

ISSN 0142-0843



№ 1(81)/2016

ХИМИЯ сериясы

Серия ХИМИЯ

CHEMISTRY Series

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ISSN 0142-0843
Индекс 74617

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ХИМИЯ сериясы

Серия **ХИМИЯ**

CHEMISTRY Series

№ 1(81)/2016

Қаңтар–ақпан–наурыз
30 наурыз 2016 ж.

Январь–февраль–март
30 марта 2016 г.

January–February–March
March, 30, 2016

1996 жылдан бастап шығады
Издается с 1996 года
Founded in 1996

Жылына 4 рет шығады
Выходит 4 раза в год
Published 4 times a year

Қарағанды, 2016
Караганда, 2016
Karaganda, 2016

Бас редакторы

ЖМ ХҒА академигі, заң ғыл. д-ры, профессор

Е.Қ.Көбеев

Бас редактордың орынбасары
Жауапты хатшы

Х.Б.Омаров, техн. ғыл. д-ры
Г.Ю.Аманбаева, филол. ғыл. д-ры

Редакция алқасы

М.И.Байкенов,	редактор хим. ғыл. д-ры;
З.М.Мулдахметов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры;
А.М.Ғазалиев,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры;
С.М.Әдекенов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры;
К.Х.Токмурзин,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры;
А.П.Прокофьев,	хим. ғыл. д-ры (Ресей);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (ҚХР);
Р.Р.Рахимов,	хим. ғыл. д-ры (АҚШ);
М.Б.Баткибекова,	хим. ғыл. д-ры (Қырғызстан);
С.А.Безносюк,	физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);
Б.Ф.Минаев,	хим. ғыл. д-ры (Украина);
Н.У.Алиев,	хим. ғыл. д-ры;
Р.Ш.Еркасов,	хим. ғыл. д-ры;
В.П.Малышев,	техн. ғыл. д-ры;
Л.К.Салькеева,	хим. ғыл. д-ры;
Е.М.Тажбаев,	хим. ғыл. д-ры;
А.К.Ташенов,	хим. ғыл. д-ры;
А.С.Уәли,	жауапты хатшы хим. ғыл. канд.

Редакцияның мекенжайы: 100028, Қазақстан, Қарағанды қ., Университет к-сі, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (ішкі 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайты: vestnik.ksu.kz

Редакторлары

И.Д.Рожнова, Ж.Т.Нурмуханова

Компьютерде беттеген

В.В.Бутяйкин

Қарағанды университетінің хабаршысы. «Химия» сериясы.

ISSN 0142-0843.

Меншік иесі: «Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» РММ.

Қазақстан Республикасының Мәдениет және ақпарат министрлігімен тіркелген. 23.10.2012 ж. № 13110–Ж тіркеу куәлігі.

Басуға 29.03.2016 ж. қол қойылды Пішімі 60×84 1/8. Қағазы офсеттік. Көлемі 9,75 б.т. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша. Тапсырыс № 339.

Е.А.Бөкетов атындағы ҚарМУ баспасының баспаханасында басылып шықты
100012, Қазақстан, Қарағанды қ., Гоголь к-сі, 38. Тел. 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Главный редактор
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор
Е.К.Кубеев

Зам. главного редактора **Х.Б.Омаров**, д-р техн. наук
Ответственный секретарь **Г.Ю.Аманбаева**, д-р филол. наук

Редакционная коллегия

М.И.Байкенов,	редактор д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин,	акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев,	д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов,	д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова,	д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносок,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев,	д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев,	д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов,	д-р хим. наук;
В.П.Малышев,	д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева,	д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев,	д-р хим. наук;
А.К.Ташенов,	д-р хим. наук;
А.С.Уали,	отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnik_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редакторы

И.Д.Рожнова, Ж.Т.Нурмуханова

Компьютерная верстка

В.В.Бутяйкин

Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия».

ISSN 0142-0843.

Собственник: РГП «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова».
Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан. Регистрационное
свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

Подписано в печать 29.03.2016 г. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Объем 9,75 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 339.

Отпечатано в типографии издательства КарГУ им. Е.А.Букетова
100012, Казахстанб г. Караганда, ул. Гоголя, 38, тел.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Main Editor

Academician of IHEAS, Doctor of Law, Professor

Ye.K.Kubeyev

Deputy main Editor

Kh.B.Omarov, Doctor of techn. sciences

Responsible secretary

G.Yu.Amanbayeva, Doctor of phylol. sciences

Editorial board

M.I.Baikenov,

Editor Doctor of chem. sci.;

Z.M.Muldakhmetov,

Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;

A.M.Gazaliev,

Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;

S.M.Adekenov,

Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;

K.H.Tokmurzin,

Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci.;

A.P.Prokofiev,

Doctor of chem. sci. (Russia);

Ma Feng Yung,

Professor (China);

R.R.Rakhimov,

Doctor of chem. sci. (USA);

M.B.Batkibekova,

Doctor of chem. sci. (Kyrgyzstan);

S.A.Beznosyuk,

Doctor of phys.-math. sci. (Russia);

B.F.Minaev,

Doctor of chem. sci. (Ukraine);

N.U.Aliev,

Doctor of chem. sci.;

R.Sh.Erkasov,

Doctor of chem. sci.;

V.P.Malyshev,

Doctor of chem. sci.;

L.K.Salkeeva,

Doctor of chem. sci.;

E.M.Tazhbaev,

Doctor of chem. sci.;

A.K.Tashenov,

Doctor of chem. sci.;

A.S.Uali,

Secretary Candidate of chem. sci.

Postal address: 28, University Str., 100028, Karaganda, Kazakhstan

Tel.: (7212) 77-03-69 (add. 1026); fax: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Web-site: vestnik.ksu.kz

Editors

I.D.Rozhnova, Zh.T.Nurmukhanova

Computer layout

V.V.Butyaikin

Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series.

ISSN 0142-0843.

Proprietary: RSE «Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University».

Registered by the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate No. 13110–Zh from 23.10.2012.

Signed in print 29.03.2016. Format 60×84 1/8. Offset paper. Volume 9,75 p.sh. Circulation 300 copies. Price upon request. Order № 339.

Printed in the Ye.A.Buketov Karaganda State University Publishing house.

38, Gogol Str., 100012, Kazakhstan, Karaganda. Tel.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Сүлеймен Е.М., Ибатаев Ж.А., Искакова Ж.Б., Иимуратова М.Ю., Мартинс К.Э.Г. Achillea micrantha</i> эфир майының компоненттік құрамы және оның биологиялық белсенділігі	8
<i>Ишимиев И.И., Алдангурова А.У., Халикова З.С., Алдабергенова С.К., Фомин В.Н., Дик А.В., Батков П.А.</i> Полиэтиленнің төмен температуралы пиролизі	16
<i>Мұсабаева Б.Х., Слямова М.М., Оразжанова Л.К., Арипжанова З.Ж., Мұрзағұлова К.Б.</i> Туберкулезге қарсы препараттарды геллан және полиэлектролитті мультикабаттармен капсулдеу мүмкіндігін зерттеу	20

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ

<i>Корольков И.В.</i> Полиэтилентерефталаттың тректік мембранасын тотықтыру арқылы түрлендіру және тотыққан бетті тұрақтылыққа зерттеу	25
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Бүләш Ж., Кокжалова Б.З., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> Наомаху көмір өндіру фракциясының сипаттамаларын зерттеу	34
<i>Дюсекенов А.М., Байкенов М.И., Рапиков А.Р., Боғжанова Ж.Б., Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов Ж.Х.</i> Біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизациясына факторлардың әсері	40
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ж.Бүләш, Оразова Н.А., Рахимжанова Н.Ж., Балтабаева А.Б.</i> Каталитикалық және мезокеуекті белсендірілген көмірдің алдын ала тотығу қасиетін зерттеу	45
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Курбаналиев Н.М., Бакытбекова А.Ж.</i> Мыс-қорғасынды кен үлгілеріне натрий олеаты мен сульфгидрильді қоспалар жинағыштарының сорбциялық қасиеттерін бағалау	49
<i>Алтынбекова М.О., Толешова З.У.</i> Топырақтағы химиялық элементтердің алма ағашының өсуіне әсері	54
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> Құрамды әдіс арқылы «Тувакобальт» комбинатының аралық өнімнен күшәланы шығару	60
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> «Тувакобальт» комбинатының аралық өнімдерінің сульфодизирлеп күйдірілуі	65
<i>Юсупова Д.К., Нұрділлаева Р.Н.</i> Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазартуда адсорбциялық әдісті қолдану	71
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	77

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Сулеймен Е.М., Ибатаев Ж.А., Исакова Ж.Б., Ишмуратова М.Ю., Мартинс К.Э.Г.</i> Компонентный состав эфирного масла <i>Achillea micrantha</i> и его биологическая активность	8
<i>Ишимиев И.И., Алдангурова А.У., Халикова З.С., Алдабергенова С.К., Фомин В.Н., Дик А.В., Батков П.А.</i> Низкотемпературный пиролиз полиэтилена.....	16
<i>Мусабаева Б.Х., Слямова М.М., Оразжанова Л.К., Арипжанова З.Ж., Мурзагулова К.Б.</i> Изучение возможности капсулирования противотуберкулезных препаратов с помощью геллана и полиэлектролитных мультислоев	20

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

<i>Корольков И.В.</i> Окислительная модификация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и исследование устойчивости окисленной поверхности.....	25
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Булаш Ж., Кокжалова Б.З., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> Исследование переработки фракции угля Наомаху.....	34
<i>Дюсекенов А.М., Байкенов М.И., Ратиков А.Р., Богжанова Ж.Б., Ахметкаримова Ж.С., Мулдаметов Ж.Х.</i> Факторы, влияющие на гидрогенизацию первичной каменноугольной смолы	40
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ж.Булаш, Орозова Н.А., Рахимжанова Н.Ж., Балтабаева А.Б.</i> Изучение свойств предварительного окисления каталитического и мезопористого активированного угля.....	45
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Курбаналиев Н.М., Бакытбекова А.Ж.</i> Оценка сорбционных свойств смеси олеата натрия и сульфгидрильных собирателей на образцах медно-свинцовой руды	49
<i>Алтынбекова М.О., Толешова З.У.</i> Влияние химических элементов почвы на продуктивность плодоношения яблони.....	54
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> Вывод мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» комбинированным способом	60
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> Сульфидизирующий обжиг отвальных промпродуктов комбината «Тувакобальт»	65
<i>Юсупова Д.К., Нурдиллаева Р.Н.</i> Применение адсорбционного способа очистки сточных вод от нефтепродуктов.....	71
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	77

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Suleimen Ye.M., Ibatayev Zh.A., Iskakova Zh.B., Ishmuratova M.Yu., Martins C.H.G.</i> Component composition of <i>Achillea micrantha</i> essential oil and its biological activity	8
<i>Ishmiev I.I., Aldangurova A.U., Khalikova Z.S., Aldabergenova S.K., Fomin V.N., Dik A.V., Batkov P.A.</i> Low-temperature pyrolysis of polyethylene	16
<i>Mussabayeva B.Kh., Slyamova M.M., Orazzhanova L.K., Aripzhanova Z.Zh., Murzagulova K.B.</i> Study of possibilities of encapsulation of the antituberculous drugs by using of gellan and polyelectrolytic multilayers	20

CHEMICAL TECHNOLOGY AND OILCHEMISTRY

<i>Korolkov I.V.</i> Modification of polyethyleneterephthalate track-etched membranes by oxidation and aging study of the oxidized surface	25
<i>Qiao En, Zhou Qixiong, Yu Xinyi, Geng Lili, Baikenov M.I., Tateyeva A.B., Bulash Zh., Kokzhalova B.Zh., Rakhimzhanova N.Zh., Karimova A.B.</i> Research of Naomaohu coal fraction processing	34
<i>Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.B., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.Kh.</i> The factors influencing hydrogenation of a primary coal tar	40
<i>Qiao En, Zhou Qixiong, Yu Xinyi, Geng Lili, Baikenov M.I., Tateyeva A.B., Bulash Zh., Orazova N.A., Rakhimzhanova N.Zh., Baltabayeva A.B.</i> Research of pre-oxidation property of catalytic and mesoporous adsorbent coal	45
<i>Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Kurbanaliev N.M., Bakytbekova A.Zh.</i> Evaluation of sorption properties of «sodium oleate – sulfhydryl collectors» mixtures on copper-lead ore samples	49
<i>Altynbekova M.O., Toleshova Z.U.</i> Influence of the soil chemical elements on productivity of apple tree fruiting	54
<i>Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D.</i> Output of arsenic from dumps of plant «Tuvakobalt» by combined method	60
<i>Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D.</i> Sulphatization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine	65
<i>Yusupova D.K., Nurdillayeva R.N.</i> Application of the absorption method in treatment of wastewater from oil products	71
INFORMATION ABOUT AUTHORS	77

UDC 547.913

Ye.M.Suleimen¹, Zh.A.Ibatayev¹, Zh.B.Iskakova¹, M.Yu.Ishmuratova², C.H.G.Martins³

¹*Institute of Applied Chemistry, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana;*

²*Karaganda University «Bolashak»;*

³*Laboratório de Pesquisa em Microbiologia Aplicada, Universidade de Franca, Brazil
(E-mail: suleimen_em@enu.kz)*

Component composition of *Achillea micrantha* essential oil and its biological activity

Data on study of the component composition and biological activity of the essential oil of *Achillea micrantha* Willd. (Asteraceae family) are presented in this article. The raw materials for the researching were collected at the territory of the Republic of Kazakhstan, Karaganda region during the flowering period. Essential oil of plant by hydrodistillation was obtained, the yield is 0.22 %. The component composition of essential oil was studied using GC/MS Clarus-SQ 8 (PerkinElmer). Antimicrobial, antifungal, antimalarial, cytotoxic, anti-radical and anti-tuberculosis activities of essential oil were studied. Antibacterial and antifungal activity were identified using the strain of 5 human-pathogenic bacteria (*Staphylococcus aureus*, *St. aureus* (MRSa), *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium intracellulare*) and 5 fungi (*Candida albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *Aspergillus fumigates*, *Cryptococcus neoformans*). Antimalarial activity of the sample was tested for its ability to inhibit *Plasmodium falciparum* of protozoa. Cytotoxic activity carried out using test on larvae of *Artemia salina*. Determination of antiradical activity of essential oil was performed against 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), as a reagent for comparison, gallic acid (GA) and butylhydroxy-anisole (BHA). The tuberculosis activity of essential oil was determined on *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv sensitive to all five first-line antituberculosis drugs (streptomycin, isoniazid, rifampicin, ethambutol and pirazinamide). As a result of research it was established that *A. micrantha* Willd essential oil doesn't possess or shows low degree of the above types of activity, shows lethal toxicity concerning *Artemia salina* larvae of crustaceans in all tested concentration (1–10 mg/ml).

Key words: *Achillea micrantha*, essential oil, GC/MS, antimicrobial, antifungal, antimalarial, cytotoxic, anti-radical and anti-tuberculosis activities, *Artemia salina*, DPPH.

Introduction

The development of modern industry and rapid population growth in the coming years, puts the problem of finding new renewable resources: sources of power, biofuels, agricultural and medical products, cosmetics and personal care products; which will undoubtedly lead to increased interest in plant resources, on which you can obtain high-purity (quality) and biologically safe products.

Essential oils (EOs) are homogeneous mixtures of organic chemical compounds from the same chemical family; they are composed by terpenoids, especially monoterpenes and sesquiterpenes. Nevertheless, low molecular weight aliphatic compounds, acyclic esters or lactones may be present.

EOs of plants has been used traditionally for numerous applications in health-related areas, and in foods and commercial uses [1, 2]. In most medical applications the oils were applied directly to the skin, although the potential cytotoxicity of EOs precluded internal consumption [3]. This problem could, at least in theory, be avoided by inhalation of the vapors of EOs, as practiced in aromatherapy. Furthermore in many traditional remedies for colds and respiratory disorders, formulations often included plant EOs to provide relief through inhalation of the vapors [3].

Studies on the composition of the essential oils, isolation components from them, determination of biological activity and chemical modification carried out in scientific centers of United States, Russia, Turkey, Kazakhstan and others [4–7].

The Flora of Kazakhstan is rich one and about 5500 species was reported, and there are many aromatic plants among them. It is well known that, the composition of essential oils (EOs) can reach up to 200 components of different classes of chemical compounds. The EOs chemical composition is affected by some factors as species and subspecies, geographical location, harvest time, the part of the plant used and the extraction methods used to obtain the EO.

Achillea micrantha Willd. (Fam. *Asteraceae*) is a perennial grassy plant, 20–40 cm of high (Fig. 1). The plant is grayish-pubescent, timed to life on sands and sandy soils, at least — on the steppe and meadow communities. In Kazakhstan dwelling species mentioned in the following floristic regions: Tobol-Ishim, Caspian, Aktobe, Mugodzhaz, Emba, Turgai, low hills west [4].



Figure 1. *Achillea micrantha* Willd.

In traditional medicine many people of the world widely apply different species of yarrow. In particular, grass of *A. micrantha* is used at gonorrhoea, chronic diarrhea, acute respiratory diseases, the bleeding wounds, burns, anemia, for increase in lactation at nursing mothers [5].

Earlier the composition and antioxidant activity of *A. micrantha* essential oil from Iran [6] were studied, sesquiterpene lactones [7, 8] and flavonoids have been isolated [9].

The main physical properties of essential oil of *A. micrantha* were determined by authors of works [10]. In the [11] shows the data for the study of the biological activity of hydro-alcoholic extracts of *A. micrantha*.

Thus, *A. micrantha* and its essential oil are of great interest to researchers. In this report, we present the essential oil compositions for *A. micrantha* from Kazakhstan and data on its biological activity.

Experimental part

Plant material for the study was collected in July 17, 2013 in Ulytau district of the Karaganda region in 90 km north of the city of Zhezkazgan in the phase of flowering. The plant is deposited in the herbarium of plants at the Zhezkazgan botanical garden. The number of a voucher specimen is 2011.06.15.04.01.

Essential oil was received from the dried crushed elevated mass of plants (stalks, leaves, flower baskets) by of steam distillation method on the «Alpha Midi» apparatus (Kaliningrad, «New Technologies» Ltd.) within 3 hours. The «Alpha Midi» apparatus consists from steam generator, tank for raw material, condenser and Florentine flask. The Apparatus can be used in two regimes: in stationary using electric power and can operate in the field on solid fuel (wood, coal). The «Alpha Midi» apparatus are given in Figure 2. The yield is 0.22 %.

Determination of component composition of *A. micrantha* essential oil was carried out on the Clarus-SQ 8 (PerkinElmer) Gas Chromatograph equipped with Mass-spectrometer (GC/MS apparatus).

Preparation of sample of essential oil: about 25 mg (exact weight) of essential oil *A. micrantha* placed into a 25 ml volumetric flask, dissolved in 15 ml of hexane, adjusted to volume and stirred until complete mixing of the oil.

Chromatographic conditions: capillary column — RestekRxi®-1 ms 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm, sample volume: 1.0 μl, carrier gas — He, carrier gas speed: 1 ml/min, split ratio 1:25, t of column: 40 °C, rise of 2 °C/min to 280 °C, t of evaporator — 280 °C, mass spectrometric detection: t — 240 °C, EI + = 70 eV, the scanning time from 4 to 120 minutes, the scan mode ion 39–500 m/z. The percentages of components are automatically calculated based on the total peak areas of the chromatogram of ions. Components were identified by mass spectra and the retention times, with use of NIST library.



Figure 2. The «Alpha Midi» apparatus

As shown in Table 1 the volatile composition of *A. micrantha* contains 1,8-cineole — 24.4 %, camphor — 12.4 %, camphene — 7.0 %, α -pinene — 5.7 %, sabinene — 5.5 %, o-cymol — 3.9 % and 4-terpineol — 2.8 % as main components.

