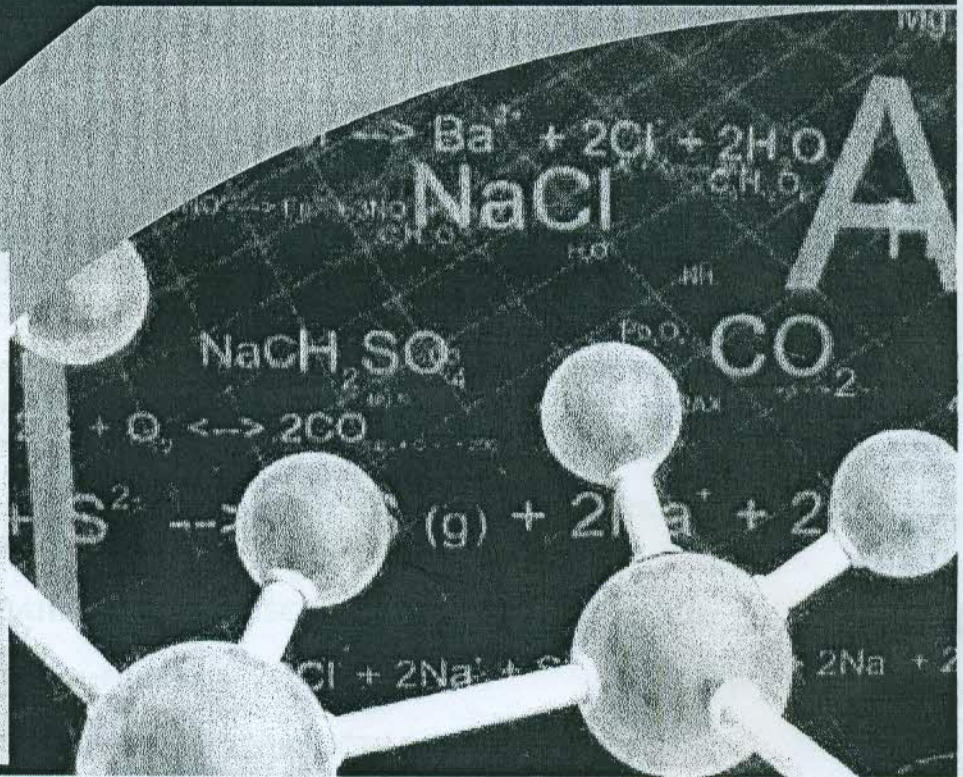


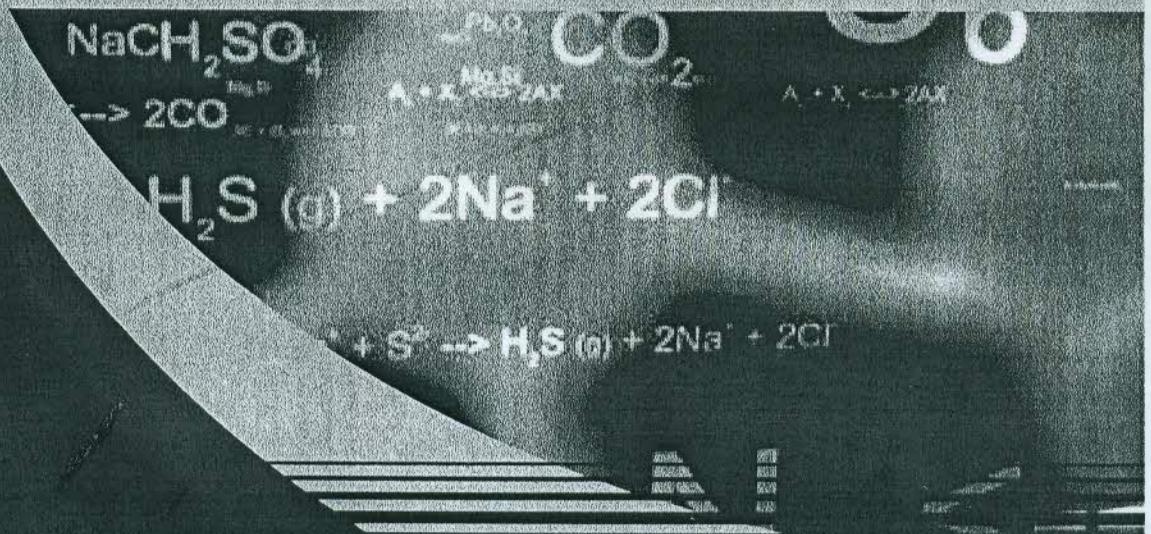


КАЗАХСТАНСКО-АМЕРИКАНСКИЙ СВОБОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ



## VIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ БЕРЕМЖАНОВСКИЙ СЪЕЗД ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Сборник докладов международного съезда*  
**ЧАСТЬ I**



**НОВЫЕ КАРБОНИЗИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ БОРА ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ**

Бейсембаева Л.К., Пономаренко О.И., Танашева М.Р.

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

Казахстан, в условиях строящегося суверенного государства, остро нуждается в создании собственной индустрии производства борных соединений. Это, в первую очередь, связано с тем, что бор является стратегическим продуктом, так как широко используется в ядерной технологии как поглотитель нейтронов

Казахстан в настоящее время обладает достаточно мощными минерально-сырьевыми запасами борных Индерских руд. Это обеспечивает благоприятные предпосылки для укрепления экономического суверенитета страны. Однако борное сырье Индерского месторождения отличается низким содержанием бора и сложным, практически не изученным, минералогическим составом, что делает мало эффективным применение ранее разработанных, уже известных технологий применительно к отечественному сырью.

Утилизация маточных растворов в бромагниевого удобрения является нерентабельной. В результате не рационального использования технологии переработки природного сырья на борсодержащие продукты, возле заводов перерабатывающих бор накопились огромные количества отходов. К таким, практически не утилизируемым отходам, относятся маточные растворы Алгинского химкомбината, которые накопились на открытой площадке и образуют, так называемое "мертвое озеро". Содержание бора в нем намного превышает ПДК по бору и представляет собой экологическую опасность для окружающей среды.

Наиболее перспективным способом производства борной кислоты может быть экстракционный метод извлечения борной кислоты из различных твердых видов борсодержащего сырья с использованием органических растворителей, а также из природных и промышленных рассолов, а также из сточных вод.

Экстракционно-сорбционные методы относятся к одним из наиболее эффектив-

ных методов извлечения неорганических веществ. При реализации этих методов существенное значение приобретает проблема поиска и изучения свойств новых эффективно действующих экстрагентов и сорбентов.

Однако до настоящего времени нет общепринятого теоретического подхода к выбору экстрагентов и сорбентов для извлечения борной кислоты из водных растворов.

В настоящей работе ставилась цель показать возможность извлечения бора из сложных по химическому составу твердых борсодержащих продуктов, основываясь на использовании данных по растворимости в системах  $H_3BO_3$  - экстрагент - разбавитель и  $H_3BO_3$  - вода - экстрагент ( $S_1$ ) - экстрагент ( $S_2$ ). /1-3/

А также, в отличие от ранее известных работ, привлечь в качестве экстрагентов для извлечения  $H_3BO_3$ , легкоплавкие органические реагенты (ЛПЭ) в различных разбавителях.

Легкоплавкие твердые экстрагенты: ТВЭКС, ВКК, парафин являются в настоящее время наиболее часто используемыми и перспективными экстрагентами для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов, соединений урана и ряда органических веществ (фенолы, краски, альдегиды и другие). Они представляют практический интерес в плане уменьшения растворимости экстрагента в водной фазе без снижения его экстракционных характеристик.

Для извлечения бора из борсодержащих растворов ТВЭКС и смеси ТВЭКС с индивидуальными жидкими экстрагентами используются впервые. Кроме того, для осуществления поставленных в работе задач, ТВЭКСы привлекательны тем, что обладают устойчивостью к минерализованным растворам и проявляют селективность по отношению к бору.

К легкоплавким твердым экстрагентам (ТВЭКС) относятся синтетические

жирные кислоты с числом атомов углерода  $n_C > 15$ :  $C_{17}-C_{20}$ ;  $C_{21}-C_{24}$  (ГОСТ 38-7-25-73). Будучи типично катионно-обменным экстрагентом, синтетические жирные кислоты применяются для экстракции катионов металлов, а для извлечения анионов, в частности, анионов борной кислоты, они ранее не использовались.

