>Қамұнұр Қ., Милихат Б., Байсейтов Д.А., Кудьярова Н.Б., Исағалиев А.Д., Абдулкаримова Р.Г.</i>	
ҚР-ның Индер орнының борат кені негізіндегі композициялық материалдардың жану режиміндегі синтезі	55
<i>Синяев В.А., Левченко Л.В., Тоқсеитова Г.А., Сахипов Е.Н., Батырбаева А.А., Тоқтабаева Ә.Қ.</i>	
Кальций-магний аморфты фосфатының ауадағы дегидратациясы	60
<i>Киргизбаева А.А., Шарипов К.О., Жакыпбекова С.С., Батырбаева А.А., Токтабаева А.К.</i>	
Техногенное загрязнение земель Семипалатинского испытательного ядерного полигона тяжелыми металлами	69
<i>Куанышева Г.С., Балгышева Б.Д., Асипов А.Б., Уракаев Ф.Х.</i>	
Термо- и механохимическое модифицирование глауконитов и их сорбционные свойства	74
<i>Красненко Т.И., Сирина Т.П., Викторов В.В., Ротермель М.В., Соловьев Г.В.</i>	
Разработка физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций	81
<i>Ergozhin E.E., Tausarova B.R., Ashkeeva R.K., Tugelbaeva L.M.</i>	
Complexing sorbents for wastewater purification	94
<i>Нұрахметов Н.Н., Ахмазина Б.К.</i>	
Шоғырландырып қарқынды оқыту технологиясына сай зертханалық жұмысты ұйымдастыру	100

Юбилей

Доктору химических наук, профессору Омаровой Каинжамал Искановне - 70 лет	105
---	-----

Contents

<i>Khabyev A.T., Gebler Ch., Lang H., Selenova B.S.</i> Investigation of the kinetic of palladium catalysts with 2-methoxy-phenyl-diphenocenyl- and methoxy-phenyl-diphenocenyl-phosphin ligands in Suzuki-Miyara reaction	3
<i>Toqtarbek M., Burasheva G.Sh., Yeskaliyeva B.K.</i> Preparation method of biologically active substances from plants of <i>Bunium seravschanicum</i> , Carum black and Indian cumin	9
<i>Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S., Tussiphan A., Feng-Ma</i> Comparative analysis of coal tar hydrogenation	14
<i>Nauryzova S.Z., Satayev M.S., Koshkarbayeva Sh.T., Yeligbayeva G.Zh.</i> Getting copper-phosphoric films and study of their microhardness	21
<i>Sembaev D.Ch., Ivanovskaya F.A., Vereshchagin N.A.</i> The effect of dispersed oxides V_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 on rheology characteristic of V-Ti-Zr-catalysts and their catalytic properties in the oxidation of - β picoline	27
<i>Ospanova Zh. B., Adilbekova A.O., Musabekov K.B., Tulegenova G.U.</i> Bactericidal compositions based on polyhexamethylene guanidine hydrochloride	33
<i>Sabyrbayev E.R., Musabekov K.B., Tussupbayev N.K.</i> Surface and flotation properties of the modifying additive butyltriethyltetramine	40
<i>Haliyeva A.V., Zhumabayeva A.N., Tussupova B.B., Nurguzhina A.A., Kairbekova Zh., Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B.</i> Influence of melon pulp on gelatin jells strength	49
<i>Kamunur K., Milihat B., Baiseitov D.A., Kudyarova N.B., Isagaliev A.D., Abdulkarimova R.G.</i> The synthesis of composite materials based on borate ore of Inder deposit of RK in the combustion mode	55
<i>Sinyayev V.A., Levchenko L.V., Toxseitova G.A., Saxipov E.N., Batyrbayeva A.A., Toktabayeva A.K.</i> Dehydration by air-amorphous phosphate of calcium-magnesium	60
<i>Kirgizbayeva A.A., Sharipov K.O., Zhakypbekova S.S., Batyrbayeva A.A., Toktabayeva A.K.</i> Technical pollution of soils of Semipalatinsk nuclear test site by heavy metals	69
<i>Kuanysheva G.S., Balgysheva B. D., Asilov A.B., Urakaev F.H.</i> Modified glauconitic of Republic of Kazakhstan and its sorption property	74
<i>Krasnenko T.I., Sirina T.P., Viktorov V.V., Rotermel M.V., Solovyov G.V.</i> Development of physico-chemical and technological foundations of rational use of vanadium-nickel-iron-calcium containing power plants wastes	81
<i>Ergozhin E.E., Tausarova B.R., Ashkeeva R.K., Tugelbaeva L.M.</i> Complexing sorbents for wastewater purification	94
<i>Nurakhmetov N.N., Akhtazina B.K.</i> Organizing a lesson according to the concentrative intensive studies	100
Доктору химических наук, профессору Омаровой Каинжамал Искановне - 70 лет	105

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Редакционная коллегия просит авторов при подготовке статей для опубликования в журнале «Вестник КазНУ» (серия химическая) руководствоваться следующими правилами.