Table 1

Component composition of essential oil of *A. micrantha*

RT	Compound	Content, %	RT	Compound	Content, %
4,55	Hexanal	0,3	23,117	Limona ketone	0,2
9,312	Santolina triene	0,7	23,305	cis-2-Menthenol	0,2
9,95	Cyclene	0,4	23,998	Camphor	12,4
10,314	β -Thujene	1,4	24,255	cis-Pinocarveol	0,3
10,647	α-Pinene	5,7	25,443	Pinocarvone	0,3
11,308	Camphene	7,0	26,478	endo-Borneol	2,3
12,823	Sabinene	5,5	26,786	cis-Chrysanthenol	0,3
12,944	β -Pinene	2,3	27,659	4-Terpineol	2,8
13,634	2,3-Dehydro-1,8-cineole	0,2	28,631	Terpineol	1,2
14,191	β -Myrcene	0,5	29,156	Myrtenol	0,2
14,797	α -Phellandrene	0,2	32,939	Piperitone	0,3
15,718	α -Terpinene	1,9	36,868	Bornyl acetate	0,3
15,963	o-Cymol	3,9	44,319	Cyclosativene	0,7
16,514	1.8-Cineole	24,4	45,298	Copaene	1,6
16,642	Limonene	0,9	45,746	β -Bourbonene	0,2
18,245	cis- β - Ocimene	0,5	48,307	Caryophyllene	0,3
18,81	γ -Terpinene	2,7	53,032	D-Germacrene	1,1
18,964	cis-Sabinene hydrate	0,7	54,21	γ -Gurjunene	0,2
21,059	α -Terpinolene	0,6	55,582	γ -Cadinene	0,2
21,228	trans-Sabinene hydrate	0,5	56,521	δ -Cadinene	0,6
22,292	α -Thujone	0,2	61,665	Copaborneol	0,9
22,472	2-Methylbutanoic acid 2-methylbutyl ester	0,2	64,655	β -Eudesmol	0,6
TOTAL					87,6

Data on studying of anti-malarial activity of essential oil (Table 2) was obtained for the first time. Antimalarial activity of the sample was tested for its ability to inhibit chloroquine-susceptible (D6) and/or

chloroquine-resistant (W2) *Plasmodium falciparum* of protozoa. The sample was tested twice in the first strains of *P. falciparum* D6. Percent inhibition (% Inh.) was counted in relation to the negative and positive control. Samples that showed ≥ 50 % inhibition sent to a secondary screening.

In the secondary screening, samples were dissolved in 20 mg/ml and tested for 47600, 15867 and 5289 ng/ml, and IC50s (test concentration in ng/ml, which gives 50 % inhibition of relatively simple negative and positive controls) and were performed in comparison with both D6 and W2 of strains. Samples were dissolved in 2 mg/ml and tested for 4760, 1587 and 529 ng/ml, and IC50s against both D6 and W2 strains. In addition to a strain of *P. falciparum*, the samples are tested in a mammalian cell line VERO, as an indicator of general overall cytotoxicity. Selectivity index (SI) — the ratio of VERO IC50 for D6 or W2 IC50 — was calculated. As a positive control were used antimalarial chloroquine and artemisinin.

Table 2

Data on the antimalarial activity of essential oil (primary screening)

The name of a plant — a source of essential oil	<i>P. falciparum</i> D6 % Inh.
<i>A. micrantha</i>	20

Primary screening showed that *A. micrantha* essential oil doesn't possess anti-malarial activity. Data on studying antimicrobial and anti-fungal activity of essential oil was obtained. The antimicrobial activity of essential oil was tested samples by their ability to inhibit growth a strain from 5 bacteria and 5 fungi which are pathogenic for the humans (Table 3).

Table 3

Strains from 5 bacteria and 5 fungi which are pathogenic for the humans

Bacteria	Fungus
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Methicillin-resistant <i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA)	<i>Candida glabrata</i>
<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida krusei</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i>
<i>Mycobacterium intracellulare</i>	<i>Cryptococcus neoformans</i>

In the beginning tested in primary screening for 50 μ g/ml twice and growth inhibition percent (% Ing.) was calculated in relation to negative and positive control. Essential oil showing ≥ 50 % of inhibition directed to secondary screening.

In secondary screening samples dissolved in 20 mg/ml and checked at 50, 10 and 2 μ g/ml and IC50s against all 10 strains of microorganisms. Samples dissolved in 2 mg/ml and carried out tests for 20, 4, 0.8 μ g/ml and IC50s against all 10 strains of microorganisms. 7 μ g/ml on secondary screening directed pure connections which have IC50 \leq on tertiary screening.

The secondary screening samples were dissolved in 20 mg/ml and tested at 50, 10 and 2 μ g/ml and IC50s against all 10 strains of microorganisms. Samples were dissolved in 2 mg/ml, and the test was conducted by 20, 4, 0.8 μ g/ml and IC50s against all 10 strains of microorganisms. The antifungal agent — amphotericin B was used as a control, and as an antibacterial — ciprofloxacin. The results of primary screening showed low antimicrobial and antifungal activity of essential oil of *A. micrantha* (Table 4).

Table 4

Data on antimicrobial and anti-fungal activity of essential oil of *A. micrantha* (primary screening)

The name of a plant — a source of essential oil and a comparison preparation/ strains	<i>C. albicans</i> % Inh.	<i>C. glabrata</i> % Inh.	<i>C. krusei</i> % Inh.	<i>A. fumigatus</i> % Inh.	<i>C. neoformans</i> % Inh.	<i>S. aureus</i> % Inh.	MRSA % Inh.	<i>E. coli</i> % Inh.	<i>P. aeruginosa</i> % Inh.	<i>M. Intracellulare</i> % Inh.
Amphotericin B	98	98	97	99	98	ND	ND	ND	ND	ND
Ciprofloxacin	ND	ND	ND	ND	ND	93	99	100	95	76
<i>A. micrantha</i>	2	2	0	0	10	0	2	1	3	1

Determination of antiradical activity of essential oil. Studies antiradical activity of essential oil was performed with respect 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH). Absorbance analytes dependent on the concentration measured on a spectrophotometer Cary 60 UV-Vis at 520 nm wavelength. Antiradical activity of essential oil, we compared with gallic acid (GC) and butylhydroxyanisole (BHA). The values of antiradical activity (ARA) were calculated using the formula shown below:

$$\text{ARA (\%)} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \%$$

Here A_0 — optical density control; A_t — the optical density of the working sample [12].

DPPH molecule forms a free radical that is stable in the different environments and wide temperature range, due to the maximum freedom of the electron delocalization over the entire molecule and spatial shielding atoms bearing the greatest spin density as well as the lack of hydrogen atoms in the positions where the isomerization may occur or disproportionation. In addition, delocalization is causing intense violet color of this radical in the aqueous-alcoholic media, the interaction with the antioxidant, capable of donating a proton, there is a restoration of the radical, resulting in the violet color turns into yellow.

The experimental data show that the essential oil of *A. micrantha* showed middle antiradical activity (Tables 5, 6).

Table 5

Change of optical density from concentration

No	Sample	Values of optical density depending on concentration (mg/ml)				
		0,1	0,25	0,5	0,75	1,0
1	BHA	0,1278	0,1240	0,1260	0,1250	0,1240
2	<i>A. micrantha</i> Willd.	0,2686	0,3038	0,3194	0,3021	0,4537

Table 6

Antiradical activity of essential oil in different concentrations (%)

No	Sample	The concentrations of essential oil (mg/ml)				
		0,1	0,25	0,5	0,75	1,0
1	BHA	80,0	80,7	80,3	80,5	80,7
2	<i>A. micrantha</i> Willd.	49,41	42,78	39,83	43,09	14,55

Determination of the cytotoxic activity of essential oil was carried out for the first time.

Separating funnel filled with 55 ml of artificial sea water and 200 mg of eggs *Artemia salina*. Allowed standing for 3 days at the air supply until soft crustaceans gave the egg. One side of the tube covered with aluminum foil and 5 minutes later, the larvae that are going on the bright side of the funnel, removed Pasteur pipette.

20–40 larvae were placed in 990 μ l of seawater into each of the 24 micro titer plates. Dead larvae were counted under a microscope. Added 10 μ l of dimethylsulfoxide solution of 10 mg/ml sample. As a comparison, the drug actinomycin D or staurosporine. For a negative control 10 μ l was added only DMSO. After 24 h of incubation and further maintaining micro titer plates for 24 hours (to ensure immobility) counts the dead larvae under the microscope.

Mortality P determined by the following formula:

$$P = (A - N - B) / Z \times 100 \%$$

Here A — amount of dead larvae after 24 h; N — amount of larvae died before the test; B — the average amount of larvae died in a negative control; Z — the total amount of larvae [13].

Results of the study the cytotoxic activity of essential oils are shown in Table 7.

Based on this experiment it can be assumed that the essential oil of *A. micrantha* in all concentrations tested exhibit acute lethal toxicity — all larvae are died.

Table 7

The cytotoxic activity of essential oils of *A. micrantha*

Parallel	The amount of larvae in the control		The amount of larvae in a sample			The amount of surviving larvae in the control, %	The amount of surviving larvae in sample, %	Mortality, P, %	The percentage of neurotoxicity, %
	survivors	died	survivors	died	paralyzed				
10 mg/ml									
1	22	0	0	23	0	96	0	96	0
2	25	1	0	26	0				
3	24	2	0	26	0				
Medium	24	1	0	25	0				
5 mg/ml									
1	22	0	0	29	0	96	0	96	0
2	25	1	0	23	0				
3	24	2	0	25	0				
Medium	24	1	0	26	0				
1 mg/ml									
1	22	0	0	25	0	96	0	96	0
2	25	1	0	22	0				
3	24	2	0	20	0				
Medium	24	1	0	22	0				

Also essential oil *A. micrantha* was tested for activity against aerobic microorganisms, mycobacterium, and yeast according to [14–18] for the first time. It is found that the essential oil of *A. micrantha* has no activity against aerobic microorganisms, mycobacterium (anti-tuberculosis), yeast and mold.

Conclusions

Thus, during the researches the chemical composition of *A. micrantha* Willd. essential oil was determined. It is found that the composition of the essential oil is dominated by the following substances: 1,8-cineole — 24.4 %, camphor — 12.4 %, camphene — 7.0 %, α -pinene — 5.7 %, sabinene — 5.5 %, o-cymol — 3.9 % and 4-terpineol — 2.8 %. Flowers essential oil of *A. micrantha* from Iran [6] were characterized by higher amounts of binapacryle — 83.6 %, 1,8-cineol — 3.8 % and α -selinene — 4.5 %.

It is experimentally proved that the essential oil of *A. micrantha* Willd. does not possess antimicrobial, anti-tuberculosis, antifungal, antimalarial activity. The experimental data show that the essential oil of *A. micrantha* showed middle antiradical activity. The essential oil of *A. micrantha* from Iran [6] had more antioxidant activity with (IC₅₀ 0.184±0.0475 μ g/ml in dry weight in same method). It was determined that the essential oil *A. micrantha* Willd. had a high cytotoxic activity.

Investigations of anti-tuberculosis, antifungal, antimalarial and cytotoxic activity were carried out for the first time.

Acknowledgements

The authors thank Dr. M.Jacob (University of Mississippi, USA) for his help in the study of antimicrobial, Dr. Sh.Khan — for their help in the study of anti-malaria (Grant No AI 27094 NIH, NIAID, Division of AIDS, the grant No 58-6408-1-603 USDA Agricultural Research Service Specific Cooperative Agreement), Thaís da Silva Moraes and Bárbara Cristina Melo de Campos — for assistance in the investigation of antimicrobial and anti-tuberculosis activity of essential oils.

References

- 1 Burt S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods // Int. J. Food Microbiol. — 2004. — No. 94. — P. 223–253.
- 2 Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. Biological effects of essential oils // Food and Chemical Toxicology. — 2008. — No. 46(2). — P. 446–475.

- 3 Sadlon A.E., Lamson D.W. Immune-modifying and antimicrobial effects of Eucalyptus oil and simple inhalation devices // *Altern. Med. Rev.* — No. 15. — P. 33–47.
- 4 Flora of Kazakhstan. — Almaty: Nauka, 1966. — Vol. 9. — 520 p.
- 5 Kustik R.V., Zuzuk B.M. Yarrow ordinary *Achillea millefolium* L. // *Pharmacist.* — 2002. — No. 14. — P. 34–38.
- 6 Mazandarani M., Osia N., Mosavi A.K., Bayat H. Ecological requirements, antioxidant activity and new chemotype essential oil from *Achillea millefolium* L. and *Achillea micrantha* Willd. in North of Iran (Golestan province) // *Journal of Medicinal Plants and By-Products.* — 2013. — No. 2(1). — P. 33–42.
- 7 Rustaiyan A., Sharif Z., Tajarodi A., Sadjadi A.S. Sesquiterpene lactones from *Achillea micrantha* // *Phytochemistry.* — 1987. — No. 26(10). — P. 2856–2857.
- 8 Hatam N.A.R., Yousif N.J., Porzel A., Seifert K. Sesquiterpene lactones from *Achillea micrantha* // *Phytochemistry.* — 1992. — No. 31(6). — P. 2160–2162.
- 9 Hatam N.A., Seifert K. Flavonoids from *Achillea micrantha* // *Planta Med.* — 1994. — No. 60(6). — P. 600.
- 10 Azimova Sh.S., Glushenkova A.I. Lipids, Lipophilic Components and Essential Oils from Plant Sources. London: Springer, 2012. — 43 p.
- 11 Sukhenko L.T. Prospects for the allocation antimicrobials biologically active substances from some wild plants of Astrakhan region // *Bulletin of OSU.* — 2011. — No. 4. — P. 98–102.
- 12 Sawant O., Kadam V.J., Ghosh R. In vitro Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity of *Adiantum lunulatum* // *Journal of Herbal Medicine and Toxicology.* — 2009. — No. 3(2). — P. 39–44.
- 13 Suleimen Ye.M. Components of *Peucedanum morisonii* and their antimicrobial and cytotoxic activity // *Chemistry of Natural Compounds.* — 2009. — No. 45(5). — P. 710–711.
- 14 Porto T.S., Rangel R., Furtado N.A.J.C., De Carvalho T.C., Martins C.H.G., Veneziani R.C.S., Da Costa F.B., Vinholis A.H.C., Cunha W.R., Heleno V.C.G., Ambrosio S.R. Pimarane-type Diterpenes: Antimicrobial Activity against Oral Pathogens // *Molecules.* — 2009. — No. 14. — P. 191–199.
- 15 CLSI — Clinical and Laboratory Standards Institute. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically. — 2009. — M7-A8.
- 16 Palomino C.J., Martin A., Camacho M., Guerra H., Swings J., Portaels F. Resazurin microtiter assay plate: simple and inexpensive method for detection of drug resistance in *Mycobacterium tuberculosis* // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy.* — 2002. — No. 46. — P. 2720–2722.
- 17 NCCLS — National Committee for Clinical Laboratory Standards. Reference method for broth dilution susceptibility testing of yeasts. — 2002. — M27-A2.
- 18 NCCLS — National Committee for Clinical Laboratory Standards Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of conidial-forming filamentous fungi. — 2002. — M38-A.

Е.М.Сүлеймен, Ж.А.Ибатаев, Ж.Б.Искакова, М.Ю.Ишмуратова, К.Э.Г.Мартинс

***Achillea micrantha* эфир майының компоненттік құрамы және оның биологиялық белсенділігі**

Мақалада *Achillea micrantha* Willd. (күрделігүлділер тұқымдастығы) өсімдігі эфир майының компоненттік құрамы және биологиялық белсенділігі бойынша мәліметтер келтірілген. Зерттеуге алынған өсімдік шикізаты Қазақстан Республикасының Қарағанды аймағында гүлдеу кезеңінде жиналған. Өсімдіктің эфир майы сулы дистилляция әдісімен алынды, шығымы 0,22 %-ды құрады. Эфир майының компоненттік құрамы Clarus-SQ 8 (PerkinElmer) масс-спектрометриялық детекторлы газдық хроматограф аспабы көмегімен анықталды. Эфир майының микробтарға, зенге, безгекке қарсы, цитоуыттылық, радикалдарға және туберкулезге қарсы белсенділік түрлері зерттелді. Микробқа және зенге қарсы белсенділіктер адам үшін қауіпті саналатын 5 бактерия (*Staphylococcus aureus*, *St. aureus* (MRSa), *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium intracellulare*) және 5 зен (*Candida albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *Aspergillus fumigates*, *Cryptococcus neoformans*) штамдарын пайдалану арқылы анықталды. Безгекке қарсы белсенділік *Plasmodium falciparum* Д6 қарапайымдарын басу қабілеті бойынша зерттелді. Цитотоксикалық белсенділік *Artemia salina* дернәсілдеріне қатысты сынақ бойынша анықталды. Эфир майының радикалға қарсы белсенділігі 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил затына қатысты зерттелді, салыстыру реагенті ретінде галл қышқылы және бутилгидроксианизол қолданылды. Эфир майының туберкулезге қарсы белсенділігі бірінші қатардағы барлық бес препарат (стрептомицин, изониазид, рифампицин, этамбутол және пипразинамид) бойынша сезімтал саналатын H37Rv туберкулез микобактериясына қатысты зерттелді. Зерттеу нәтижесінде *A. micrantha* Willd эфир майының жоғарыда келтірілген белсенділік түрлерін көрсетпейтіндігі немесе төмен дәрежеде көрсететіндігі анықталды. Эфир майы *Artemia salina* дернәсілдеріне қатысты барлық сыналған концентрация мәндерінде (1–10 мг/мл) жоғары улылық көрсетеді.

Е.М.Судеймен, Ж.А.Ибатаев, Ж.Б.Искакова, М.Ю.Ишмуратова, К.Э.Г.Мартинс

Компонентный состав эфирного масла *Achillea micrantha* и его биологическая активность

В статье приведены данные по исследованию компонентного состава и биологической активности эфирного масла *Achillea micrantha* Willd. (семейство сложноцветных). Растительное сырье для исследования было собрано в Карагандинской области в период цветения. Эфирное масло растения было получено с помощью метода гидродистилляции, выход составил 0,22 %. Компонентный состав эфирного масла изучен с помощью газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором Clarus-SQ 8 (PerkinElmer). Изучены антимикробная, противогрибковая, противомаларийная, цитотоксическая, антирадикальная и противотуберкулезная активности эфирного масла. Антимикробная и антигрибковая активность была определена с использованием штаммов патогенных для человека 5 бактерий (*Staphylococcus aureus*, *St. aureus* (MRSA), *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium intracellulare*) и 5 грибов (*Candida albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *Aspergillus fumigates*, *Cryptococcus neoformans*). Антималарийная активность образцов была определена по их активности к ингибированию простейших *Plasmodium falciparum* D6. Цитотоксическая активность проведена с использованием теста на личинках рачков *Artemia salina*. Определение антирадикальной активности эфирного масла проводили по отношению к 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу, в качестве реагента для сравнения использовали галловую кислоту и бутилгидроксианизол. Туберкулезная активность эфирного масла была определена на микобактерии туберкулеза H37Rv, который чувствителен для всех пяти туберкулезных препаратов первого ряда (стрептомицин, изониазид, рифампицин, этамбутол и пипразинамид). В результате исследования установлено, что эфирное масло *A. micrantha* Willd. не обладает или обладает низкой степенью приведенных выше видов активности, проявляет летальную токсичность в отношении личинок *Artemia salina* во всех испытанных концентрациях (1–10 мг/мл).

I.I.Ishmiey, A.U.Aldangurova, Z.S.Khalikova, S.K.Aldabergenova,
V.N.Fomin, A.V.Dik, P.A.Batkov

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: vitfomin@mail.ru)*

Low-temperature pyrolysis of polyethylene

This article describes the commodity polyethylene pyrolysis at temperatures 300–370 °C. It was shown that the yield of gaseous products in these conditions increases with increasing temperature and by prolonging the process. Dependencies are described by using stochastic determined design of experiments. The formal activation energy of the pyrolysis process (7.7 kJ/mol) with producing gaseous components was also determined.

Key words: stochastic determined design of experiment, polyethylene pyrolysis, one-way ANOVA.

The problem of disposal of domestic and industrial waste plastics today is one of the most important components of the fight against pollution. Widespread using of plastic packaging, utensils and other items with small term of operation leads to the fact that a large number of polymer materials is in the dumps. For example, municipal solid waste (MSW) comprises about 3 % of plastic. When the total amount of solid waste in the CIS countries, about 100 million tons per year emitted 3 million tons of plastic products. In most cases, the plastic waste in the CIS countries are not separately disposed of and sent to landfills, or incinerated with the rest of the garbage. In the US and the EU content of plastics in MSW reaches 11 %, and thanks to a system of separate waste collection is possible for specialized processing of polymers.

For such a popular material like polyethylene terephthalate, there are the developed numerous methods of disposal, including not only getting recycled PET, and chemical recycling, leading to the starting materials for its synthesis. Other polymers such as polyacrylates, styrene copolymers, polyolefins, etc. recycled are usually pretty crude methods such as incineration. Slightly less often these wastes are used as secondary raw materials for the production of plastics or subjected to pyrolysis. The most common product in the world of pyrolysis of waste polymers — is a low-grade fuel oil. Waste polyethylene is sometimes used for paraffin production.

Polyolefins as polyethylene and polypropylene comprise the majority of non-utilized waste polymers. With the general trend towards restricting the use of the packaging of these materials in the developed countries, the problem of pollution of the environment is very acute. It should be collected and disposed waste polyolefins which are already in the environment.