В качестве легкоплавких твердых экстрагентов в условиях твердофазной экстракции могут быть применены индивидуальные технические фракции жирных кислот – каприловая и стеариновые (ВКК) кислоты квалификации «х.ч.». Как правило, для ТВЭКСов и ВКК в качестве инерт-

ного разбавителя используется парафин с числом атомов углерода  $n_C > 15$ .

Отметим, что как ТВЭКСы, так и ВКК, как индивидуальные, так и в присутствии разбавителей (парафин), ранее для извлечения анионов борной кислоты не использовались (4-6).

Предложенные нами ТВЭКСы и ВКК для извлечения борат-ионов из водных растворов отличаются простотой приготовления, высокой скоростью установления равновесия и легкой регенерируемостью.

Физико-химические характеристики некоторых использованных в работе экстрагентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики использованных экстрагентов

Экстрагент	Формула	Mr	T <sub>кип.</sub>	T <sub>пл.</sub>	N <sub>D</sub> , нм	d г/см <sup>3</sup>
ТВЭКС ТБФ	$(C_4H_9O)_3PO_4$	-	-	-	-	0,9727
Парафин	-	-	-	50	-	0,7900
Высшие карбоновые кислоты	$C_{17} - C_{20}$	284-286	45-51	-	-	0,890
ДМФА (диметил формамид)	$HCON(CH_3)_2$	73,04	153,0	-61,0	1,4294	0,9480
ДМСО (диметил Сульфоксид)	$(CH_3)_2SO$	78,13	189	18,45	1,4770	1,1014
Маннит	$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$	182,18	295	168	1,3330	1,489

Для проведения процесса твердофазной экстракции в качестве объекта исследования служила минерализованная борсодержащая вода, основные характеристики которой приведены в таблице 2.

Наряду с исследованием природно-питьевой воды, содержащий бор, были изучены также водные вытяжки руд Индеровского месторождения.

Разложение руды проводилось в колбе с обратным холодильником при температуре 95-100<sup>0</sup>С. Навеска (5-5,5 г) перемешивалась с рассчитанным количеством серной кислоты. Подсушенный клинкер выщелачивали горячей водой при 95-98<sup>0</sup>С и анализировали на содержание основных компонентов. Состав полученной водной

вытяжки представлен в таблице 3.

Предварительно была изучена зависимость степени разложения руды от нормы и концентрации серной кислоты, температуры и времени перемешивания. Установлены оптимальные условия получения клинкера: норма кислоты – 110% от стехиометрического количества, концентрация – 50%, температура 25-50<sup>0</sup>С, время перемешивания – один час, соотношение Т:Ж = 1:0,8-1,5. Затем навеску высушенного и растертого клинкера помещали в делительную воронку, туда же добавляли определенный объем растворителя. Содержимое тщательно перемешивали при комнатной температуре.

Таблица 2. Анализ природно-питьевой воды на содержание основных компонентов, мг/дм<sup>3</sup>

№ пробы	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	75,00	30,20	0,014	0,004	63,9	30,8	0,48	249,0	630,2	1,43
II	74,35	29,89	0,013	0,003	62,8	29,8	0,47	248,30	633,9	2,35

III	74,14	31,61	0,011	0,004	64,0	31,0	0,50	250,20	634,4	2,30
IV	74,00	30,90	0,009	0,004	63,9	31,3	0,52	247,90	628,7	2,34

Таблица 3. Состав водной вытяжки, масс. д., %

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
8,90	1,24	5,87	0,73
8,0	1,50	4,97	1,20

Предварительно было показано, что время установления равновесия в изучаемых системах жидкость – борсодержащая твердая фаза (клинкер) не превышает 10-20 минут. После установления равновесия жидкую фазу отделяли на центрифуге и анализировали на содержание основных компонентов.

Данные по извлечению борной кислоты из клинкера в зависимости от соотношения Т : Ж приведены в таблице 4, в качестве экстрагента использована смесь этилацетата в парафине.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что изменение соотношения фаз Т : Ж оказывает существенное

влияние на степень извлечения борной кислоты. Так, при соотношении твердая фаза : жидкая фаза (экстрагент) равном 1 : 1, в фазу экстрагента за однократную экстракцию извлекается около 50 масс.д.% всей борной кислоты.