Условия размещения публикаций в журнале

Для публикации в журнале «Вестник КазНУ» принимаются статьи на казахском, русском и английском языках, содержащие ранее не опубликованные проблемные, обзорные, дискуссионные статьи в области химических наук, где освещаются результаты фундаментальных и прикладных исследований. А также публикуются рецензии, хроники научной жизни и мн. др.

К оформлению статей предъявляются следующие требования

Объем статьи, включая список литературы, таблицы и рисунки с подрисуночными надписями, аннотации, не должен превышать 10 страниц печатного текста. Минимальный объем статьи — 6 страниц. В редакцию необходимо представить электронную версию статьи в полном соответствии с распечаткой. Имя файла должно начинаться фамилией первого автора на латинице (например, Ivanov.doc(rtf)); Страницы статьи должны быть пронумерованы. Указывается код по УДК.

Аннотация дается в начале текста на том языке, на котором цитируется статья (100-250 слов).

Аннотация является кратким изложением содержания научного произведения, дающая обобщенное представление о его теме и структуре. Аннотация не требуется при публикации рецензий, отчетов о конференциях и подобных информационных материалов.

Ключевые слова должны обеспечить наиболее полное раскрытие содержания статьи. Для каждого конкретного материала задайте 5-6 ключевых слов (keywords) в порядке их значимости, т.е. самое важное ключевое слово статьи должно быть первым в списке.

Авторы, информация об авторах, название статьи, аннотация и ключевые слова указываются на русском на казахском и английском языках.

Структура статьи: Статья должна быть разбита на разделы: Введение, Эксперимент, Результаты и Обсуждение, Заключение, Список литературы.

Текст должен быть набран в программе Word любой версии, представляется на CD или другом носителе либо отправляется по электронной почте. Шрифт текста — Times New Roman, формат бумаги А4 (210*297 мм), размер кегля — 12 пт. Межстрочный интервал — одинарный. Выравнивание по ширине. Абзацный отступ — 0,8 см. Поля верхнее — 2, нижнее — 2, левое — 2, правое — 2. Гарнитура нормальная.

В таблицах, рисунках, формулах не должно быть разночтений в обозначении символов, знаков. Рисунки должны быть четкими, чистыми. На рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки (рисунок 1, таблица 2).

НАПРИМЕР:

Таблица 2 – Эффективность растворения АСПО за 1 час при температуре 25°C

Растворители	Эффективность, %
Н-гептан	77,60
Н-гептан:о-ксилол	80,0

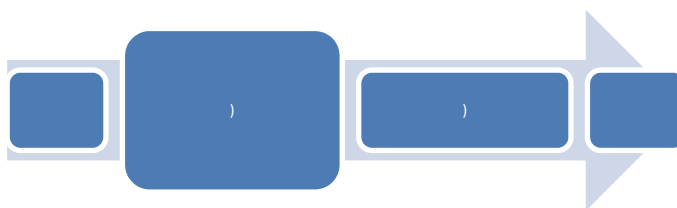


Рисунок 1 – Название рисунка

В тесте число формул должно быть минимальным. Формулы должны быть набраны в соответствующем редакторе (для математических и химических формул). Таблицы должны быть озаглавлены, не допускается наличия в них пустых граф. Условные сокращения и символы следует пояснять в примечании.

Иллюстративные материалы представляются в форматах: для фото, рисунков – tiff или jpeg (300 dpi для черно-белых и цветных); графики, диаграммы, схемы и т.п. – xls, cdr. На обороте рисунка или под ним указывается фамилия автора, название статьи и номер рисунка. Иллюстрации могут размещаться по тексту, но обязательно прилагаются в виде отдельных файлов, который впоследствии будет использоваться при верстке). Подрисовочные подписи даются отдельным списком, в конце статьи.

В конце статьи рукопись подписывается всеми авторами.

Список литературы должен состоять не более чем из 20 наименований и оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления». Ссылки на источники в тексте статьи даются только в квадратных скобках (без цитирования [12], при цитировании или пересказе авторского текста [12, с. 29]). Нумерация ссылок в статье производится по порядковому номеру источника в приставном списке литературы. Архивные материалы в список не включаются, ссылки на них помещаются в тексте в круглых скобках. При использовании в статье источников из электронных ресурсов или удаленного доступа (Интернета) в списке литературы приводится библиографическая запись источника и ссылка на сетевой ресурс с полным сетевым адресом в Интернете. Желательно указывать дату обращения к ресурсу.