The universal method for the disposal of waste polyolefins might be pyrolysis with obtaining the starting materials — ethylene and propylene.

Currently polyethylene pyrolysis relatively well studied. Different investigators considered pyrolysis of low and high density polyethylene [1, 2], mixtures of these polymers [2], mixtures of polyethylene with other materials [3], in the presence of various catalysts, in various atmospheres. The work has a number of common features. In particular the authors suggest that at temperatures below 300 °C pyrolysis does not occur, and its speed becomes noticeable only above 360 °C. In this regard, they learn at a pyrolysis temperature of at least 400 °C. During process in open reactors rising the temperature impacts negatively generally on the proportion of the gaseous products of pyrolysis. First of all this related to the fact that at high temperatures many pyrolysis products are boiled. Supreme alkenes and alkanes output from the reaction zone. Thus the possibility of further destruction of paraffins to form a low molecular weight products is excluded.

It seemed to us interesting to study pyrolysis of commercial polyethylene (packaging film) at relatively low temperatures in the absence of catalysts. Confirmation of the possible formation of gaseous pyrolysis products in these conditions gives hope to increase their output in further experiments using catalysts.

For the experiments was constructed a simple device consisting of a vertical tube furnace, regulated AC source voltage (LATR) and the thermostat through an electronic thermostat C-400. As disposable reactors during pyrolysis applied thin-walled glass tubes with a diameter of 1 cm, which is placed on the bottom weighed polyethylene. In the middle of tube (6 cm from the bottom) was placed a glass wool tampon height of 1.5–2 cm, necessary to prevent carryover of heavy hydrocarbons in the form of mist. The opening of tube was closed with a rubber stopper with a gas outlet pipe of diameter 0.5 cm and a length of 20 cm, serving as reflux. The tube was immersed in a preheated planned temperature tube furnace at the lower edge of the

glass wool to ensure the identity of the pyrolysis conditions. At the end of the scheduled time we determined the mass loss of polyethylene by weighing and calculated the conversion of it into gaseous products α .

In the research has been used stochastic determined design of experiments [4]. Since at this stage there are only two factors: the temperature and the processing time, and later there will be three (the mass fraction of the catalyst will be added), was chosen four-factor design matrix of experiment with three levels of varying factors. In the absence of a catalyst the positions of third and fourth factors have been left vacant. Experimental design and results are presented in Table 1.

Table 1

The plan and the results of the experiment by low-temperature pyrolysis of polyethylene

No.	T, K	τ, min	Vac. 1	Vac. 2	α	k, min^{-1}
1	573	180	1	1	0.04546	0.0002585
2	573	120	2	2	0.030505	0.0002582
3	573	60	3	3	0.01505	0.0002527
4	603	180	2	3	0.04955	0.0002823
5	603	120	3	1	0.0306	0.000259
6	603	60	1	2	0.01662	0.0002793
7	643	180	3	2	0.05403	0.0003086
8	643	120	1	3	0.03625	0.00030765
9	643	60	2	1	0.01423	0.0002897

Even without analyzing of experimental results it is evident that conversion degree actually not exceed 5.5 % which agrees with literature data about the low speed of the process in this temperature range. Processing of the data by methods adopted within the framework of stochastic determined design of experiments has allowed to receive partial depending shown in the Figures 1–4.

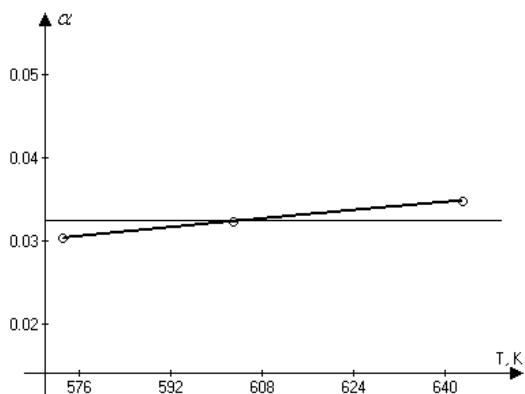


Figure 1. The dependence of conversion degree by the temperature

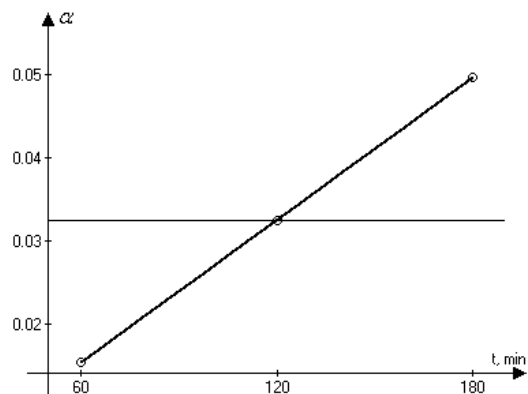


Figure 2. The dependence of conversion degree by the time

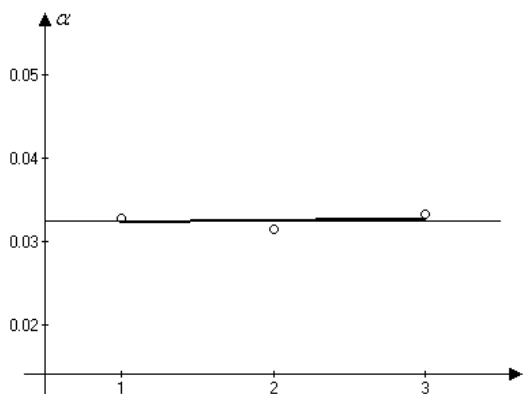


Figure 3. The dependence of conversion degree by the vacant factor 1

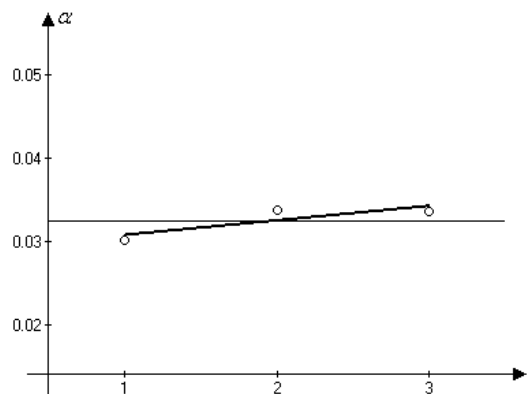


Figure 4. The dependence of conversion degree by the vacant factor 2

The derived formulas and the results of the statistical evaluation are shown in Table 2. Figure 1 shows the partial dependence of output the gaseous products depending the process temperature. This dependence is weak, despite the importance of coefficient of the non-linear multiple correlation (CNMC) exceeding 2 ($t_R=\infty$). One-way ANOVA dispersion analysis depending on output by temperature shows no significance ($F=0.01683 \ll F_{crit.}=5.1432$). Given the sufficient of determinacy depending the degree of conversion of the temperature [5] should recognize the need to use obtained partial dependence of depending on the formula in the final.

Table 2

Partial dependences

Factor	Formula	R	t_R	F ($F_{crit.}=5.1432$)
Temp.	$\alpha = 2.905E-9 * e^{-0.002597 * X_1} * X_1^{2.779}$	1	∞	0.01683
Time	$\alpha = -0.001933 + 2.867E-4 * X_2$	1	∞	308.5055
Vac. 1	$\alpha = 0.03207 + 2.000E-4 * X_3$	0.6902	1.3181	0.3694
Vac. 2	$\alpha = 0.02897 + 0.00175 * X_4$	0.6762	0.7286	0.1379

The dependence of the degree of pyrolysis by time is expressed very clearly. Its importance is beyond doubt as the value of CNMC ($R=1, t_R=\infty$), and by the Fisher test ($F=308.5055 \gg F_{crit.}=5.1432$). Approximating line for the vacant factors (Fig. 3, 4) are close to the line of average values, indicating a satisfactory quality of experiments and calculations. The significance of the second vacant factor for CNMC caused by mathematical reasons, refuted Fisher test value that is consistent with the deterministic component in the framework of SDDE.

Thus, the resulting equation pyrolysis of polyethylene at temperatures 300–370°C can be represented as:

$$\alpha = 2.905E-9 * e^{-0.002597 * X_1} * X_1^{2.779} + 0.001933 - 2.867E-4 * X_2 - 0.03248, \tag{1}$$

$$R = 0.9886, t_R = 106.8179.$$

Calculation by formula (1) shows that the degree of polyethylene conversion into gaseous pyrolysis products increases with increasing temperature and increasing duration of the process. Temperature affects at this less than the time. By using the degree of conversion of the temperature may be obtained rate constants of the formation of the pyrolysis gases:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}; \tag{2}$$

$$k = -Ln(1 - \alpha) / \tau. \tag{3}$$

The values of the rate constants calculated for each experiment by the formula (3) are shown in Table 1. Averaging the values of the constants for each temperature gives values (min^{-1}), by which the conventional method can be calculated seemingly activation energy of process. To this end, coordinates $\ln(k) - 1/T$ find the equation of a line approximating the experimental points by method of least squares (Fig. 5). Tangent of the slope the line is $-\frac{E_a}{R}$.

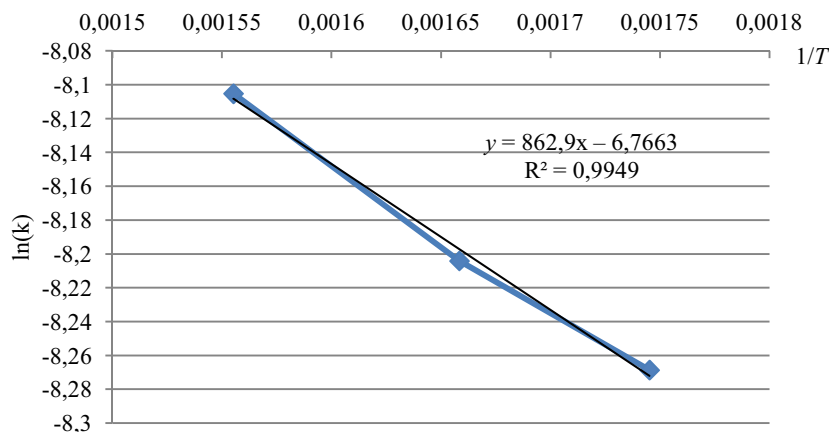


Figure 5. The straight line to calculate the activation energy

The activation energy calculated by this method is only 7.7 kJ/mol. The calculation of the formula

$$E_a = R \times \ln \left[\frac{\tau_2 \ln(1 - \alpha_1)}{\tau_1 \ln(1 - \alpha_2)} \right] / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

leads to this same value.

Literature survey reveals that the activation energy of pyrolysis polyethylene depends on the temperature and the type of polymer. However, it is within 190–320 kJ/mol [6]. The approximate calculation of the activation energy based the rules of the van't Hoff formula giving in this case the values of 273–344 kJ/mol, which generally consistent with the literature data. We can conclude that the processes leading to the formation of gaseous products of pyrolysis, are subordinate and occur after the start of degradation of macromolecules resulting from the exothermic process stabilization of radicals and other intermediates.

Summing up we can say that our chosen method of studying the pyrolysis of polyethylene allows to estimate the kinetic parameters of the degradation of polyethylene at temperatures 300–400 °C and can be used for further study of the catalytic cracking of the polymer.

References

- 1 *Artetxe M., Lopez G.* Kinetic modeling of the cracking of HDPE pyrolysis volatiles on a HZSM-5 zeolite based catalyst // *Chemical Engineering Science*. — 2014. — Vol. 116. — P. 635–644.
- 2 *Roberto A., Gorka E.* Principal component analysis for kinetic scheme proposal in the thermal pyrolysis of waste HDPE plastics // *Chemical Engineering Journal*. — 2014. — Vol. 254. — P. 357–364.
- 3 *Jong-Ki J., Young-Kwon P.* Pyrolysis of an LDPE-LLDPE-EVA copolymer mixture over various mesoporous catalysts // *Korean Journal of Chemical Engineering*. — 2012. — Vol. 29. — P.196–200.
- 4 *Belyaev C.V., Malyshev V.P.* Ways of the stochastic determined design of experiment development // *Complex processing of mineral resources of Kazakhstan. State. Problem. Solutions. Almaty. Information technology in mineral complex*. — 2008. — Vol. 9, Chapter 8. — P. 599–633.
- 5 *Fomin V.N., Dik A.V.* Using one-way analysis of variance in the stochastic determined design of experiment // *Bull. of Kazan University. Chemistry Ser.* — 2015. — No. 1(58). — P. 17–20.
- 6 *Westerhont R.W.J., Waanders J.* Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene and Polystyrene. Modeling, Experimental Determination and Comparison with Literature Models and Data // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1997. — No. 36. — P. 1955–1964.

И.И.Ишмиев, А.У.Алдангурова, З.С.Халикова, С.К.Алдабергенова,
В.Н.Фомин, А.В.Дик, П.А.Батков

Полиэтиленнің төмен температуралы пиролизі

Мақалада 300–370 °C температура аралығындағы тауарлы полиэтиленнің пиролизі жайында жазылған. Ұсынылған реакциялық жағдайда газ түріндегі өнімдер шығымының артуы, температураның және үдерістің жалғасуының өсуіне тікелей тәуелділігі көрсетілген. Тәуелділіктер тәжірибелерді ықтималдылық-детерминирленген жобалау арқылы талданды. Газды өнімдердің түзілуімен жүретін, 7,7 кДж/моль-ға тең, пиролиз үдерісінің белсенділік энергиясы анықталды.

И.И.Ишмиев, А.У.Алдангурова, З.С.Халикова, С.К.Алдабергенова,
В.Н.Фомин, А.В.Дик, П.А.Батков

Низкотемпературный пиролиз полиэтилена

В статье описан пиролиз товарного полиэтилена при температурах 300–370 °C. Показано, что выход газообразных продуктов в этих условиях растет с ростом температуры и при увеличении продолжительности процесса. Зависимости описаны с помощью вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. Найдена формальная энергия активации процесса пиролиза с образованием газообразных продуктов, составляющая 7,7 кДж/моль.

Б.Х.Мұсабаева, М.М.Слямова, Л.К.Оразжанова,
З.Ж.Арипжанова, К.Б.Мұрзағұлова

Семей қаласының Шәкәрім атындағы мемлекеттік университеті
(E-mail: binur60@mail.ru)

Туберкулезге қарсы препараттарды геллан және полиэлектролитті мультикабаттармен капсулдеу мүмкіндігін зерттеу

Мақала геллан биополимерін матрица ретінде пайдаланып, хитозан және декстрансульфаттан тұратын полиэлектролитті мультикабаттармен туберкулезге қарсы препараттарды капсулдеу мүмкіндігін зерттеуге арналған. Алынған капсулалар растрлі электрондық микроскопия әдісімен зерттелген. Туберкулезге қарсы препараттарды капсулаға енгізу тиімділігі анықталған.

Кілт сөздер: туберкулезге қарсы препараттар, геллан, полиэлектролитті мультикабаттар, хитозан, декстрансульфат.

Kipicne

Медицинаның соңғы жетістіктеріне қарамастан, туберкулез әлі де ғаламдық өзекті мәселе болып тұр, себебі әлем бойынша жыл сайын миллиондаған адам осы аурумен ауыруда. Сонымен қоса туберкулездің резистентті, яғни дәріге төзімді, формаларын емдеу тиімділігі, әлі де төмен. Дәріге төзімді туберкулез көпшілік дәрілік-төзімді және мол дәрілік-төзімді (КДТ-ТБ және МДТ-ТБ) болып бөлінеді. Әлемде КДТ-ТБ емдеу тиімділігі 48 % құрайды, емдеу барысында өлім пайызы — 15 %, әдетте дәрілерге жанама реакциялармен байланысты болатын емдеуден бастарту — 28 %. Мұндай аурулар қысқа уақыт ішінде өздерімен қатынаста болған 25 адамға КДТ-ТБ жұқтыра алады. МДТ-ТБ емдеу тиімділігі 33 % құрайды, өлім — 26 % [1].

Дәріге төзімді туберкулез (ДТ-ТБ) түптеп келгенде емделеді, бірақ пациент 6 антибиотиктен тұратын емдеу курсына өтуі тиіс, 2–3 жыл бойы тәулігіне 20 дәрі қабылдауы керек. Емделуге жанама әсерлер қабаттасады, оның ішінде жүрек айну, ағыл-тегіл құсу, дәрілік гепатит, агрессивті мінез-құлық, бас айналу, диарея, естімей қалу, күйзеліс, галлюцинация, летаргия. Кейбір емделушіге жанама әсерлерден арылу үшін қосымша дәрілер беру керек. Яғни емдеу процесі емделушінің тұрмыс сапасын төмендетеді: тіпті өзіне қол салу жағдайлары орын алған. Сондықтан ДТ-ТБ бар емдеуін жетілдірудің кез келген әрекеті өзекті және әлеумет үшін маңызды.

Осындай міндеттердің қатарына мөлшерлеуді оңтайландыру, препараттардың әрекетін ұзарту, биожетімділігін арттыру, сонымен қатар әр түрлі туберкулезге қарсы препараттарды (ТҚП) қауіпсіз үйлестіре қолдану жолдарын іздестіру жатады, бұлар ДТ-ТБ емдеу ұзақтығын азайтып, аурудың тұрмыс сапасын арттырады.

Полимерлі мультикабаттарды биомедициналық мақсатта қолдану мүмкіндіктері [2, 3] шолуда қарастырылған. Бірақ ондада полиэлектролитті комплекстерді пайдалану жайлы мәліметтер аз. LbL (Layer by Layer deposition) техникасымен алынған мультикабатты полиэлектролитті капсулалар рекомбинатталған инсулинді пероральды жеткізу үшін қолданылған [4], аниондық және катиондық полисахаридтар қабаттарынан түзілген микробөлшектер құрамына инсулиндер енгізілген, сонымен қоса инсулиннің биожетімділігін арттыру үшін протеазалар ингибиторлары қоса енгізілген.

Ерекше айта кететін жайт, осы жолмен алынған микрокапсулалар қышқылдық ортада (асказанда) әбден тұрақты болған, ал рН бейтарап шамаларында (ішек ортасы) инсулинді бөліп, жылдам ыдырап кеткен. LbL техникасының тағы бір маңызды ерекшелігі — ол микрокапсулаларға басқа әрекет етуші бастама, мысалы, протеаза ингибиторын қосымша қосуына мүмкіндік береді. Бұл жағдайда бейтарап ортада ерітіндіге бөлініп шығатын микрокапсулденген инсулин протеазалар әсерінен қорғалады, ал бұл жағдай оның биожетімділігін арттырады. Алайда бұл зерттеулер фундаменталды сипатта және осы уақытқа дейін емдеу тәжірибесінде қолданыс таппаған.

Әдебиетте ТҚП көп қабатты капсулаларға енгізудің кейбір нәтижелері келтірілген. Мысалы, рифампицинді рН=2 шамасында поливинилхлоридоннан (ПВПД) және полиметилакрил қышқылынан тұратын 8 қабатты, өлшемі бірнеше микрон болатын капсулаларға енгізген. рН=7,4 кезінде дәрі 90 %-ға босап шыққан; *in vitro* және *in vivo* зерттеу нәтижелері инкапсулденген және бос

препараттар бірдей емдік әрекет ететіні көрсетілген [5]. Алайда бұл жағдайда қабаттар полиэлектролитті комплекс түзу арқылы емес, сутектік байланыс арқылы әрекеттесетінін атап өту керек.

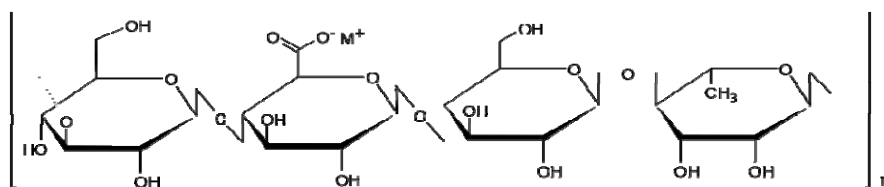
Р.И.Мұстафин қызметкерлерімен бірге [6] моноқабатты интерполиэлектролитті комплекс (анионды және катионды табиғаты бар эудрагиттер) негізінде дәрілік заттарды ішекке пероральды жеткізу жүйесін алу технологиясын әзірлеген.

Берілген жұмыстың мақсаты туберкулезге қарсы препараттардың, нақты айтқанда, формуласында геллан мен хитозан және декстрансульфаттан тұратын полиэлектролитті мультиқабаттары бар капсулаларға пиразинамид, изониазид немесе моксифлоксацин препараттарын енгізу мүмкіндігін зерттеу болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

Жоғарыда аталған жұмыста [4] инсулиннің өзі жоғары молекулалы ақуыз, ал біздің пайдаланған препараттарымыз төменгі молекулалық қосылыстар, сондықтан бізге капсула дайындау үшін полимерлі матрица қажет. Осындай матрица ретінде биополимер геллан таңдалды. Соның ішінде Қытайда өндірілген төмен ацетилденген геллан алынды.