С увеличением Т : Ж до 1 : 6 степень извлечения возрастает до 98,9 масс.д.%. Кроме того, как видно из полученных данных (табл. 4), в фазу экстрагента, наряду с борной кислотой, переходят примеси в виде серной кислоты и сульфата магния, поэтому коэффициент разделения во всех изученных системах рассчитан именно для этих примесей.

Таблица 4. Экстракция компонентов из клинкера этилацетатом в парафине

Соотношение фаз Т : Ж	Содержание комп-тов в орг.фазе, масс.д. %				Коэффициенты разделения H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>		Степень извлечения H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> масс.д. %
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgO	от	от	
					H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgO	
1 : 1	7,31	4,09	2,93	0,17	2,49	24,05	50,12
1 : 2	6,88	3,35	2,06	0,12	3,33	27,91	80,30
1 : 3	5,42	3,59	1,53	0,22	4,19	16,31	91,40
1 : 4	4,46	2,49	1,72	0,15	2,59	16,60	93,90
1 : 5	4,41	2,47	1,47	0,05	3,00	49,40	95,50
1 : 6	4,31	2,41	1,38	0,06	3,12	40,16	98,90

В таблице 5 приведены экспериментальные данные по извлечению борной кислоты представителем кетонов – метилизо-

бутилкетонном (МИБК). В качестве ЛПЭ использован парафин.

Таблица 5. Экстракция борной кислоты из клинкера метилизобутилкетонном (МИБК) в парафине

Соотношение фаз Т : Ж	Содержание комп-тов в орг.фазе, масс.д. %				Коэффициенты разделения		Степень извлечения H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> масс. д., %
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgO	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
					H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgO	
1 : 1	0,70	0,39	1,01	0,40	0,69	2,11	84,4
1 : 2	0,67	0,38	1,54	0,18	0,44	1,75	88,1
1 : 3	0,66	0,37	0,59	0,11	1,12	2,36	91,5
1 : 4	0,70	0,39	1,09	0,05	0,64	7,80	95,6
1 : 5	0,70	0,39	0,99	0,04	0,77	9,75	98,7
1 : 6	0,74	0,41	0,94	0,02	0,79	20,5	92,6

Как видно из данных таблицы 5, при массовом соотношении Т : Ж (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6) степень извлечения борной кислоты из клинкера МИБК равна 84,42; 88,1; 91,5; 95,6; 98,7; 92,6 масс. д. % соответственно, т.е. экстрагируемость борной кислоты с увеличением массы МИБК воз-

растает.

В следующей серии опытов для извлечения борной кислоты из клинкера была использована сера и азотсодержащие экстрагенты (диметилформамид, диметилсульфоксид), которые отличаются основными и протолитическими свойствами.

Таблица 6. Степень извлечения борной кислоты и основных компонентов в зависимости от соотношения фаз

Экстрагент	Соотношение фаз	Степень извлечения, масс.д.,%		
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgO
Диметилформамид + парафин	1 : 0,5	95,92	0,31	0,73
	1 : 1	97,84	0,28	0,87
	1 : 2	97,64	0,23	0,61
	1 : 3	98,51	0,18	0,15
	1 : 4	97,28	0,14	0,13
Диметилсульфоксид + парафин	1 : 0,5	96,97	0,20	0,91
	1 : 1	97,30	0,31	0,94
	1 : 2	98,95	0,18	0,74
	1 : 3	99,23	0,11	0,36
	1 : 4	97,61	0,17	0,37

В таблице 6 приведены значения степени извлечения борной кислоты и основных компонентов из клинкера при различных соотношениях фаз.

Из данных таблицы 6 следует, что соотношение Т : Ж = 1:3 является оптимальным. Диметилформамид извлекает из клинкера при этом соотношении 98,5 масс.д.% борной кислоты, диметилсульфоксид – 99,2 масс.д.%. При соотношении фаз Т : Ж меньшем, чем 1:0,5 и большем чем 1:4, степень экстракции борной кислоты снижается.