НАПРИМЕР (библиографические сведения условны):

Для книг: Фамилии и инициалы авторов. Заглавие. — Сведения о повторности издания. — Место издания: Издательство, Год издания. — Количество страниц.

Например: Ильин В.А., Позняк Э.Г. Линейная алгебра. — 3-е изд. — М.: Наука, 1984. — 294 с.

Для статей из журналов: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания. (Серия). — Год издания. — Том. — Номер. — Страницы.

Например:

Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 5-6. — С. 114–120.

Для материалов конференций, сборников трудов и т.д.: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания: Вид издания. — Место, год издания. — Том. — Номер. — Страницы.

Например:

Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Ченчик Д.И., Нажипкызы М., Мансуров З.А. Синтез углеродных наноструктур в пламени при низком давлении // VI Международный симпозиум: Физика и химия углеродных материалов/ Наноинженерия. — Алматы, 2010. — С. 135-138.

Список литературы предоставляется на том языке, на котором цитируется статья и в общепринятой английской транслитерации (латиницей). То есть список литературы на языке оригинала сопровождается списком литературы (references) в английской транслитерации.

1 Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgy of rare metals [*Metallurgiya redkih metallov*]. Moscow: Metallurgy, 1991, 373 p.

1 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.M., Maloletnev A.C., Shpir tM.Ya. Electronic structure and catalytic properties of sulfides of molybdenum in process of a hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskie svoystva sulfidov molibdena v protsessakh gidrogenizatsii yglya]. *Khimia tverdogo topliva – Solid fuel chemistry*, 2008, no.7. P. 27-32.

2.1. ТИПИЧНЫЕ СООТВЕТСТВИЯ ЗНАКОВ В ТРАНСЛИТЕ

Рус. алфавит	Транслит	Рус. алфавит	Транслит	Рус. алфавит	Транслит
а	a	к	k	ч	ch
б	b	л	l	ш	sh
в	v	м	m	щ	shch
г	g	н	n	ъ	' или опускается
д	d	о	o	ы	y
е	e	п	p	ь	' или опускается
ё	e	р	r	э	e
ж	zh	с	s	ю	yu
з	z	т	t	я	ya
и	i	у	u		
й	y, i	ф	f		
	ий - iy	х	kh		
	ый - uy	ц	ts		

Резюме на русском и английском языках (если статья написана на казахском) должно состоять из Ф.И.О. автора, название статьи и должен являться кратким изложением, состоящим из основных результатов исследования, которое должно отвечать требованиям информативности, содержательности и качества перевода (5–6 строк). Перевод **ключевых слов** (түйін сөздер – keywords) просим повторить после каждого резюме.

Сведения об авторах

К рукописи прилагаются:

- 1) справка о каждом из авторов статьи с указанием фамилии, имени, отчества; ученой степени; ученого звания; основного места работы; должности; домашнего, служебного или мобильного телефонов; электронного и почтового адресов (для связи с редакцией);
- 2) для магистрантов, аспирантов и соискателей — выписка из протокола заседания кафедры, заверенная в деканате и руководителем темы;
- 3) информация о том, кому из соавторов следует адресовать вопросы ответ.редактора и/или направлять корректуру.

- **Все статьи**, поступившие в редакцию, рецензируются. При необходимости статья может быть возвращена автору на доработку. Датой поступления статьи считается дата получения редакцией ее окончательного варианта. Редакция оставляет за собой право внесения в текст редакторских изменений, не искажающих смысла статьи.
- Статьи публикуются по мере поступления.

Схематический пример оформления статьи

- УДК.
- По центру приводятся:
 - Фамилии и инициалы авторов (напр.: И.В. Иванов, С.П. Крылов)
 - Полное название учреждения, которое представляет автор (с указанием страны и города). Если авторы из разных учреждений, то соответствие между автором и учреждением устанавливается надстрочными индексами, например:
И.В. Иванов¹, С.П. Крылов²
¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
²Институт проблем горения, Казахстан, г. Алматы
 - Электронный адрес одного из авторов.
 - Название статьи (полужирное написание)
- Аннотация.
- Ключевые слова.
- Тест статьи.
- Литература.
- В конце статьи приводится перевод на двух остальных языках (по очереди): Ф.И.О. авторов, названия статьи, резюме и ключевые слова (размер шрифта на 2 кегеля меньше, чем основной).
- На отдельных страницах приводятся иллюстрации (рисунки, диаграммы, таблицы и др.) с надписями.
- Сведения об авторах.