Геллан — *Sphingomonas elodea* бактерияларынан туындайтын сызықты анионды полисахарид. 1:2:1 молярлы қатынастағы α -L-рамноза, β -D-глюкоза, β -D-глюкуронат сияқты мономерлі бірліктерден тұрады. Сілтімен өңдей отырып, төмен ацетилденген геллан алады (low-acyl) (1-сур.).

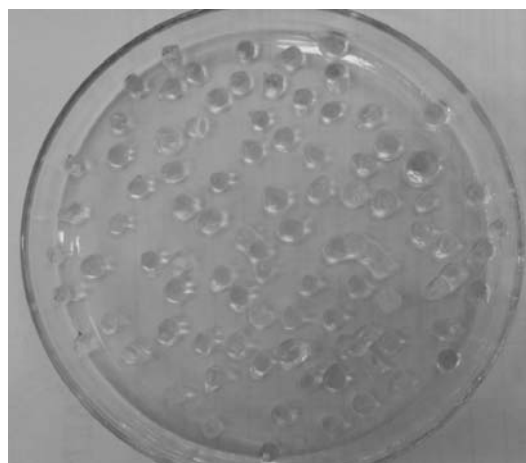


1-сурет. Төмен ацетилденген геллан формуласы

Полиэлектролит ретінде оң зарядты полиэлектролит хитозан және теріс зарядты полиэлектролит декстрансульфат таңдалынды. Жұмыста суда еритін хитозан, молекулалық массасы ≥ 8000 Да («Биопрогресс» ЖАҚ, Мәскеу) және натрий декстрансульфаты, 500 кДа (Sigma-Aldrich) пайдаланды.



2-сурет. Туберкулезге қарсы препараттар енгізілген геллан капсулаларын алу схемасы



3-сурет. Полиэлектролитті мультиқабаттармен қапталған пиразинамид-геллан капсулалары

Гелланды капсулалар кеңінен қолданылып жүрген ионотропты гель түзу әдісімен алынды. 1% (3%) геллан ерітіндісі 0,01 г/мл пиразинамид (немесе 0,02 г/мл изониазид/моксифлоксацин) ерітіндісімен бірге 90°C дейін қыздырылды. Алынған ерітінді, 2-суретте көрсетілгендей, медициналық шприц пайдаланып, 1% кальций хлориді ерітіндісіне тамшылатып енгізілді. Орташа диаметрі 3–3,5 мм мөлшері бойынша таралатын мөлдір капсулалар алынды (3-сур.). Алынған капсулалар кальций хлориді ерітіндісінде 10 мин бойы ұсталып, одан кейін елеуіш арқылы өткізіліп,

20 мл сумен шайылды. Капсулалар аздап ауада кептіріліп, ал ерітіндісі дәрі-дәрмекті гелланға енгізу тиімділігін анықтау үшін пайдаланды.

Ерітіндідегі пиразинамид мөлшері Spеcord 210 (Германия) аспабында, Қазақстандық фармакопейда [7] көрсетілгендей, 268 нм толқын ұзындығында спектрофотометрия әдісімен анықталды. Изониазид мөлшері броматометрия әдісімен анықталды. Моксифлоксацин мөлшерін анықтау 295 нм толқын ұзындығында спектрофотометрия әдісімен жүргізілді [7].

Геллан капсулаларын полиэлектrolитті мультикабаттармен қаптау үшін LbL техникасы пайдаланды. Ол үшін алынған гелланды капсулалар кезекпен алдымен декстрансульфат ерітіндісіне (натрий хлоридінің 0,5 % ерітіндісінде дайындалған) салынды, екі рет сумен шайылды, одан кейін 0,5 % хитозан ерітіндісіне (сірке қышқылының 3 % сулы ерітіндісінде дайындалған) салынып, тағы да сумен шайылды. Осы процедура 20 рет қайталанды. Осылайша оң және теріс зарядталған полиэлектrolиттердің 20 қабаты пайда болды.

Нәтижелерді талдау

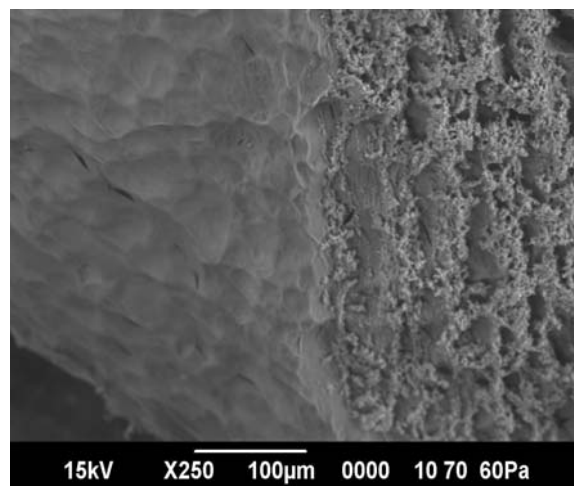
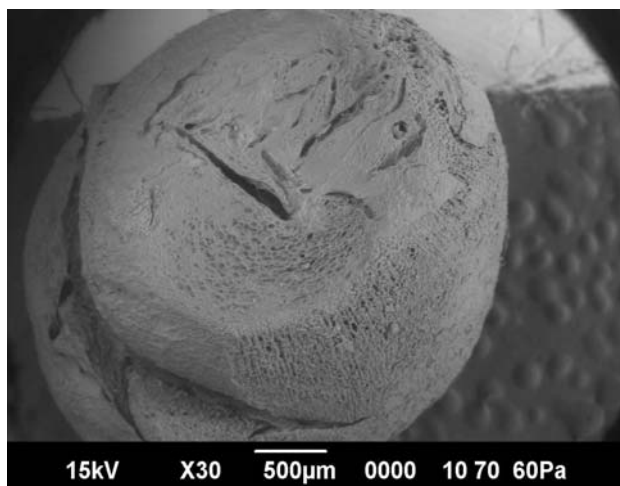
Пиразинамид, изониазид, моксифлоксацинды капсулаға енгізу тиімділігін анықтау нәтижелері төменгі кестеде көрсетілген.

К е с т е

Геллан негізіндегі капсулаларға препараттарды енгізу тиімділігі (%)

Капсула матрицасы	Тәжірибе номері	Препарат		
		Пиразинамид	Изониазид	Моксифлоксацин
1 % геллан	1	22	26	32
	2	23	27	31
	3	23	26	30
3 % геллан	1	24	22	50
	2	26	21	50
	3	25	23	49
3 % геллан және хитозан	1	27	32	52
	2	28	33	53
	3	27	30	53

Жоғарыда көрсетілген мәліметтер бойынша, препараттарды енгізу тиімділігі геллан концентрациясы артқан сайын артады. Сонымен қоса $\geq 2\%$ концентрациядағы гелланнан капсулаларды дайындаған кезде гидрогель пайда болады, олар құрғатқаннан кейін формасын сақтап қалады (диаметрі 3–3,5 мм гидрогель капсулаларынан құрғатқаннан кейін диаметрі 1 мм гранулалар пайда болады) және қайтадан суға салған кезде бұндай гранулалар өзінің алғашқы формасына және мөлшеріне қайтып келеді. Геллан хитозанмен комплекс түссе, енгізу тиімділігі одан да көп артатыны анықталды (кестені қара).



4-сурет. Полиэлектrolитті мультикабаттары бар геллан-изониазид капсулалары (кесіндіде)

4-суретте төмен вакуумды растрлы электронды микроскопия әдісімен «JEOL» фирмасының (Жапония) «JSM-6390 LV» аспабында алынған микрофотографиялар көрсетілген. Оң жақ суретте кесіндіде геллан мен полиэлектролитті қабатар асындағы шекара жақсы көрінеді.

Қорытынды

Сонымен, тәжірибе жүзінде полимерлі матрица ретінде гелланды пайдаланып, туберкулезге қарсы 3 препарат — пиразинамид, изониазид және моксифлоксацинді ионотропты гель түзу әдісімен капсулдеу жүргізілді. Капсулаларға препараттарды енгізу тиімділігі анықталды. Капсулаларды полиэлектролиттердің мультикабаттарымен қаптау мүмкін екендігі анықталды. Алынған капсулалар дәрілерді жеткізу жүйесі ретінде қолдану үшін зерттелетін болады.

Жұмыс ҚР БЭФМ Ғылым комитетінің қаржылық қолдауымен жүргізілген, грант № 0794/ГФ4.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Ежегодный отчет ВОЗ. — 2014. // <http://who.int/gho/publications/en/>
- 2 Pavlukhina S., Sukhishvili S. Polymer assemblies for controlled delivery of bioactive molecules from surfaces // *Adv. Drug Deliv. Rev.* — 2011. — Vol. 63. — P. 822–836.
- 3 Soike T., Streff A.K., Guan C., Ortega R., Tantawy M., Pino C., Shastri V.P. Engineering a Material Surface for Drug Delivery and Imaging using Layer-by-Layer Assembly of Functionalized Nanoparticles // *Advanced Materials.* — 2010. — Vol. 22(12). — P. 1392–1397.
- 4 Печенкин М.А. Мультифункциональные полиэлектролитные микрочастицы для пероральной доставки рекомбинантных инсулинов: Дис. ... канд. мед. наук. — 2012. — 158 с. // Российская государственная библиотека: 04201350872. [ЭР]. Режим доступа: <http://dlib.rsl.ru/rsl>.
- 5 Anil Kumar N., Basu Ray S., Nagaraja V., Raichur Ashok M. Encapsulation and release of rifampicin using poly(vinyl pyrrolidone)-poly(methacrylic acid) polyelectrolyte capsules // *Materials Science and Engineering: C.* — 2009. — Vol. 29(8). — P. 2508–2513.
- 6 Мустафин Р.И., Буховец А.В., Гарипова В.Р., Ситенков А.Ю., Шамсутдинова А.Р., Кеменова В.А., Ромбаут П., Мотер Г. Ванден. Сравнительная оценка новых носителей для контролируемой доставки лекарственных веществ на основе Eudragit® еро/1100 интерполиэлектролитных комплексов // *Химико-фармацевтический журнал.* — 2012. — № 8. — С. 42–46.
- 7 Государственная фармакопея Республики Казахстан: В 2 т. — 1-е изд. — Т. 2.— Алматы: Жибек жолы, 2009. — 804 с.

Б.Х.Мусабаева, М.М.Слямова, Л.К.Оразжанова, З.Ж.Арипжанова, К.Б.Мурзагулова

Изучение возможности капсулирования противотуберкулезных препаратов с помощью геллана и полиэлектролитных мультислоев

Статья посвящена исследованию возможностей капсулирования противотуберкулезных препаратов полиэлектролитными мультислоями из хитозана и декстрансульфата с использованием в качестве матрицы биополимера геллана. Полученные капсулы изучены методом растровой электронной микроскопии. Определена эффективность включения противотуберкулезных препаратов в капсулы.

B.Kh.Mussabayeva, M.M.Slyamova, L.K.Orazzhanova, Z.Zh.Aripzhanova, K.B.Murzagulova

Study of possibilities of encapsulation of the antituberculous drugs by using of gellan and polyelectrolytic multilayers

The article is devoted to research of opportunities of encapsulation of antituberculous drugs by polyelectrolytic multi-layers from hitosan and dextransulfate with use as a gellan biopolymer matrix. The prepared capsules are studied by method of a raster submicroscopy. Efficiency of inclusion of antituberculous drugs in capsules is defined.

References

- 1 *Annual report of the World Health Organization*, 2014, <http://who.int/gho/publications/en/>
- 2 Pavlukhina S., Sukhishvili S. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2011, 63, p. 822–836.
- 3 Soike T., Streff A.K., Guan C., Ortega R., Tantawy M., Pino C., Shastri V.P. *Advanced Materials*, 2010, 22(12), p. 1392–1397.
- 4 Pechenkin M.A. *Multifunctional polyelectrolyte microparticles for oral delivery of recombinant insulin*: PhD thesis, 2012. 158 p.; Russian state library 04201350872, <http://dlib.rsl.ru/rsl>.
- 5 Anil Kumar N., Basu Ray S., Nagaraja V., Raichur Ashok M. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(8), p. 2508–2513.
- 6 Mustafin R.I., Bukhovets A.V., Garipova V.R., Sitenkov A.Yu., Shamsutdinova A.R., Kemenova V.A., Rombout P., Mooter G. Vanden. *Chemical-pharmaceutical journal*, 2012, 8, p. 42–46.
- 7 *State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan*. In 2 vol., 1st ed., Almaty: Zhibek Zholy, 2009, 2, p. 804.

УДК 541.64: 544.725

И.В.Корольков

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;
Институт ядерной физики Республики Казахстан, Астана
(E-mail: korolkovelf@gmail.com)*

Окислительная модификация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и исследование устойчивости окисленной поверхности

В статье представлены результаты применения современных систем окисления для эффективного и нетоксичного окисления трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ) с целью увеличения водопроницаемости и улучшения транспортных характеристик мембран. Были использованы две окислительные системы: в H_2O_2 под УФ-светом (H_2O_2/UV) и в системе Фентона под видимым светом (Fenton/vis). Поверхность функционализированных мембран была охарактеризована методами колориметрии, краевого угла смачивания, ИК-спектроскопией и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Было найдено, что окисление приводит к увеличению водопроницаемости мембран на 28 % с использованием окисления в системе H_2O_2/UV и на 13 % — в системе Fenton/vis. Также было изучено старение окисленного слоя в течение 360 дней, показана стабильность окисленной поверхности.

Ключевые слова: трековые мембраны, окисление, пероксид водорода, система Фентона, производительность мембран.

Введение

В связи с нарастающей проблемой нехватки питьевой воды, в том числе и в Казахстане, исследования методов по получению и очистке воды становятся крайне актуальными. Среди фильтрационных методов очистки воды особое место занимают фильтры на основе трековых мембран [1–3]. Технологии на основе мембранных методов разделения веществ отличаются высокой эффективностью, низким расходом материалов, мобильностью, модульной структурой и легкостью управления, что является основанием для включения мембранных технологий в новый перспективный сектор высоких технологий, ориентированный на активное развитие многофункциональных и практических приложений. Среди широкого спектра типов мембран трековые мембраны (ТМ) имеют свои преимущества: экологическая безопасность, высокая химическая и термическая стабильность, прочность и узкое распределение пор по размерам. Все это определило их применение в процессах разделения, микрофильтрации воды, различных коллоидных растворов и сложных смесей биополимеров, в нанокатализе и наносенсорах, в биотехнологии и медицине [4].

В настоящее время во многих лабораториях мира ведутся интенсивные исследования по созданию простых и технологичных методов модификации поверхности трековых мембран, позволяющих придать им требуемые свойства и таким образом получить ТМ с уникальными техническими характеристиками. Уже освоен ряд физических и химических методов модификации поверхностей ТМ, позволяющих придать им требуемые гидрофильные свойства. Широко практикуемые подходы к повышению гидрофильности ТМ в большинстве случаев основаны на ковалентном присоединении гидрофильных полимеров на поверхность пор [5, 6]. Однако этот способ чаще всего приводит к значительному сужению и неконтролируемому «зашиванию» пор за счёт неоднородной плотности приши-

того к поверхности полимера по длине капилляра, что в конечном результате существенно влияет на производительность мембраны. Одним из наиболее эффективных и чистых с точки зрения невнесения дефектов в поверхность мембраны является метод обработки в плазме тлеющего разряда [7, 8], однако существенным недостатком этого метода является малое время жизни гидрофильного состояния поверхности: после обработки в плазме поверхность загрязняется при взаимодействии с окружающей средой и восстанавливает свои гидрофобные свойства уже через 1–2 суток.

Таким образом, целенаправленная модификация поверхностного слоя мембраны для увеличения ее гидрофильности является актуальной проблемой. При этом следует учитывать, что разрабатываемые методы и методики гидрофилизации должны обеспечивать повышение производительности мембраны при сохранении ее высокой селективности и механической прочности, а также с сохранением эффекта от окисления в течение длительного времени. Вместе с тем, они должны быть экологически безопасными и нетоксичными для дальнейшего применения в биомедицинских целях.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реагенты. Объектом исследования служила ПЭТФ пленка торговой марки Hostaphan® RNK-12,0 производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 12 мкм, плотность материала — 1,4 г/см³. Образцы ПЭТФ пленок облучали ионами ⁸⁴Kr¹⁵⁺ с энергией 1,75 МэВ/нуклон, флюенс 4,3·10⁷ на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Астанинский филиал Института ядерной физики). После химического травления в 2,2 М растворе гидроксида натрия при 85 °С получали мембраны с диаметром пор 400±20 нм.

Окисление ПЭТФ ТМ перекисью водорода под воздействием УФ света. Образцы ПЭТФ ТМ (5×7,5 см²) окисляли в растворе H₂O₂ в диапазоне концентраций 7,5–300 мМ, при рН=3 (HCl). Окисление проводили в течение 15–180 мин в трех параллельных экспериментах. После окисления образцы промывали деионизированной водой два раза, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч. Окисление проводили в УФ-боксе с ртутными лампами 190 W при 254 нм.

Окисление ПЭТФ ТМ с помощью гидроксид-радикала, генерируемого в реакции Фентона под воздействием видимого света. Образцы ПЭТФ ТМ (5×7,5 см²) окисляли в растворе H₂O₂ в диапазоне концентраций 7,5–300 мМ, с добавлением реактива Фентона с концентрацией 0,75–30 мМ раствора FeCl₂. Необходимо, чтобы соотношение было [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1/10, рН=3,0 (HCl). Окисление проводили в течение 15–180 мин в трех параллельных экспериментах. После окисления образцы промывали в 4,5 М HCl, затем дважды в деионизированной воде, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 ч. Для окисления в видимом свете были использованы галоген-вольфрамовые лампы (100 Вт).

Количественная оценка концентрации концевых функциональных групп на поверхности ПЭТФ ТМ. Образец ПЭТФ ТМ размером 1 см² помещали в 10 мл щелочного раствора (NaOH, рН=10) толуидинового синего (ТС) с концентрацией 5·10⁻⁴ М и непрерывно встряхивали на шейкере в течение 3 ч, обеспечивая таким образом наиболее полную сорбцию красителя на поверхность мембраны.

По окончании встряхивания образец промывали в растворе NaOH (рН=10) и дважды в деионизированной воде, после чего высушивали на фильтровальной бумаге на воздухе. Десорбцию окрашенных образцов проводили в 5 мл 50 % раствора уксусной кислоты в течение 10 мин при интенсивном встряхивании на шейкере. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора определяли при длине волны 633 нм, концентрацию концевых карбоксильных групп — по калибровочному графику.

Краевой угол смачивания (КУС). Краевой угол смачивания был измерен на приборе «Гониометр Krüss DSA100» (Krüss GmbH, Germany) в лаборатории радиационной химии полимеров (Университет Hacettepe, Анкара, Турция) при T = 21 °С. Угол смачивания оценивали с помощью метода статичной капли, объем капли составлял 10 мкл, среднее значение КУС было получено путем измерения пяти различных положений каждого образца.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры были сняты на ИК-Фурье спектрометре Cary 600 Series производства Agilent Technologies (США) с использованием приставки однократного отражения на алмазе Gladiatr производства PIKE (США). Все измерения проводили при разрешении 2,0 см⁻¹ и температуре 21 °С, количество сканирований составляло не менее 32. Полученные спектры были обработаны в программе Agilent Resolution Pro.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Состав поверхности образцов определяли методом РФЭС на интегрированном РФЭ спектрометре K-Alpha фирмы «Thermo Scientific» (США) в Национальном нанотехнологическом центре UNAM (Анкара, Турция). Спектры регистрировали в режиме CAE (Pass Energy 200,0 эВ) с шагом 1,0 эВ. Спектры высокого разрешения (C, N, F и O) записывали в аналогичном режиме с Pass Energy, равной 30,0 эВ, и с шагом 0,1 эВ. Обработку полученных данных выполняли при помощи программного обеспечения Advantage.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ). Морфологию поверхности окисленных и модифицированных полимерных пленок исследовали сканирующим зондовым микроскопом (СЗМ) SmartSPM-1000 фирмы AIST-NT в атмосферных условиях в полуконтактном режиме с использованием кремниевого кантилевера NSG10 фирмы NT-MDT с радиусом острия не более 10 нм. Массив данных, получаемых с помощью СЗМ, обрабатывали и анализировали с помощью программы Gwyddion.

Производительность мембран. Производительность исходной (травленной) и модифицированных ПЭТФ трековых мембран определяли согласно стандартной методике [9]. Результаты измерений выражали в единицах л/ч·м², для каждого образца проводили минимум 10–15 измерений.