В следующей серии опытов была исследована возможность извлечения борной кислоты из твердой фазы смесью ДМФА : ДБАА. Предварительно были проведены опыты по установлению оптимального соотношения смеси экстрагентов, Т : Ж.

Сравнение полученных данных показывает, что при соотношении Т : Ж = 1:3 и ДМФА : ДБАА = 1 : 1 за трехкратную обработку борная кислота почти количественно переходит в экстракт. Анализ экстрактов показал, что борная кислота, полученная предложенным способом, не содержит ионных примесей, кроме следовых количеств магния и кальция.

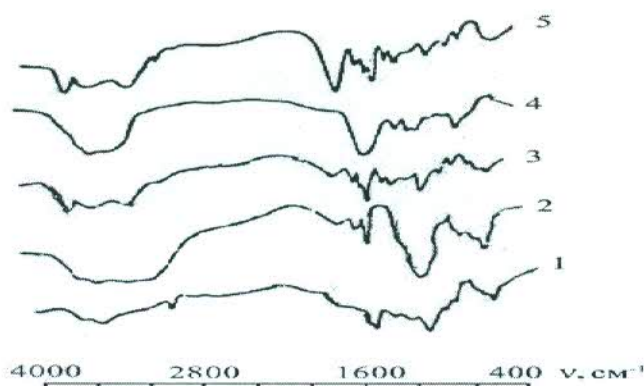
Таким образом, результаты экстракции борной кислоты смесью экстрагентов,

один из которых является расплавом, в целом показали обнадеживающие результаты. За двух-, трехкратную обработку исходной смеси можно почти количественно извлечь борную кислоту, содержащуюся в растворе.

В следующих опытах для исследования комплексообразования в системах борсодержащая минерализованная вода (БМВ) – легкоплавкий экстрагент (ТВЭКС, ВКК) и смеси этих экстрагентов с ДМФА, ДМСО, парафином и маннитом взяты твердые фазы - экстракты. Экстракты получены после проведения при оптимальных условиях процесса извлечения, путем отделения жидких фаз от твердой фазы.

Твердая фаза (экстракт) тщательно высушивалась и взвешивалась. Изучение экстрактов проводилось в твердом виде с помощью физико-химических и физических методов: спектрометрия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

Анализ ИК-спектров индивидуальных ТВЭКС и ВКК показал, что в анализируемых спектрах поглощения имеются четыре полосы поглощения – при 3415, 2970, 1720 и 1640 см<sup>-1</sup>, характерное для валентных колебаний спиртовой ОН- и карбоксильной группы (рис. 1).



1- в системах с ТВЭКС; 2- в системах с ВКК; 3- в системах с ВКК-ДМСО; 4- в системах с ВКК-ДМФА; 5- в системах с ТВЭКС-ДМФА

Рис. 1. ИК-спектр поглощения твердых экстрактов

В ИК-спектрах экстрактов эти полосы поглощения исчезают, что свидетельствует о связывании бора, как с гидроксильной, так и с карбоксильными группами. Вместо этого появляются две полосы поглощения при 3470-3415 и 3370-3260  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний ОН-группы, связанных с бором, возмущенных водородной связью. Кроме того, в экстрактах борной кислоты, по сравнению с ИК-спектрами индивидуального ТВЭКСа, появляются новые полосы поглощения при 960-1005  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентного колебания связи В-О четырехкоординированного атома бора и полоса поглощения при 1600-1625  $\text{cm}^{-1}$ , однозначное отнесение которой без дополнительных исследований затруднено (рисунок 1).

Кроме того, в ИК-спектре экстрактов появляется интенсивная расщепленная полоса в области 1775-1795  $\text{cm}^{-1}$  и две интенсивные полосы 1330 и 1285  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям С=О и, соответст-

венно, к валентным колебаниям С-О карбоксильной группы, когда последняя связывается борной кислотой. Наблюдаются полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний СОО- групп.

Известно, что комплексообразование между борной кислотой и жирными оксикислотами (ТВЭКС, ВКК) вызывает смещение характерных частот колебаний, наблюдаемых в несвязанных жирных кислотах.