Производительность мембран по воде определяли при перепаде давления 0,15 МПа, пропуская деионизированную воду (18,2 МΩ) через образцы трековых мембран диаметром 25 мм, толщиной 12 мкм.

Значения удельной производительности мембран рассчитывали по уравнению Хагена-Пуазейля

$$Q = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot r} \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (1)$$

где Q — поток (воды) через мембрану при движущей силе $\Delta P/\Delta x$ (ΔP — разность давлений; Δx — толщина мембраны); r — радиус пор; η — вязкость жидкости; ε — пористость мембраны.

Результаты и обсуждение

Окисление ПЭТФ ТМ различными методами. Поверхность ПЭТФ можно характеризовать как умеренно гидрофильную, поэтому увеличение гидрофильности поверхности расширяет диапазон функциональных свойств этого полимера посредством проведения химической модификации поверхности, включающее ковалентное присоединение различных функциональных групп, а также увеличение концентрации карбоксильных групп посредством окисления в различных системах [9].

Сильнейшую активизацию процесса окисления перекисью водорода (ПВ) с образованием гидроксид-радикала вызывает фотолиз (ультрафиолетовое облучение). В этих условиях происходит разложение ПВ и образование HO^\bullet радикалов, сопровождающиеся рядом побочных реакций с образованием таких частиц, как HO_2^\bullet , HOO^\bullet , O_2 и др.

Модификацию поверхности стенок пор мембран проводили окислением с использованием современных нетоксичных и экологически чистых окислительных систем. Ранее лабораторией трековых мембран АФ ИЯФ была установлена эффективность применения окислительных систем на основе H_2O_2 [10] для изменения химического состава и морфологии поверхности ПЭТФ ТМ. Системы раствор пероксида водорода под УФ-облучением ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) – система Фентона под видимым светом (Fenton/vis) показали наибольшую эффективность. В данной работе представлены результаты подробного исследования использования данных окислительных систем с целью придания мембранам новых характеристик.

Так как важнейшим параметром в мембранно-разделительных процессах являются свойства поверхности материала, то нами была всесторонне исследована именно поверхность травленных и модифицированных мембран.

Окисление трековых мембран было выполнено в растворе перекиси водорода под УФ-облучением и в растворе Фентона под видимым облучением при постоянной температуре и концентрации окислительного агента, тогда как время окисления изменялось от 30 до 180 мин.

Анализ эффективности окисления по параметру концентрации COOH -групп проводили методами специфического окрашивания с красителем толуидиновым синим, способным селективно взаимодействовать с карбоксильными группами [11]. Первоначально общая концентрация карбоксильных групп на поверхности и внутри пор в травленной мембране составила $0,90 \pm 0,21$ нМ/см² и постепенно возрастала в ходе окисления, достигнув $1,92 \pm 0,21$ нМ/см² при окислении в системе Fenton/vis, однако окисление в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ привело к значительному возрастанию COOH -групп, которое достигло $15,35 \pm 0,44$ нМ/см² после 180 мин облучения. Результаты представлены на рисунке 1.

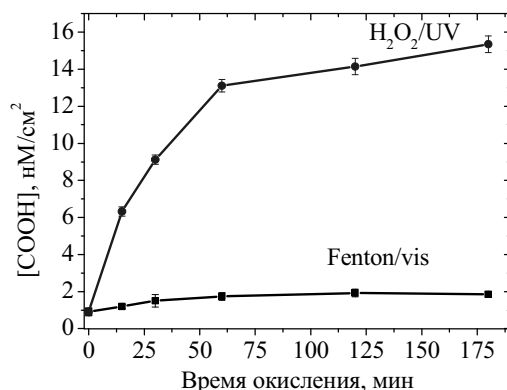


Рисунок 1. Изменение концентрации карбоксильных групп ПЭТФ ТМ при окислении в системах H₂O₂/UV и Fenton/vis

Гидрофильные свойства были оценены методом определения краевого угла смачивания по воде. Результаты представлены на рисунке 2. Было найдено, что краевой угол смачивания уменьшился на $6,4^{\circ} \pm 1,3$ при окислении в H₂O₂/UV и на $3,6^{\circ} \pm 1,3$ в случае окисления в системе Fenton/vis.

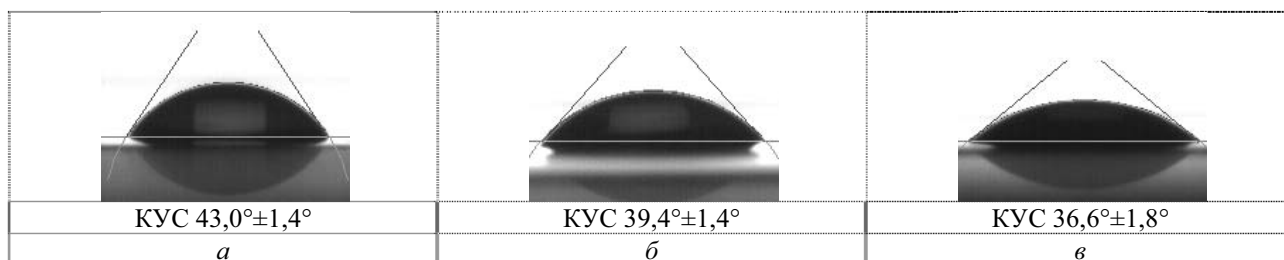


Рисунок 2. Изменение краевого угла смачивания ПЭТФ ТМ (а) при окислении в системе Fenton/vis 180 мин (б) и H₂O₂/UV 180 мин (в)

Ранее другими авторами были достигнуты наилучшие результаты при окислении в плазме при различных условиях, так, угол смачивания уменьшился с 75° до 35° [12] и с 71° до $38,5^{\circ}$ [13]. Однако окисленный слой, полученный данными методами, являлся нестабильным и терял приобретенные гидрофильные свойства уже после нескольких суток хранения на воздухе.

Исследование окисленных ПЭТФ ТМ РФЭС и ИК-спектроскопией, АСМ. Травленная и окисленная ПЭТФ ТМ были также изучены методом РФЭС-спектроскопии. Данный метод позволяет изучить химический состав поверхности материала глубиной до 10 нм. На рисунке 3 представлены РФЭС C_{1s} и O_{1s} спектры высокого разрешения. C_{1s} спектр представлен тремя пиками C–C/C–H групп ($\sim 284,6$ eV), C–OH/C–O–C групп при $\sim 286,2$ eV и COOH групп при $\sim 288,6$ eV. O_{1s} спектр имеет два пика $\sim 531,5$ eV (C=O) и при $533,8$ eV (C–O).

Сводные результаты, полученные после обработки спектров, представлены в таблице 1. Наблюдается повышение содержания кислорода карбоксильных и гидроксильных групп.

ИК-спектры травленных и окисленных ПЭТФ ТМ показаны на рисунке 4. Основные полосы поглощения: 3432 см⁻¹ (O–H), 2972 см⁻¹ (ароматические C–H), 2910 см⁻¹ (алифатический C–H), 1715 см⁻¹ (C=O группа), 1615 , 1470 , 1430 , 1409 см⁻¹ (ароматические колебания углеродного скелета), валентные колебания C(O)–O связей эфирных групп (1238 см⁻¹), 980 см⁻¹ (O–CH₂) [14]. Главное отличие между спектрами облученной, травленной и окисленной ПЭТФ ТМ состоит в соотношении полос поглощения при 1715 (ν C=O) см⁻¹, что хорошо видно из увеличенной части спектра.

Особый интерес в ходе окисления представляют морфологические изменения поверхности ПЭТФ ТМ, так как дальнейшая функционализация и практическое применение будут тем успешнее, чем менее поврежденной окажется поверхность ТМ.

Анализ поверхности мембран методом АСМ позволил определить среднее значение шероховатости в наномасштабе. Снимки, сделанные с помощью СЗМ для каждого исследуемого образца, представлены на рисунке 5.

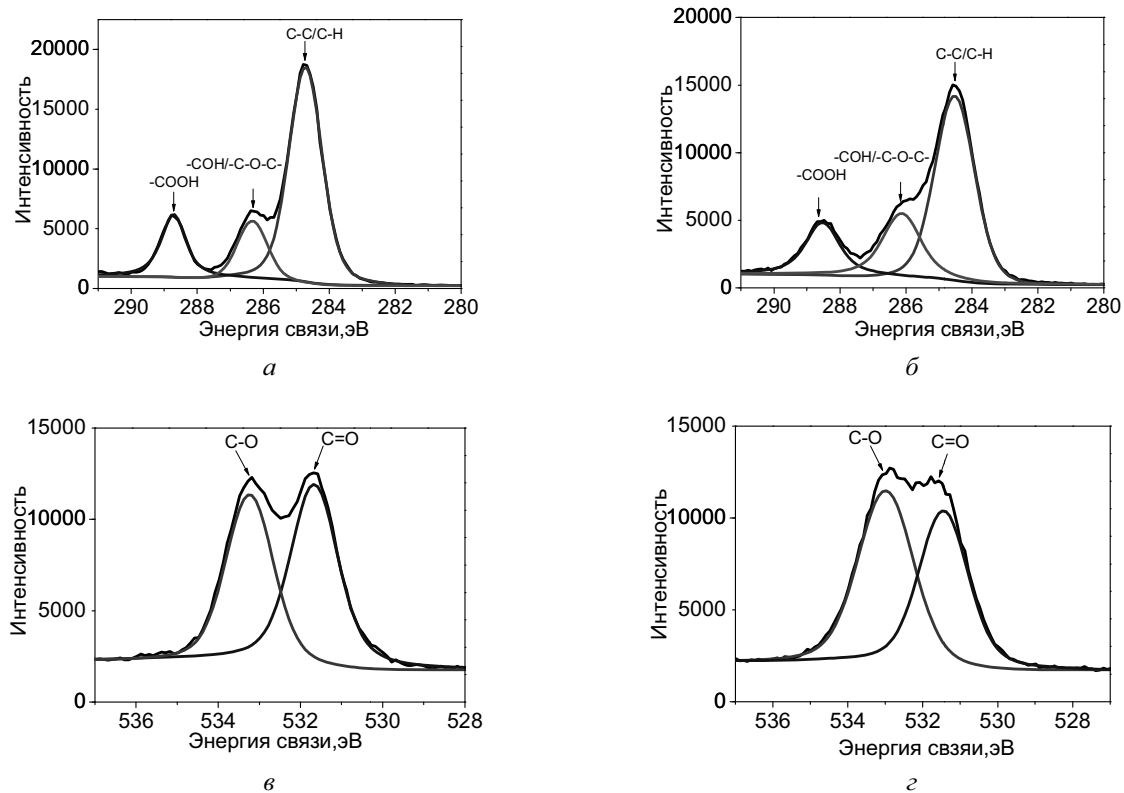


Рисунок 3. C_{1s} и O_{1s} РФЭС спектры травленной (а, в) и окисленной в системе H_2O_2/UV (б, г) ПЭТФ ТМ

Таблица 1

Химический состав образцов по РФЭС спектрам

Образец	Элементный состав, %			РФЭС C_{1s} , %		
	C	O	O/C	C-C/C-H	C-OH/C-O-C	COOH
Травленная ПЭТФ ТМ	74,36	25,64	0,345	67,20	17,62	15,18
Окисленная ПЭТФ ТМ в системе H_2O_2/UV	72,34	27,66	0,382	59,08	22,98	17,94

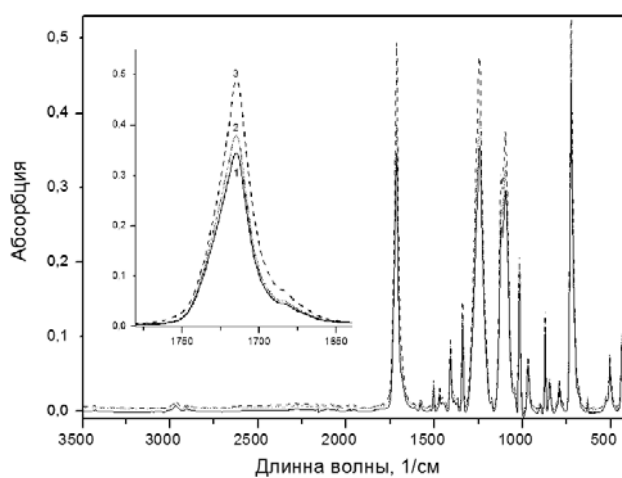


Рисунок 4. ИК спектры ПЭТФ ТМ: травленной (1), окисленной в системе Fenton/vis (2), в системе H_2O_2/UV (3)

Морфологические изменения поверхности ПЭТФ ТМ зависят от условий окисления. Было обнаружено, что микрорельеф исходной (травленной) ПЭТФ ТМ характеризуется низким значением шероховатости, которое после окисления увеличивается.

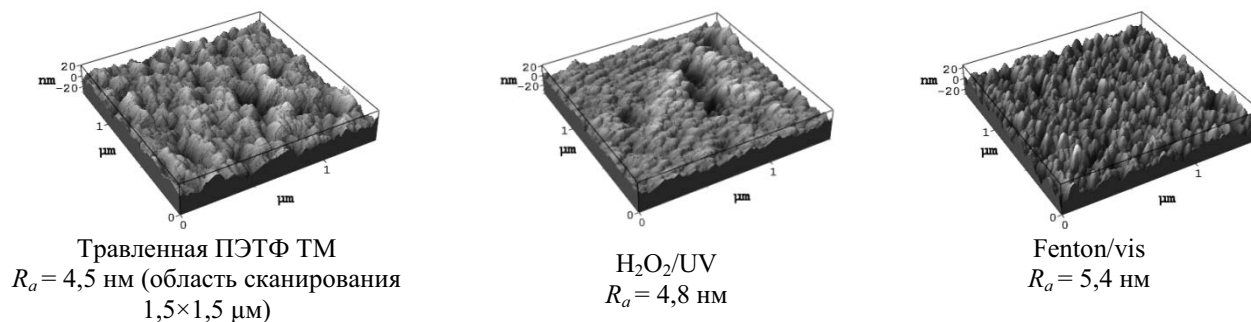


Рисунок 5. АСМ изображения ПЭТФ ТМ

Таким образом, окисление ПЭТФ ТМ не столь существенно изменяет морфологию поверхности, а в значительной степени влияет на химическую структуру поверхности.

Исследование производительности ПЭТФ ТМ и стабильности окисленного слоя. Другим важным параметром процесса окисления является исследование поведения окисленной поверхности со временем. Старение окисленных пленок изучали на протяжении 360 дней. В течение старения образцы окисленных пленок хранились между листами фильтровальной бумаги на воздухе в темноте.

Результаты по исследованию продолжительности сохранения гидрофильных свойств мембраны представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Данные по старению окисленных ПЭТФ ТМ

Время старения, дни	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$		Fenton/vis	
	[COOH], нМ/см ²	Угол смачивания, град.	[COOH], нМ/см ²	Угол смачивания, град.
0	$15,35 \pm 0,44$	$36,5 \pm 1,5$	$1,92 \pm 0,21$	$39,3 \pm 1,6$
14	$15,21 \pm 1,24$	$36,3 \pm 1,4$	$1,92 \pm 0,26$	$41,8 \pm 2,3$
30	$15,37 \pm 0,85$	$37,5 \pm 0,9$	$1,88 \pm 0,41$	$42,3 \pm 1,2$
60	$14,26 \pm 0,85$	$39,9 \pm 0,8$	$1,87 \pm 0,27$	$45,1 \pm 1,8$
90	$12,42 \pm 0,71$	$39,8 \pm 0,6$	$1,86 \pm 0,33$	$44,5 \pm 2,0$
180	$12,41 \pm 1,23$	$39,6 \pm 0,5$	$1,84 \pm 0,31$	$44,3 \pm 0,9$
360	$12,32 \pm 0,88$	$39,8 \pm 0,9$	$1,84 \pm 0,34$	$44,5 \pm 1,4$

Как видно из представленных данных, краевой угол смачивания несколько повышается с понижением концентрации карбоксильных групп. Для окисления ПЭТФ ТМ в системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ стабильный угол смачивания составил $39,8 \pm 0,9^\circ$, концентрация карбоксильных групп — $12,42 \pm 0,71$ нМ/см², для окисления в системе Fenton/vis — соответственно $44,5 \pm 1,4^\circ$ и $1,86 \pm 0,33$, однако, тем не менее, значения остаются за пределами немодифицированных образцов. Снижение концентрации карбоксильных групп на поверхности может быть объяснено тем, что полярные группы, такие как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, могут переориентироваться с поверхности в массу полимера [11], что также происходит в случае применения плазмы, но при использовании окислителя пероксида водорода данный процесс значительно замедляется, и мембрана сохраняет гидрофильные свойства больше 1 года.

Широко описанный в литературе метод окисления ПЭТФ в плазме [11, 12] показывает, что старение ПЭТФ пленок происходит буквально за сутки и значения КУС возвращаются в исходное положение.

Другим важным параметром мембран является сохранение механических свойств и размеров наноканалов в ходе окисления. Механические свойства были оценены путем измерения прочности на разрыв. Было обнаружено, что экспериментально измеренные значения прочности на разрыв для травленных и окисленных мембран очень близки друг к другу и равны: $30,4 \pm 0,7$ кПа — для травлен-

ной ПЭТФ ТМ, $30,3 \pm 0,7$ кПа — для ПЭТФ ТМ, окисленной в системе H_2O_2/UV , и $30,5 \pm 0,7$ кПа — для ПЭТФ ТМ, окисленной в системе Fenton/vis. Это означает, что окисление происходит только на поверхности (внутренней и внешней), без повреждения основы полимерной структуры, что особо важно при дальнейшем использовании мембран.

Высокая производительность фильтров на основе ТМ в совокупности с их биологической стойкостью и строгой калибровкой пор обуславливает их ведущее место в экономическом сегменте фильтрующих материалов.

С целью изучения влияния процессов окисления на комплекс эксплуатационных свойств микрофильтрационных мембран нами были проведены исследования проницаемости и производительности образцов ПЭТФ ТМ, подвергнутых окислению в каждой из рассматриваемых систем окисления при условиях, соответствующих максимальному приросту гидрофильных групп на поверхности полимера, а также изменения производительности мембран со временем хранения.

Окисление поверхности ПЭТФ ТМ пероксидом водорода под действием УФ-излучения увеличивает производительность мембранных фильтров более чем на 25 % по сравнению со стандартными немодифицированными образцами. Однако данное увеличение производительности может быть также связано с уширением диаметров пор мембран. Для контроля изменения диаметра пор в ходе окисления был использован метод измерения газопроницаемости мембраны. Было найдено, что газопроницаемость мембран остается практически неизменной, что говорит о несущественном влиянии процесса окисления на геометрию и диаметр пор. Так, значение газопроницаемости для травленной ПЭТФ ТМ составило $45,2 \pm 0,5$ мл/мин·см², после окисления в системе H_2O_2/UV в течение 180 мин — $45,5 \pm 0,5$ мл/мин·см², в системе Fenton/vis — $44,8 \pm 0,6$ мл/мин·см². Эффективный диаметр пор, рассчитанный по уравнению Хагена-Пуазейля, составил для травленной мембраны $405,5 \pm 1,4$ нм, для окисленной в системе H_2O_2/UV — $406,4 \pm 1,5$ нм и в системе Fenton/vis — $404,4 \pm 1,4$ нм.

Данные экспериментов по производительности окисленных ПЭТФ ТМ и зависимость изменения производительности от времени старения представлены на рисунке 6.

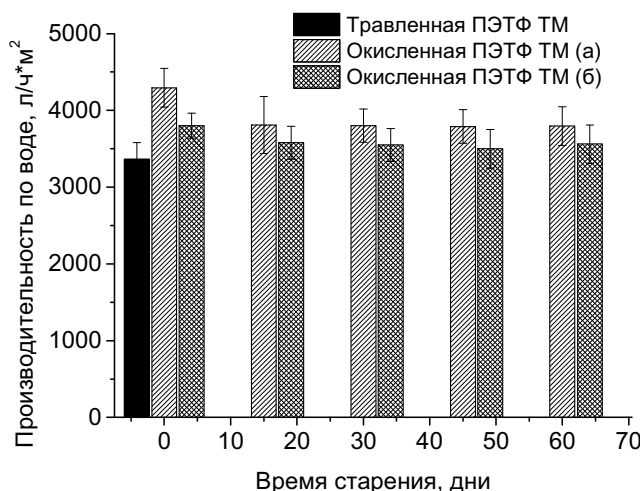


Рисунок 6. Изменение производительности по воде травленной, окисленной ПЭТФ ТМ в H_2O_2/UV (а) и в Fenton/Vis (б) с течением времени старения

Наблюдается незначительное понижение производительности в связи с ранее описанными процессами старения окисленных пленок. Таким образом, окисление ПЭТФ ТМ приводит к увеличению производительности мембран, что в свою очередь ведет к росту ресурса фильтра, полученного на основе ТМ.

Заключение

Таким образом было проведено исследование эффективности окисления ПЭТФ ТМ в системах H_2O_2/UV и Fenton/vis, были определены оптимальные условия, приводящие к увеличению концентрации концевых полярных COOH-групп, к повышению гидрофильности пленок. Установлено, что система H_2O_2/UV является более предпочтительной, так как она вызывает существенные изменения в гидрофильных свойствах мембраны и в то же время без какого-либо серьезного влияния на морфоло-

гию поверхности. С использованием современных физико-химических методов исследования (АСМ, РФЭС, ИК-спектроскопия) был проведен сравнительный анализ эффективности окисления ПЭТФ ТМ в различных системах окисления, установлены изменения в морфологии и химическом составе поверхности. Доказано, что повышение гидрофильности слоя поверхности приводит к увеличению производительности мембран по воде (более чем на 25 %). Исследование старения показало достаточную стабильность окисленного слоя. Данная методика рекомендована для дальнейшего исследования и внедрения в промышленную технологию получения трековых мембран с улучшенными фильтрационными параметрами.

Список литературы

- 1 Машенцева А.А., Антонов А.Ю., Горин Е.Г., Далелхан Б., Аубакиров Б.Н., Русакова А.В. Исследование технологических характеристик и структуры ПЭТФ мембран, полученных на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 // Актуальные вопросы мирного использования атомной энергии: Междунар. конф. молодых ученых и специалистов, посвящ. 20-летию образования НЯЦ РК и 55-летию образования ИЯФ НЯЦ РК. — Алматы: ИЯФ, 2012. — С. 30–32.
- 2 Changsheng Zh., Shengqiang N., Min Tang et al. Polymeric pH-sensitive membranes — A review // *Progr. Polym. Sci.* — 2011. — Vol. 36. — P. 1499–1520.
- 3 Ulbricht M., Belfort G. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1995. — Vol. 56. — P. 325.
- 4 Adiga S.P. Nanoporous membranes for medical and biological applications // *Nanomedicine and Nanobiotechnology.* — 2009. — Vol. 5. — P. 568–581.
- 5 Geismann C., Ulbricht M. Photoreactive functionalization of poly(ethylene terephthalate) track-etched pore surfaces with «smart» polymer systems // *Macromol. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 206. — P. 268–281.
- 6 He D., Susanto H., Ulbricht M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes // *Prog. Polym. Sci.* — 2009. — Vol. 34. — P. 62–98.
- 7 Wu Sh., Xing J., Zheng C. et al. Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane surface // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1997. — Vol. 64, № 10. — P. 1923.
- 8 Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. Plasma modified porous membranes // *Chem. Papers.* — 2000. — Vol. 54. — P. 496–505.
- 9 Антонов А.Ю., Нуязова Д.Т. Функционализация ПЭТФ нанопористых трековых мембран // Наука и образование 2013: Материалы VIII Междунар. науч. конф. молодых ученых. — Астана: Изд-во ЕНУ, 2013. — С. 259–263.
- 10 Korolkov I., Mashentseva A., Niyazova D., Güven O., Barsbay M., Zdorovets M. The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes // *Polymer Degradation and Stability.* — 2014. — Vol. 107. — P. 150–157.
- 11 Knittel D., Schollmeyer E. Functional group analysis on oxidized surfaces of syntetic textile polymers // *Talanta.* — 2008. — Vol. 76. — P. 1136–1140.
- 12 Pelagade S.M., Singh N.L., Qureshi A., Rane R.S., Mukherjee S., Deshpande U.P. Investigation of surface properties of air-plasma treated polyethylene terephthalate (PET) films // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* — 2012. — Vol. 289. — P. 34.
- 13 Wang C., Zhang G., Wang X., Chen X. Effects of CF₄ plasma treatment on the moisture uptake, diffusion and WVTR of poly(ethylene terephthalate) flexible films // *Surf. Coat. Technol.* — 2011. — Vol. 205. — P. 4993.
- 14 Zhiwen Zh., Li R., Wenjiang F., Zhaia Zh., Yingjun W. Surface characterization of poly(ethylene terephthalate) films treated by ammonia low-temperature plasma // *Appl. Surf. Sci.* — 2012. — Vol. 258, No. 18. — P. 7207–7212.

И.В.Корольков

Полиэтилентерефталаттың тректік мембранасын тотықтыру арқылы түрлендіру және тотыққан бетті тұрақтылыққа зерттеу

Мақалада мембраналардың тасымалдау сипаттамаларын жақсарту және су өткізгіштігін арттыру мақсатымен полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналарды тиімді әрі улы емес тотықтыруға арналған заманауи тотықтыру жүйелерін қолдану нәтижелері көрсетілген. Тәжірибеде тотықтырудың жүйелері қолданылған: УК-жарығының астында H₂O₂ жүйесінде (H₂O₂/UV) және көзге көрінетін жарықтың астында Фентон жүйесінде (Fenton/vis). Түрлендірілген мембраналардың беті колориметрия, өлкелік сулау бұрышы, ИК-спектроскопия және рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия әдістерімен сипатталды. Тотықтыру H₂O₂/UV жүйесін қолданған кезде мембраналардың су өткізгіштігін 28 %-ға, Fenton/vis жүйесінде 13 %-ға арттырады. Сонымен қатар тотыққан беттің тұрақтылығы көрсетілген және тотыққан кабаттың ескіруі 360 күннің ішінде зерттелген.

I.V.Korolkov

Modification of polyethyleneterephthalate track-etched membranes by oxidation and aging study of the oxidized surface

In this study we present results on the application of advanced oxidation systems for effective and non-toxic oxidation of poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (PET TeMs) to improve their wettability and water transport properties. Two oxidizing systems: H_2O_2 under UV irradiation (H_2O_2/UV) and Fenton system under visible light (Fenton/Vis) were compared. The surface of functionalized PET TeMs was characterized by using colorimetric assay, contact angle measurements, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results clearly showed that water permeability of PET TeMs treated with H_2O_2/UV was improved by 28 %, the same parameter was found to increase by 13 % in the case of Fenton/Vis treatment. The proposed oxidation technique is simple, environment friendly and not requiring special equipment or expensive chemicals. The surface hydrophilicity of the membranes stored for 360 days was analyzed. The hydrophilic properties of oxidized PET TeMs were found to be stable for a long period of time.

References

- 1 Mashentseva A.A., Antonov A.Yu., Gorin Ye.G., Dalelkhon B., Aubakirov B.N., Rusakova A.V. *Topical issues of peaceful use of nuclear energy: Proc. of conf. of young scientists, dedicated to 20th anniversary of INP RK and 55th anniversary of INP RK foundation, Almaty: IYaF, 2012, p. 30–32.*
- 2 Changsheng Zh., Shengqiang N., Min Tang et al. *Progr. Polym. Sci.*, 2011, 36, p. 1499–1520.
- 3 Ulbricht M., Belfort G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, p. 325.
- 4 Adiga S.P. *Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2009, 5, p. 568–581.
- 5 Geismann C., Ulbricht M. *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206, p. 268–281.
- 6 He D., Susanto H., Ulbricht M. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, p. 62–98.
- 7 Wu Sh., Xing J., Zheng C. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 64, 10, p. 1923.
- 8 Bryjak M., Gancarz I., Pozniak G. *Chem. Papers.*, 2000, 54, p. 496–505.
- 9 Antonov A.Yu., Niyazova D.T. *Science and education 2013: Proc. of VIII Int. sci. conf. of young scientists, Astana: ENU Publ.*, 2013, p. 259–263.
- 10 Korolkov I., Mashentseva A., Niyazova D., Güven O., Barsbay M., Zdorovets M. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107, p. 150–157.
- 11 Knittel D., Schollmeyer E. *Talanta*, 2008, 76, p. 1136–1140.
- 12 Pelagade S.M., Singh N.L., Qureshi A., Rane R.S., Mukherjee S., Deshpande U.P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.*, 2012, 289, p. 34.
- 13 Wang C., Zhang G., Wang X., Chen X. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 205, p. 4993.
- 14 Zhiwen Zh., Li R., Wenjiang F., Zhaia Zh., Yingjun W. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258, 18, p. 7207–7212.

Шау Ен¹, Жу Сишун¹, Ю Шини¹, Жен Лили¹, М.И.Байкенов², А.Б.Татеева²,
Ж.Бүләш², Б.З.Кокжалова³, Н.Ж.Рахимжанова², А.Б.Каримова²

¹Синьцзян университеті, Үрімші, Қытай;

²Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

³Қарағанды мемлекеттік медициналық университеті

(E-mail: jaina_bl@mail.ru)

Наомаху көмір өндіру фракциясының сипаттамаларын зерттеу

Ғылыми зерттеу объектісі — Наомаху көмірі. Өндіру қондырғыларын пайдаланып, жоғары температура мен жоғары қысымда көмір шикізатын үш түрлі қатты затқа бөледі: қалдық — Rd, еритін — SL және ерімейтін — DP заттар [1]. Көмірдің ерігіштігі температура, көмірдің бөлшектері мен DP және SL мөлшерінің әсерімен салыстырады, RC, RD, DP, SL өнеркәсіптік, элементтік, гравиметриялық талдаулары жүргізіліп және инфрақызыл спектрі зерттелді [2]. Еріткіш көлемі тұрақты болған кезде көмірдің қосылу мөлшері жоғарлаған сайын DP өндіру деңгейі ұлғаяды, SL деңгейі шамалы төмендейді. Температура 375 °C-тан жоғары болғанда пиролиз реакцияларына түседі, нәтижесінде SL өнім көрсеткіші қарқынды өседі. Еріткіш ретінде тетралин мен 1-метилнафталин қолданған кезде DP және SL жалпы өндіру жүйесі ұқсас, олардың еріткіш қарқындылығы толуолдан да жоғары болды [3].

Кілт сөздер: Наомаху көмірі, өнім, фракция, толуол, тетралин, 1-метилнафталин, ацетон.

Көмірдің еріткіштермен әрекеттесуі бойынша оның физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге болады. Бөлме температурасында толуол, ацетон, тетралин еріткіштерінің көмір өндіру өндірісінде әсері төмен, себебі көмір молекуласының арасындағы көміртектік байланыстың күші берік [3].

Бөлме температурасында CS₂ және NMP еріткіш қоспасының көлемін 1:1 қатынасындай алғанда Қытай Цзаочжуан көмір өндіру қарқыны 77,9 % дейін жетеді, бірақ бұл әдіс кейбір тас көмір өндірісінде бұдан да жақсы нәтижелерге ие болады, ал қоңыр көмір өндірісінде нәтижесі айтарлықтай төмен болады. Shuihenfu әр түрлі температура жағдайында хиолиннен тағы басқа еріткіштер Shenfu көмір өндіру өндірісінде қасиеті жоғары екені зерттелді. 360 °C температурада өнім өндіру ең тимді болып табылатыны байқалды, ол температура көмірдің құрылысына әсер етеді деп ойлады [4]. Көптеген еритін заттарды пайдалана отырып, температураны жоғарлатқанда пиролиз және полимерлеу реакциясында өндіру деңгейі төмендегенін байқады.

Көмір молекуласының молекулалық массаларының арасында айырмашылық үлкен және бір-бірімен жоғары температурада әрекеттесу барысында көмірдің өндіру қарқынын жақсартуға көмектеседі. Осы мақалада Наомаху көмірі зерттеу объектісі болып табылады. Температураны жоғарлату барысында көмір үш қатты затқа бөлінеді. Көмірдің еру дәрежесі, температура, көмір түйіршіктерінің үлкендігі және әр түрлі еріткіштер SL, DP-ны өндіруге әсерін зерттеп шыққан өнім арқылы дәлелденді [5].

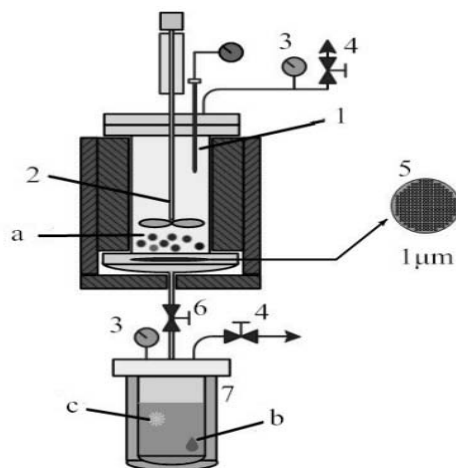
Зертханалық көмір ретінде алынған Наомаху көмірінің элементтік құрамы төмендегі кестеде көрсетілген.

К е с т е

Наомаху көмірінің элементтік құрамы

	Өнеркәсіптік талдау, %				Элементтік талдау, %					
	M _{ad}	A _{ad}	V _{daf}	FC _{ad}	C	H	N	S	O*	H/C
RC	15,13	4,28	54,89	43,18	75,66	5,01	1,03	0,21	19,14	0,79
RD	2,28	5,89	51,61	44,44	71,27	4,45	0,97	0,23	23,08	0,75
DP	1,76	0,93	75,29	24,05	77,6	5,76	0,99	0,13	15,52	0,89
SL	0,89	0,03	92,97	6,97	80,99	8,17	0,37	0,16	10,31	1,21

Кестеден көріп отырғанымыздай, SL-дің ылғалдығы ең төмен. SL және DP көмірден күлділігі әлдеқайда төмен, ал RD да көмірдің күлділігі жоғары. SL>DP>RC>RD, H/C, SL-де H/C 1,21-ге жетеді. SL тас көмірде жеңіл ериді, ал DP ауыр заттарда ериді [6].



1 — термopapa; 2 — магнитті араластырғыш; 3 — газ манометр; 4 — атмосфералық клапан; 5 — тот баспайтын болат сүзгі; 6 — клапан разряд; 7 — резервуар; a — RD; b — DP; c — SL

1-сурет. Аппараттың принциптік схемасы

Тәжірибе 1-суретте көрсетілген 0,5 л жоғары температуралы қондырғыда жасалып, жоғары қысымда, реакция қазандық түбінде, сүзгінің саңылауының диаметрі 1 мм, қажетті мөлшерде көмір түйіршіктерін қазандыққа салып, оған 300 мл еріткіш қосады. Қақпағын жапқаннан кейін баяу N_2 -пен 0,5 МПа-ға дейін толтырамыз. Ауа жіберіп, қалыпты қысымға дейін жеткізіп, осылай 3 рет қайталаймыз. Ішіне газ толғаннан кейін, араластырғыш тетігі басылады да температура $350\text{ }^\circ\text{C}$ дейін жоғарлатылады. Температураны $3\text{ }^\circ\text{C}$ көтере отырып, қажетті температураға дейін жеткіземіз. Тұрақты температурада 60 мин уақытта бұранданы ашып, еріткіш және өнім қазанның ішіне қысым арқылы сүзгіш пен ыдысқа барады. Оның сыртқы қабы суытқыш су арқылы бөлме температурасына дейін суытылады. Қалдық заттар сүзгіштің бетінде қазандықтың ішінде қалып қояды. Қазандықтың ішінде қалып қойған өнім және қалдық RD қалдық деп аталады. Қабылдағыш ыдыс ішіндегі бөлме температурасында еріткіштегі еріген қалдық SL ерігіш деп аталады, көмірдің өнім алу температурасында ерімейтін өнім ерімейтін DP қалдығы деп аталады. Бұл көмірдің оңайлықпен ерий қоймайтын бөлігі, қазандықты ашып, RD қалдығын аламыз. Қабылдағыш ыдыс ішіндегі өнімді алып, DP еріткішін бөліп алады. Еріткіш пен SL-дің қоспасын айналмалы буландыру аппаратымен бөліп алып, еріткішті бөлек жинап аламыз. Үш қатты затты кептіргіш пеш ішіне салып $120\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ температурада 12 сағатқа қою керек [7].

Екі түрлі экстракт өнімдердің мөлшерін есептеу тәсілі:

$$Y_{SL} = \frac{W_{SL}}{W_{RC} \times (1 - M_{ad} - A_d)} \times 100\%;$$

$$Y_{DP} = \frac{W_{DP}}{W_{RC} \times (1 - M_{ad} - A_d)} \times 100\% ,$$

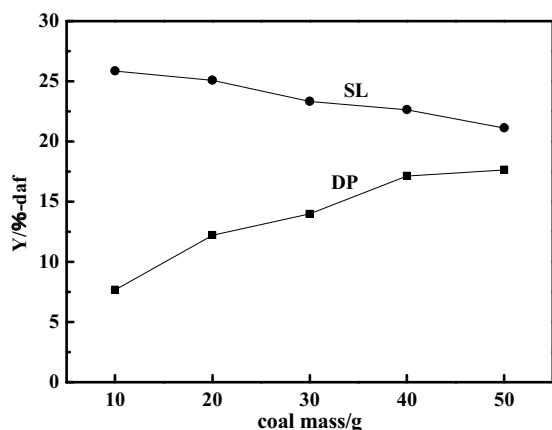
мұндағы Y_{SL} , Y_{DP} — өндіру мөлшері; W_{SL} , W_{DP} — кептіргеннен кейінгі массасы; W_{RC} — көмірдің көлемі; M_{ad} , A_d — ылғал көмірмен күлдің массасы.

Көмірді қосу мөлшерінің DP және SL өнім мөлшеріне әсері 300 мл тетралин ертіндісіне 10, 20, 30, 40 және 50 г-дағы 20–40 нм өлшемде көмір қосылады. $350\text{ }^\circ\text{C}$ температурада 60 мин бойы қыздырылады.

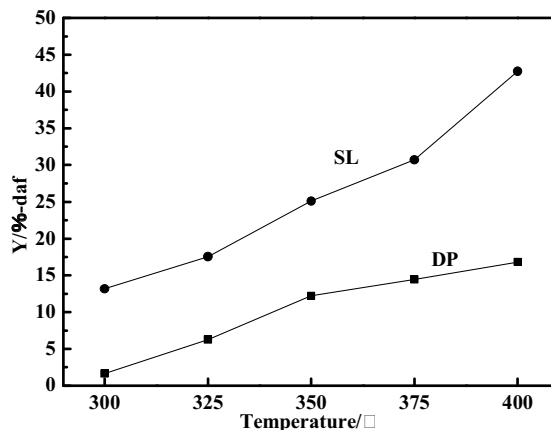
Көмірдің қосу мөлшері DP мен SL өнім мөлшеріне әсері 2-суретте көрсетілген. Онда көрсетілгендей, көмірдің қосылу мөлшері артқан сайын, DP өнім мөлшері 7,66 %-дан 17,64 % дейін жетеді, ал SL-дің өнім мөлшері төмендейді. Көмір өндіру барысында жеңіл өнім ауыр өнімнің еруіне көмектеседі, мұнда көмірдің мөлшері 10 г-нан 50 г-ға дейін жеткізеді.

DP өнімдерін өндіру пайдалы, себебі DP өнім мөлшері бірте-бірте жоғарылайды. SL өнім барысында полимерлеу пайда болу мүмкін, сол себепті өнім өндіру деңгейі төмендейді.

Температураның DP мен SL өнім мөлшеріне әсері. 300 мл бастапқы реагенттер ретінде тетралин еріткіші, 20–40 нм 20 г көмір алынады (3-сур.).



2-сурет. Көмірді косу мөлшерінің өнім мөлшеріне әсері



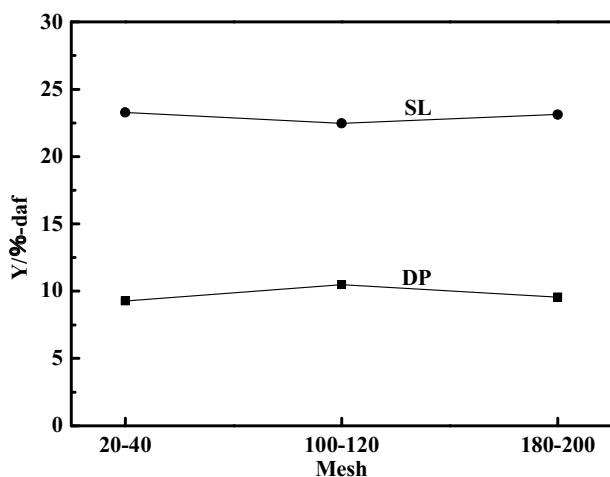
3-сурет. Температураның DP мен SL өнім мөлшеріне әсері

3-суреттен көріп отырғанымыздай, температура артқан сайын DP және SL өнім мөлшері өседі, температура 375–400 °C кезінде SL-дің өнім мөлшері өзгере бастайды, себебі температураның жоғарлауы әсер етеді. Көмір арасындағы ұсақ молекулалар және ұсақ пен ірі молекулалар арасында өзара әрекеттесу төмендейді. Осылайша ұсақ молекулалар көмірдің құрылысын төмендетіп, ұсақ молекуланың ерігіштігі артады. Температура 375 °C жоғарлағанда көмірдің пиролизі басталады. Бұл молекулалар арасындағы күшті әлсіретіп қоймай, валенттігі өзгеріп, көптеген ұсақ молекулалар ериді. DP өнім мөлшері 300 °C-тан 350 °C аралығында жылдам өседі, температура жоғарылайды.