Анализируя данные, полученные в данной работе, именно, ИК-спектров индивидуальных ТВЭКС и ВКК и их смеси ДМСО и ДМФА, а также экстрактов, полученных на их основе, можно предположить, что участие в реакции образования экстрагируемого комплекса принимают две молекулы борной кислоты. Тогда формулу экстрагируемого комплекса схематично можно представить следующим образом (рис. 2):

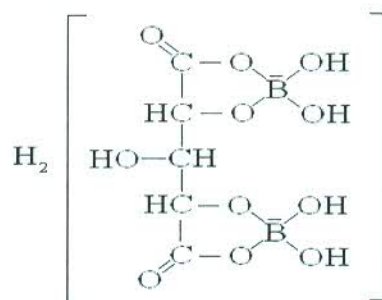


Рис. 2. Экстрагируемый комплекс в системах ВКК, ТВЭКС – вода – борная кислота

Следовательно, результаты ИК-спектроскопических исследований экстрактов, выделенных в твердом виде, позволяют сделать вывод об образовании в процессе экстракции мономерного разнолигадного комплекса между четырехкоординированным атомом бора С=О карбонильного и С-О карбоксильной группы изученных экстрагентов. Кроме того, широкая полоса в области 3580-3270 см<sup>-1</sup> подтверждает наличие межмолекулярной водородной связи (возможно, полимерного типа). В то же время полоса с максимумом 3620 см<sup>-1</sup> допускает существование несвязанных водородной связью гидроксильной групп.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Танашева М.Р., Котов Г.В., Беремжанов Б.А. Фазовые диаграммы систем H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-N,N-замещенные амиды карбоновых кислот. В сб.: Химия и технология неорганических соединений бора // Тез. докл. VI Всесоюзн. совещания, Рига: Изд-во Латв. гос. ун-та, 1987. - С. 191.
2. Tanasheva M.R. The problems of phosphorus and Boroncontaining Industrial Waste Water Utilization" "International Earth Sciences Colloquim on the Aegean Region Izmir – Turkey 25 – 29 September 2000. p.129-134
3. Beysembaeva L.K., Smaglyova D.A., Tanasheva M.R., Ubaydulaeva N.A., Omarov T.T. Salvaging of the extracts of a boric acid and of it's salts into borides of various metals. International Earth sciences colloquium on the aegean region.Izmir-Turkey, september 2000. P. 161.
4. Tanasheva M.R., Toregozhina Zh.R., Omarov AT. Recycling of boron and phosphorus containing wastes into Fertilizers is one of best ways of protection of environment. // Избр. тр. межд. симпозиума, посвященного 100-летию со дня рождения академика А.Б.Бектурова. - Алматы, 2001. - С. 306-313.
5. Танашева М.Р. Торегожина Ж.Р., Бейсембаева Л.К., Омаров А.Т. Химико-экологические и эколого-экономические проблемы очистки промышленных сточных вод от бора // Наука и техника Казахстана. Научный журнал Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова. – 2006.- № (3). - С. 95-97//
6. Омаров Т.Т., Танашева М.Р. Бор қосылыстарының химиясы мен технологиясы. – Алматы: Қазақ университеті, 2002, 40 -62 б.

### **ИЗУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ, ОБИТАЮЩИХ В ШЛАМОНАКОПИТЕЛЯХ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АТЫРАУСКОЙ ОБЛАСТИ**

Каирова М.Ж., Нургожина А.

*Национальный центр биотехнологии, Астана, Казахстан*

Одной из важнейших экологических проблем всего мира, стало широкомасштабное загрязнение окружающей среды токсическими веществами, основными из которых являются нефть и нефтепродукты (1). По официальным данным потери нефти при добыче, транспортировке, хранении и переработке составляют десятки миллионов тонн в год. При этом процесс самовосстановления биоценозов нефтезагрязненных регионов занимает около 10-25 лет (2).

Микробная деградация нефтезагрязнений является существенным и наиболее

важным компонентом биологических методов очистки окружающей среды. На данный момент накоплено много информации о способности бактерий утилизировать ряд полициклических нефтяных углеводородов. Однако использование микроорганизмов для биоремедиации требует фундаментальных исследований механизмов процессов биодеградации так же, как путей увеличения скорости деструкции углеводородов.

Изучение природных бактерий деструкторов, содержащих новые комбинации