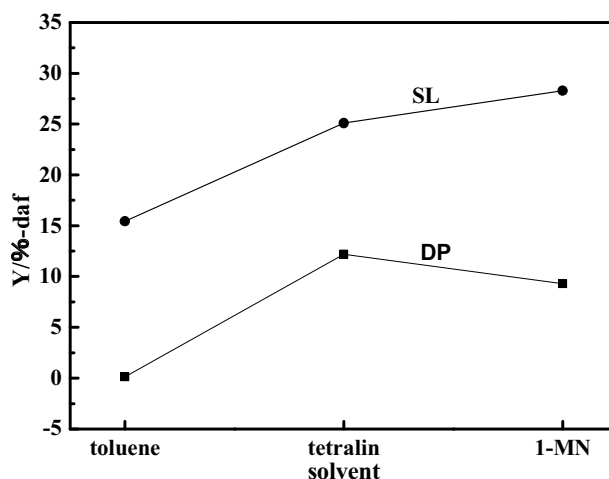
Көмір бөлшектердің DP және SL өнім мөлшеріне әсері. 300 мл ыдысқа реагенттер ретінде тетралин еріткіші, Наомаху көмірінен 20 г бөлшектердің мөлшері 20–40, 100–120 және 180–200 нм болады. 350 °C температурада 60 мин қыздырылады. Көмір бөлшектердің DP және SL өнім мөлшеріне әсері 4-суретте көрсетілген.

4-суреттен көріп отырғанымыздай, бөлшектердің өзгерісі DP және SL өнім мөлшеріне әсері аз, себебі Наомаху көмірінің сапасы төмен, ол жердің құрылысының жұмсақ болуында. 350 °C температурада еріткіш көмірдің саңылауларына ене алады.

Әр түрлі еріткіштің DP және SL өнім мөлшеріне әсері. 300 мл ыдысқа бастапқы реагенттер ретінде толуол, тетралин, 1-метилнафталин еріткіші, бөлшектердің өлшемі 20–40 нм болатын 20 г көмір алынады. Алынған көмір 350 °C температурада 1 сағ бойы қыздырылады. Әр түрлі еріткіштің DP және SL өнім мөлшеріне әсері 5-суретте көрсетілген.



4-сурет. Көмір бөлшектерінің өнім мөлшеріне әсері



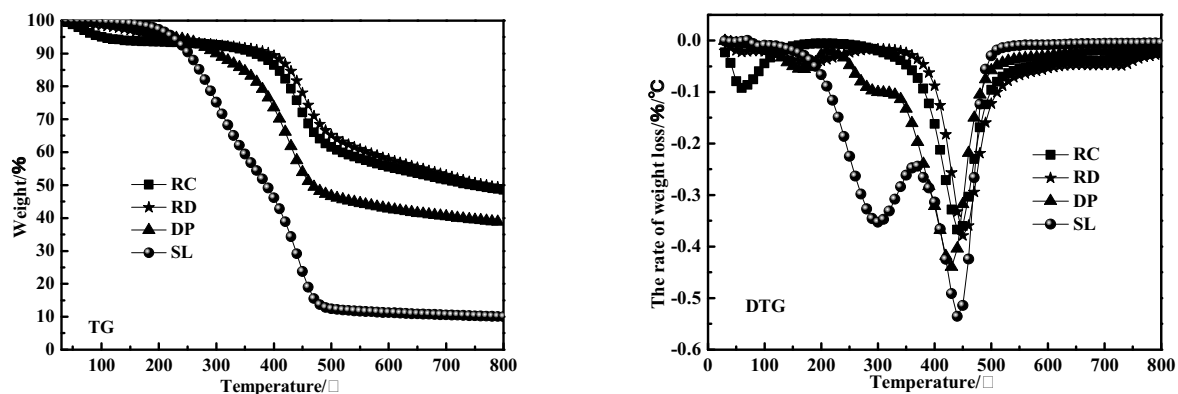
5-сурет. Әр түрлі еріткіштің өнім мөлшеріне әсері

5-суреттен көріп отырғандай, үш түрлі еріткіш қолданған, SL-дың өнім мөлшеріне: 1-метилнафталин > тетралин > толуол, DP-ды өнім мөлшері: тетралин > толуол > 1-метилнафталин. Еріткіш ретінде толуолды қолданған кезде SL мен DP өнім қарқыны төмендейді, себебі температура

350 °C болған кезде, қысым 8 МПа жетеді. Толуолдың температурасы 318,6 °C, қысымы 4,11 МПа болған кезде толуолдың өнім қарқындылығы өте төмен болады. Еріткіш ретінде тетралин қолданған кезде SL өнім қарқындылығы 1-метилнафталинге қарағанда төмен, ал DP өнім қарқындылығы 1-метилнафталинге қарағанда жоғары болады, бірақ екі еріткіште DP мен SL-дің өнім деңгейі ұқсас, себебі көмір пиролиз реакциясына аз ұшырайды. 1-метилнафталинның екі ароматты сақина құрылымы тетралинге қарағанда көмір өндіру мөлшері жоғары, сондықтан SL-дің өнім мөлшері тетралиннен жоғары болады, ал DP өнім мөлшері тетралинге қарағанда төмен.

Мұнда еріткіш ретінде тетралин 350 °C температурада өнім өндіреді.

TG-талдау. Еріткіш ретінде тетралин 350 °C температурада өнім өндіреді. RC, RD, DP және SL-дің TG-DTG талдауы 6-суретте көрсетілген.

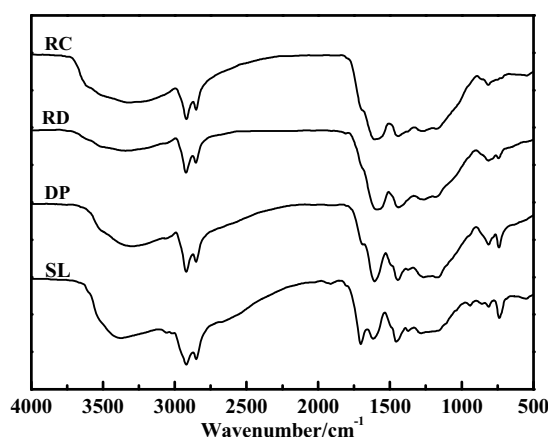


6-сурет. Тас көмір мен қатты заттың TG-DTG диаграммасы

6-суреттен тас көмірмен әр түрлі өнімнің ауырлығын жоғалтуы іріден ұсағына қарай орналасады: $SL > DP > RC > RD$. Ауырлығын жоғалту жылдамдығы: тас көмір мен үш түрлі қатты заттың ең үлкен ауырлығын жоғалту жылдамдығының нүктесі, сәйкесінше, температурасы бір-біріне өте жақын екенін көреміз. SL-де ауырлығын жоғалту жылдамдығы 300 °C температура айналасында ең жоғары нүктеде болады, бұдан ұсақ бөлшектердің булануы байқалады.

DTG бейнеленген 6-суретте көмір өнімі 350 °C температурада пиролиз реакциясына түспейді, сондықтан SL мен DP қатты бөлінбейтін зат болып табылады.

Инфрақызыл талдау бойынша (7-сур.) толқын ұзындығы $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ аралығында гидроксильді функционалдық тобын көрсетеді: $SL > RC > DP > RD$.



7-сурет. Тас көмір мен қатты заттың TG-DTG диаграммасы

Толқын ұзындығы $2800\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ болған кезде майлы көмірсутегін көрсетеді: $SL > DP > RC > RD$ болады. SL және DP-ның тас көмірдің мөлшері жоғары болатынын көруге болады, ал RD ішіндегі майлы көмірсутегінің мөлшері көмір мөлшерінен төмен болады. Толқын ұзындығы 1600 cm^{-1} болған кезде ароматты сақина құрылысын көрсетеді: $RC > RD > DP > SL$.

Өнімді қыздырған кезде көмірдің ішіндегі гидроксильді функционалдық зат пен майлы көмірсутек SL мен DP арасында сақталады. Көмірдің күлі RD-ға сақталады. Үш түрлі қатты заттың булануы RC-дан төмен екенін көруге болады.

Қорытынды. Еріткіш көлемі тұрақты болған кезде көмірдің қосылу мөлшері жоғарлаған сайын DP өндіру деңгейі ұлғаяды, SL деңгейі аздап төмендейді. Температура 375 °C-тан жоғары болғанда пиролиз реакцияларына түседі, нәтижесінде SL өнім көрсеткіші қарқынды өседі. Бөлшектердің өндіруі қарқынды азаяды. Еріткіш ретінде тетралин мен 1-метилнафталин қолданған кезде DP және SL жалпы өндіру жүйесі ұқсас, олардың еріткіш қарқындылығы толуолдан да жоғары болды.

Өнімді қыздырған кезде көмірдің ішіндегі гидроксильді функционалдық зат пен майлы көмірсутек SL мен DP арасында сақталады. Көмірдің күлі RD-да сақталады. Үш түрлі қатты заттың булануы RC-дан төмен.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Ван Сяохуа, Цзяньён. Көмір өндіру фракциясының сипаттамаларын зерттеу. — 2003. — № 2(26). — 1–5-б.
- 2 Лю Денфенг, Цинь Циёнг, Гелин Мей // Көмір өнімдерін алу. — 2005. — № 28(2). — 29–32-б.
- 3 Masashi Iino, Jun Kumagai, Osamu Ito. Coal extractions with carbon disulfide-N-methyl-2-pyrrolidone mixture at room temperature // Fuel Soc. Japan. — 1985. — No. 64(3). — P. 210–212.
- 4 Hengfu Shui, Yan Zhou, Haiping Li et al. Thermal dissolution of shenfu coal in different solvents // Fuel. — 2013. — No. 108(12). — P. 385–390.
- 5 Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. Low rank coal upgrading in a flow of hot water // Energy&Fuels. — 2009. — No. 23(9). — P. 4533–4539.
- 6 Masashi Lino, Toshimasa Takanohashi, Hironori Ohsuga et al. Extraction of coals with CS-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature // Fuel. — 1988. — No. 67(12). — P. 1639–1647.
- 7 Xian Li, Ryuichi Ashida, Kouichi Miura. Preparation of high-grade carbonaceous materials having similar chemical and physical properties from various low-rank coals by degradative solvent extraction // Energy&Fuels. — 2012. — No. 26(11). — P. 6897–6904.

Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, М.И.Байкенов, А.Б.Татеева,
Ж.Булаш, Б.З.Кокжалова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

Исследование переработки фракции угля Наомаху

Объектом исследования является уголь Наомаху. С помощью установок переработки при высокой температуре и давлении уголь разлагается на три части: остаточная часть — Rd, растворимая — SL и нерастворимая — DP. Определялись зависимость растворимости угля от температуры, ее влияние на количество DP и SL. В статье приведены различные методы исследования, такие как элементный и гравиметрический анализ, ИК-спектроскопия. При стабильном объеме растворителя продукт DP увеличивается, а объем SL уменьшается. При температуре выше 375 °C начинается пиролиз, в результате образование продукта SL интенсивно увеличивается. При использовании в качестве растворителя тетралина и 1-метилнафталина количество продуктов DP и SL сравнивается, а их растворимость становится больше по сравнению с толуолом.

Qiao En, Zhou Qixiong, Yu Xinyi, Geng Lili, M.I.Baikenov, A.B.Tateyeva,
Zh.Bulash, B.Zh.Kokzhalova, N.Zh. Rakhimzhanova, A.B.Karimova

Research of Naomaohu coal fraction processing

Taking Naomaohu coal as research object, raw coal (RC) was divided into three solid products, which were residue (RD), deposit (DP) and soluble (SL), using high temperature and pressure extraction apparatus. The effects of the solvent-coal ratio, temperature, coal size and solvent type on the extraction yields of SL and DP were investigated and proximate and ultimate. TG-DTG and FTIR analysis were determined. The results shown that: when the dosage of solvent was certain, with the amount of coal adding, the yield of DP increased, the yield of SL decreased slightly; increasing temperature promoted extraction of SL and DP, and at higher temperature than 375 °C the yield of SL increased rapidly because of large pyrolysis reaction; coal size had little influence on extraction; choosing tetralin and 1-MN as solvents, the total yield of SL and DP was

similar, which was higher than toluene. Hydroxyl substance and aliphatic hydrocarbon contents of RC were mainly collected in SL and DP, ash content was mostly collected in RD, the moisture content of RD, DP and SL was far below RC.

References

- 1 Van Xiaoxua, Xianyong. *Taking coal as research object*, 2003, 2(26), p. 1–5.
- 2 Liu Dengfeng, Zin Zhihong, Geling Mei. *Coal products*, 2005, 28(2). p. 29–32.
- 3 Masashi Iino, Jun Kumagai, Osamu Ito. *Fuel Soc. Japan*, 1985, 64(3), p. 210–212.
- 4 Hengfu Shui, Yan Zhou, Haiping Liel. *Fuel*, 2013, 108(12), p. 385–390.
- 5 Masato Morimoto, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. *Energy&Fuels*, 2009, 23(9), p. 4533–4539.
- 6 Masashi Lino, Toshimasa Takanohashi, Hironori Ohsuga et al. *Fuel*, 1988, 67(12), p. 1639–1647.
- 7 Xian Li, Ryuichi Ashida, Kouichi Miura. *Energy&Fuels*, 2012, 26(11), p. 6897–6904.

A.M.Dyusekenov¹, M.I.Baikenov¹, A.R.Rapikov¹,
Zh.B.Bogzhanova¹, Zh.S.Akhmetkarimova², Zh.Kh.Muldakhmetov²

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic Kazakhstan, Karaganda
(E-mail: dyusekenov-arman@mail.ru)*

The factors influencing hydrogenation of a primary coal tar

Due to steady increase in prices for oil, the receiving of fuel and chemical products from coal and heavy oil gets the practical value that can be considered as one of the perspective directions in energetics and the petrochemical industry of the near future. Receiving liquid fuels from firm combustible minerals is reduced to destruction of molecules of initial raw materials, increase in the relative content of hydrogen, removal of oxygen, nitrogen, sulfur and cindery mineral substances. The method of planning the experiment with use of the composite plan of Boxing Wilson optimum conditions of carrying out process were determined, a hydrogenation of fraction of primary coal tar to 175 °C. It was established the influence of various factors, such as the process course temperature, reaction time, pressure of hydrogen and number of the added catalyst. The regression equation is calculated, the importance of the equation is estimated by parametrical criteria of statistics (Student and Fischer's criterion). It is defined that degree of a hydrogenation of fraction of primary coal tar from the end of boiling at 175 °C rises with increase in temperature, duration and the maintenance of the added catalyst. It is established that the most optimum temperature of hydrogenation processes 420 °C, the initial pressure of hydrogen is 3,0 MPa and duration of carrying out process is 60 min.

Key words: hydrogenation, fraction of primary coal tar, temperature, hydrogen pressure, Nano catalyst.

A large number of experimental tasks in chemistry and chemical technology are formulated as extreme tasks: definition of optimum conditions of process, optimum structure of compositions, etc. Due to an optimum arrangement of points in factorial space and to linear transformation of coordinates, it is possible to overcome disadvantages of the classical regression analysis, in particular the correlation between coefficients of regression.

Planning of experiment allows varying all factors at the same time and allows receiving quantitative assessment of the main effects and the effects of interaction.

In works [1–3] the hydrogenation of model objects in the presence of the synthesized Nano dimensional catalysts on the basis of iron oxide is considered. It is established that the Nano catalyst Fe₃O₄ shows high activity and selectivity in comparison with other synthesized catalysts (β-FeOOH and Fe₂O₃) [4].

In the process of a hydrogenation of heavy hydro carbonic raw materials the main objective is an increase in an exit of liquid products due to transition of hydrogen to reactionary mix [5]. Various solvents, fractions of coal tar, oil products, high-viscosity oil and its fractions can act as the donor of hydrogen. Thermodynamic calculations allow establishing optimum degree of a saturation of donors molecules by hydrogen [6].

Experimental

Studying the process of a hydrogenation of high-molecular substances with their transformation in low-molecular [7] shows that this process depends on a number of factors including the main ones: pressure, temperature, heating duration at an experience temperature, the speed of heating and catalysts.

In this work the method of planning of multiple-factor experiments is applied to definition of optimum conditions of a hydrogenation of fraction of primary coal tar in the presence of the Nano catalyst [8]. During planning complete factorial experiment all possible combinations of factors are realizes at all chosen levels. The necessary number of N experiences is determined by a formula:

$$N = 2^k + 2k + n,$$

where n — number of levels; k — number of factors.

As factors on which depends, process of a hydrogenation of fraction of the primary coal tar (PCT), the following ones are chosen: z_1 — temperature, °C; z_2 — duration of hydrogenation process, min.; z_3 — number of the catalyst added to PCT fraction, %; z_4 — the initial pressure of hydrogen, MPa.

Results and discussion

Because the analysis of parametrical sensitivity of process was an objective in this research, the orthogonal plan of the second order was chosen as the plan of experiment, providing equality to zero all covariance's between coefficients in the regression equation. Coordinates of the center plan, intervals of a variation and levels of research are specified in Table 1.

Table 1

Levels of the studied factors

	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
Z_j^0	400	50	0,2	1,5
ΔZ_j	20	10	0,1	0,5
1	420	60	0,3	2,0
-1	380	40	0,1	1,0
1,61	440	70	0,35	2,5
-1,61	360	30	0,05	0,5

The orthogonal plan of a matrix of the experiment is presented in Table 2.

Table 2

The plan of the matrix experiment fraction of PCT hydrogenation

№ experience	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	y
1	1	-1	-1	-1	-1	78,50
2	1	-1	0	0	0	77,00
3	1	-1	1	1	1	74,95
4	1	0	-1	0	1	79,60
5	1	0	0	1	-1	61,40
6	1	0	1	-1	0	69,40
7	1	1	-1	-1	1	77,30
8	1	1	0	0	-1	78,35
9	1	1	1	1	0	79,05
10	1	-1	-1	1	-1	73,75
11	1	-1	0	-1	0	77,10
12	1	-1	1	0	1	84,25
13	1	0	-1	1	0	76,55
14	1	0	0	-1	1	79,80
15	1	0	1	0	-1	82,60
16	1	1	-1	0	0	87,00
17	1	1	0	1	1	71,55
18	1	1	1	-1	-1	77,85
19	1	-1	1	-1	-1	73,75
20	1	1,61	0	0	0	91,03
21	1	-1,61	0	0	0	63,31
22	1	0	1,61	0	0	79,65
23	1	0	-1,61	0	0	51,73
24	1	0	0	1,61	0	90,78
25	1	0	0	-1,61	0	52,57
26	1	0	0	0	1,61	69,40
27	1	0	0	0	-1,61	61,40

Where y — extent of the extraction of liquid products, %.

Plan parameters: k — 4; n_0 — 3; α — 1,61; number of levels N — 27.

Thanks to orthogonality of a matrix the planning all regression coefficients are determined independently from each other by a formula:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} y_i}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}.$$

According to the results of experiments regression coefficients and their error are calculated:

$b_0 = 75,02$	$b_1 = 2,05$	$b_2 = 4,07$
$b_3 = -4,14$	$b_4 = -1,65$	$b_{11} = 47,86$
$b_{12} = -3,15$	$b_{13} = -5,05$	$b_{14} = 2,12$
$b_{21} = -3,15$	$b_{22} = 43,79$	$b_{23} = -2,19$
$b_{24} = -2,84$	$b_{31} = -0,18$	$b_{32} = -2,20$
$b_{33} = 45,82$	$b_{34} = 3,01$	$b_{41} = 2,12$
$b_{42} = -2,84$	$b_{43} = 3,01$	$b_{44} = 43,00$
$b_{1234} = -0,01$		

The significance of the equation coefficients regression is estimated by Student's test according to the formula:

$$t_j = |b_j| / s_{b_j}.$$

Where b_j — regression equation coefficient; s_{b_j} — average square deviation the j of coefficient.

$t_0 = 167,66$	$t_1 = 4,58$	$t_2 = 9,09$
$t_3 = -9,25$	$t_4 = -3,66$	$t_{11} = 106,96$
$t_{12} = -7,04$	$t_{13} = -11,29$	$t_{14} = 4,74$
$t_{21} = -7,04$	$t_{22} = 97,86$	$t_{23} = -4,89$
$t_{24} = -6,35$	$t_{31} = -4,04$	$t_{32} = -4,92$
$t_{33} = 102,4$	$t_{34} = 6,73$	$t_{41} = 4,74$
$t_{42} = -6,35$	$t_{43} = 6,73$	$t_{44} = 96,1$
$t_{1234} = -0,02$		

Tabular criterion value of Student for the importance equation $p = 0,05$ and numbers of degrees freedom of $f = n_0 - 1 = 2$; $t_p(f) = 4,3$.

Thus, the coefficients $b_3, b_4, b_{12}, b_{13}, b_{21}, b_{23}, b_{24}, b_{31}, b_{32}, b_{42}, b_{1234}$ aren't significant and they should be excluded from the regression equation. After an exclusion of insignificant coefficients the equation of regression is:

$$\hat{y} = 75,02 + 2,05x_1 + 4,07x_2 + 2,12x_1x_4 + 3,01x_3x_4 + 2,12x_4x_1 + 3,01x_4x_3.$$

In order to check the importance of coefficients of regression and adequacy of the equation parallel experiences were conducted in addition. Dispersion of reproducibility is counted by three experiences in the center of the plan:

$$\hat{y}^0 = \frac{\sum_{u=1}^3 y_u^0}{3} = 81,33,$$

where $y_1 = 79,8\%$;
 $y_2 = 81\%$;
 $y_3 = 83,2\%$;
 $y_u = 244\%$.

The checking of adequacy of the received equation was carried out by Fischer's criterion:

$$F = \frac{S_{ocm}^2}{S_{ocnp}^2}.$$

Dependences of influence of various factors (process temperature, duration of hydrogenation process, number of the catalyst added to PCT fraction and the initial pressure of hydrogen) upon process of a hydro up classing of PCT fraction are presented in Figures 1–4.

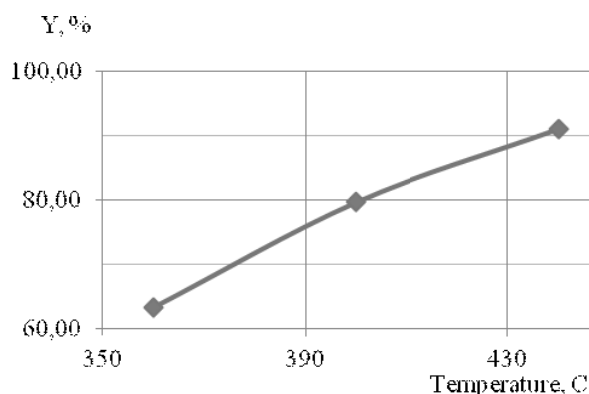


Figure 1. Influence of the temperature on degree of a hydrogenation of PCT fraction

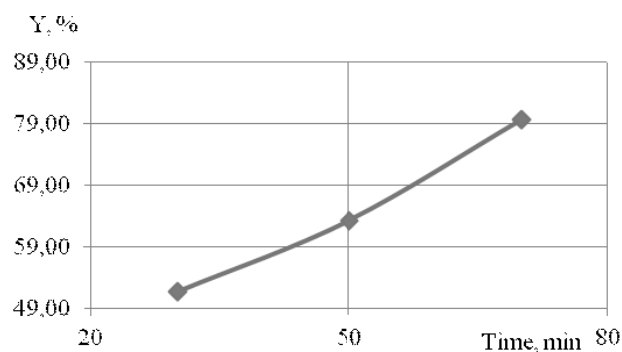


Figure 2. Influence of duration the interaction on degree of the hydrogenation of PCT fraction

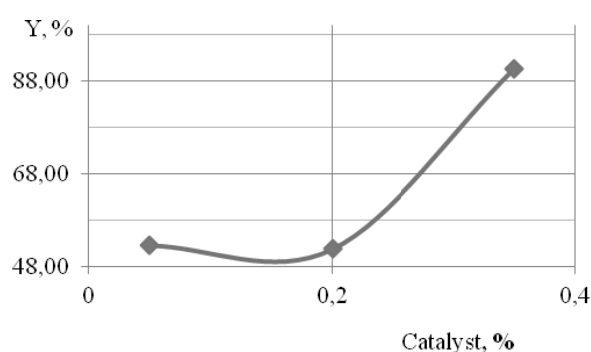


Figure 3. Influence of the maintenance the catalyst on degree of a hydrogenation the PCT fraction

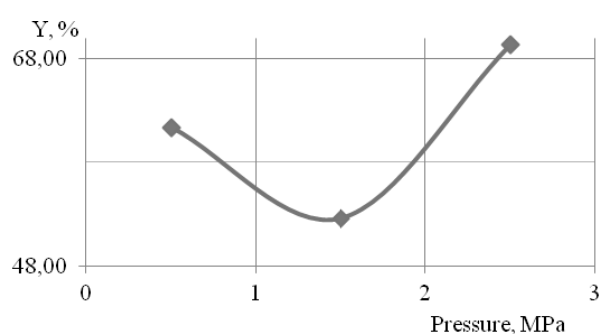


Figure 4. The effect of the hydrogen pressure on the degree of hydrogenation fraction PCT

These equations are adequate to experiment $F_{(calc)} = 6,55$. Tabulated values of Fisher criterion $F_{(tab)} = 19,45$ significance level $f_1 = 24$, $f_2 = 2$. Therefore, the resulting regression equation adequately describes the experiment.

The analysis of parametric sensitivity of the regression equation is shown in Figure 4. Calculations are made for the center of the plan. The degree of hydrogenation of fraction PCT increases with increasing temperature, length and content of the added catalyst (Fig. 1–3).

Thus, the hydrogenation of PCT fraction in the presence of the Fe_3O_4 Nano catalyst is carried out. Influence of such factors as the process temperature, process duration, number of the added Nano catalyst, and also initial pressure of hydrogen are analyzed. The optimal conditions for the hydrogenation process are established. The optimum conditions for the hydrogenation process PKS fractions are 420 °C temperature, 60 minutes duration, the amount of catalyst added is from 0,1 to 0,5 % and an initial hydrogen pressure of 3 MPa.

References

- 1 Baikenov M.I., Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S. Catalytic hydrogenation of anthracene – benzothiophene model blend in the presence donor of hydrogen // Journal of International Scientific Publication: Materials, Methods & Technologies. — 2012. — Vol. 6, Pt. 1. — P. 314–320.
- 2 Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Fengyun Ma. Hydrogenation of model objects and the fraction of primary coal tar // European Applied Sciences. — 2013. — No. 3. — P. 71–73.
- 3 Fengyun Ma, Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S. Hydrogenation of model objects and the fraction of primary coal tar // Bull. of Karaganda University. Ser. Chemistry. — 2013. — No. 1(69). — P. 44–48.
- 4 Xintai Su, Fengung Ma, Cchao Sun, Yizhao Li. Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe_3O_4 nanocrystals for direct coal liquefaction // Catalysis Communications. — 2012. — No. 26. — P. 231–234.
- 5 Guylmaliev A.M., Golovin G.S., Gladyn T.G. Theoretical foundations of coal chemistry. — Moscow: MSMU Publ., 2003. — 550 p.

6 *Maloletnev A.S., Krichko A.A., Garkusha A.A.* Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal. — Moscow: Nedra, 1992. — 128 p.

7 *Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Fengyun Ma.* Isomerization of phenols from a coal tar fraction // Solid fuel chemistry. — 2014. — Vol. 48. — P. 208–213.

8 *Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B.* Exhaustive refining of crude oil under low hydrogen pressure // Solid fuel chemistry. — 2016. — Vol. 42. — P. 255–258.

А.М.Дюсекенов, М.И.Байкенов, А.Р.Рапиков, Ж.Б.Боғжанова,
Ж.С.Ахметкәрімова, Ж.Х.Молдахметов

Біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизациясына факторлардың әсері

Мұнай бағаларының үздіксіз жоғарлауы көмір мен ауыр мұнайдан отын және химиялық белгілеуіндегі өнімдерді алу тәжірибелі маңызды болады, бұл жақын болашақтағы энергетика мен мұнай химия өнеркәсіптеріндегі келешегі бар бағыттардың бірі ретінде қарастырылды. Қатты жанатын қазбалардан сұйық отындарды алу бастапқы өнімнің молекулалардың бөлінуіне, сутегі көлемінің біршама жоғарлауына, оттегіні, азотты, күкіртті және күлді минералды заттарды кетіруге әсер етеді. Бокс-Уилсон композиционды жоспарын пайдалана отырып, көп факторлы тәжірибені жобалау әдісімен нанокатализатор қатысында біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизациясының тиімді жағдайлары анықталды. Бастапқы сутегі қысымы, қосылатын нанокатализатор көлемі, температура мен үрдіс уақыты сияқты факторлардың әсері зерттелді. Статистиканың параметрлік белгілері арқылы (Стьюдент және Фишер белгілері) регрессия тендігі есептелініп, мәнділігі анықталды. 175 °С дейінгі біріншілік тас көмір шайырының фракциясының гидрлеу дәрежесі температураның өсуімен, үрдістің уақытының жоғарлауымен, қосылатын катализатор мөлшерінен өсетіні анықталды. Ең тиімді жағдай ретінде температура 420 °С, бастапқы сутегі қысымы 3,0 МПа және үрдіс уақыты 60 мин болатыны белгіленді.

А.М.Дюсекенов, М.И.Байкенов, А.Р.Рапиков, Ж.Б.Богжанова,
Ж.С.Ахметкаримова, Ж.Х.Мулдахметов

Факторы, влияющие на гидрогенизацию первичной каменноугольной смолы

В связи с неуклонным ростом цен на нефть практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелой нефти, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Методом планирования эксперимента с использованием композиционного плана Бокса-Уилсона были определены оптимальные условия проведения процесса гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы до 175 °С. Установлено влияние различных факторов, таких как температура протекания процесса, время протекания реакции, давление водорода и количество добавляемого катализатора. Рассчитано уравнение регрессии, значимость уравнения оценена параметрическими критериями статистики (критерий Стьюдента и Фишера). Определено, что степень гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы с концом кипения 175 °С возрастает с увеличением температуры, продолжительности и содержания добавляемого катализатора. Установлено, что наиболее оптимальная температура протекания процесса гидрогенизации составляет 420 °С, начальное давление водорода 3,0 МПа и продолжительность проведения процесса 60 мин.

Qiao En¹, Zhou Qixiong¹, Yu Xinyi¹, Geng Lili¹, M.I.Baikenov², A.B.Tateyeva²,
Zh.Bulash², N.A.Orazova², N.Zh.Rakhimzhanova², A.B.Baltabayeva²

¹Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China;

²Ye.A.Buketov Karaganda State University

(E-mail: jaina_bl@mail.ru)

Research of pre-oxidation property of catalytic and mesoporous adsorbent coal

Object of research — coal from Xinjiang Shuixigou prepared activated carbon by adding catalyst and the use of pre-oxidation. Research results shows that the pore size of the activated carbon was 8.55 nm, the specific surface area was 311.89 m²/g and the iodine adsorption value was 332.13 mg/g. After adding the urea, the nickel nitrate and the iron nitrate, the specific surface area of activated carbon were increased respectively 1.7 times, 1.9 times, 1.7 times. And the iodine adsorption value is increased respectively 2.6 folds, 1.9 folds, 1.9 folds. After adding the ammonium nitrate, the pore size of activated carbon had a significant increase, reaching 16.34 nm. After the air pre-oxidation, the specific surface area of activated carbon increased 2.2 times and the iodine adsorption value increased 1.7 times. Research results indicated that it can improve the specific surface area and adsorptive property of activated carbon by adding catalyst and the use of air pre-oxidation. The ammonium nitrate is contributed to forming the mesopore of the activated carbon.

Key words: coal, catalyst, pre-oxidation, Adsorbent coal, urea, nickel nitrate, iron nitrate.

Today, due to increased demand and the widespread use of adsorbent coal its production development grows. Since the adsorbent coal is porous, it is often used as absorber [1]. The adsorption capacity of adsorbent coal is dependent on the relative surface area and pore size, and therefore now calculate the surface area and pore diameter of the adsorbent coal has become an object of study [2, 3]. According to literary data [4, 5], the effect of the catalyst on the surface area of the adsorbent coal is high. The diameter of the pore and structure the main factor affecting to the adsorption property of the adsorbent coal [6].

According to international standards, the activated charcoal is divided into small pore ($d < 2$ nm), medium porous ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) and macroporous ($d > 50$ nm). Now, using traditional methods of production of medium porous adsorbent coal to create problems of less relative surface area, which affects to the absorption properties of adsorbent coal. At large porous carbon processing by adding the metal compounds can be prepared medium porous adsorbent coal with larger relative surface area. It is possible to obtain coal with different pore diameters with pre-oxidation. With pre-oxidation is possible to obtain coal with different pore diameters. It is possible to increase the absorption properties of the coal, therefore using as raw material Shuixigou coal, using pre-oxidation in presence of catalysts, using two methods it is possible to improve adsorption properties and increase surface area of adsorbent coal. According to literary source [7], coal ash decreases till 5 %, evaporation is 25–40 %, humidity goes down to 10 %.

Table

Analysis data of Shuixigou carbon

Shuixigou coal/carbon	Industrial analysis, %			Element analysis, %				
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	C _d	H _d	O _d	N _d	S _{t,d}
	5.42	2.35	34.15	78.52	4.42	13.59	0.84	0.30

According to the Table Shuixigou coal has low ash content, evaporation and humidity, it is good for increasing content of carbon.

Discussion of catalyst influence to adsorbent coal:

1. Without catalyst.
2. Adding NH₄NO₃.
3. CO(NH₂)₂.
4. Ni(NO₃)₂·6H₂O.
5. Fe(NO₃)₃·9H₂O.

Figure 1 shows the effect of adsorbent coal on iodine adsorption.

According to the figure 1 after adding catalyst carbon iodine adsorption is increasing. At 1 — number value of carbon iodine adsorption is 332.13 mg/g. At numbers 2, 3, 4 and 5 value of carbon iodine adsorption is reaching 432.31 mg/g, 878.34 mg/g, 634.45 mg/g and 616.97 mg/g, along with it after adding of catalyst value of carbon iodine adsorption reaches to its increasing limit. So we can see adding of catalyst is profitably for growth of carbon iodine adsorption value.

The effect of the catalyst on the amount of product. Figure 2 illustrates that at 3, 4, 5 numbers amount of adsorbent coal product is higher than carbon without catalyst, at number 4 amount of product is 15.2 %, at number 2 amount product of adsorbent coal is the lowest, it is 7 %. Also with the addition of various catalysts adsorbent coal adsorption is different, and the product of adsorbent coal is of poor quality. Adding these catalysts $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ decreases burning of coal, and amount of product of adsorbent coal increases, but adding NH_4NO_3 as catalyst increases burning of coal, and amount of product of adsorbent coal decreases.

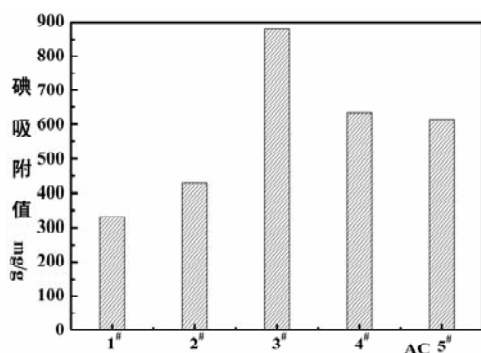


Figure 1. Effect of adsorbent coal on iodine adsorption

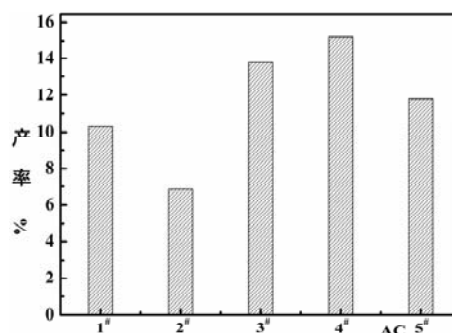


Figure 2. Effect of the catalyst on the amount of product

The effect of catalyst to carbon pore size. According to the Figure 3 pore of carbon is 8.55 nm, volume of pore is $667 \text{ sm}^3/\text{g}$, at 3, 4, 5 numbers pore of carbon doesn't change, but volume increases. At number 2 the pore of carbon grows until 16.34 nm. So with ammonium nitrate catalyst mesopore of carbon is formed.

The effect of catalyst to surface area and microporous area of carbon. Figure 4 shows the effect of catalyst on adsorbent coal surface area and microporous area of carbon.

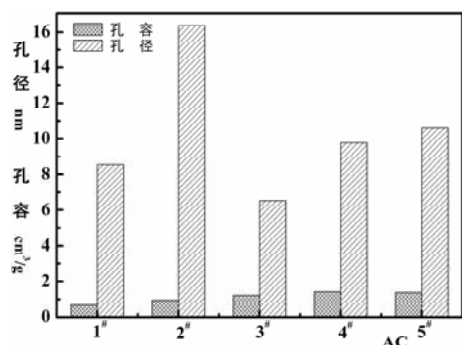


Figure 3. The effect of catalyst on adsorbent coal pore size

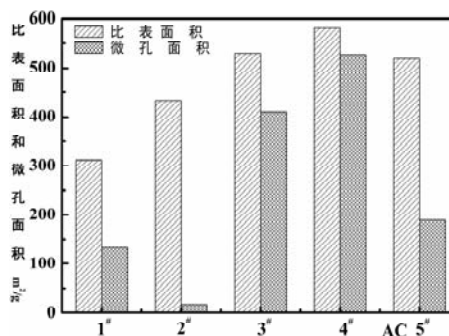


Figure 4. The effect of catalyst on adsorbent coal surface area and microporous area of carbon

According to the Figure 4, at number 1 surface area of carbon is low, after adding catalyst it increases. At 3, 4, 5 numbers surface areas of adsorbent coal are 529.94 mg/g , 580.71 mg/g , and 519.33 mg/g , and at 3 and 4 numbers pore area of carbon is the largest. It is 410.20 mg/g , 527.21 mg/g , so adding urea, nickel nitrate, iron nitrate contributes to improving of surface area of adsorbent coal.

Research and analysis of pre-oxidation of mezoporous adsorbent coal

1. Oxidation with air: Shuixigou coal is pyrolised with heating it until 200 °C, after it is oxidized with air 2 hours and carbonized, after adsorbent coal is taken.

2. Oxidation with HNO_3 : Shuixigou coal and HNO_3 solution are poured in flask, filtered, washed and dried, after it is carbonized and adsorbent coal is produced.

Figure 5 shows effect of pre-oxidation on iodine adsorption. According to the Figure 5, adsorption of iodine by iodine in sample 2 is the highest, it averages to 562.35 mg/g, but in sample 3 it is lowest, it averages to 279.14 mg/g. Value of adsorption of iodine shows adsorbent properties of adsorbent coal, so the more iodine is adsorbed the better the adsorbent properties of adsorbent coal. That's why oxidation with air improves its adsorbent properties.

Figure 6 shows effect of pre-oxidation to its product amount. According to the Figure 6, in samples 1 and 2 the amount of adsorbent coal product doesn't change, but in sample the amount of product is lowest, it is only 4.3 %. At oxidation of coal with HNO_3 , quantity of oxygen rises, properties improves, temperature of activation is decreases, also porosity increases. At oxidation with HNO_3 yield of coal product is decreases.

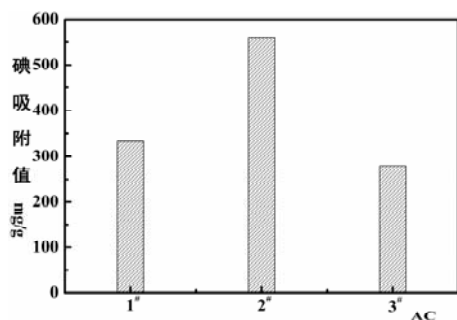


Figure 5. Effect of pre-oxidation on iodine adsorption

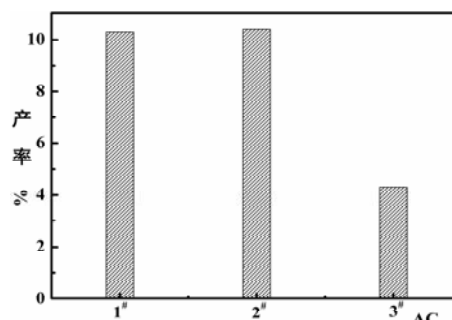


Figure 6. Effect of pre-oxidation on its product amount

Figure 7 shows effect of pore volume on the adsorbent coal. According to the Figure 7, in comparison with sample 1, in sample 2 the pore size doesn't change, but in sample 3 pore size of adsorbent coal is big, it is 18,34 nm.

Surface area and micropore area of pre-oxidized adsorbent coal: as it shown in Figure 8, sample 2 has the biggest surface area about 695.98 mg/g, in number 3 surface area is the least, it is 280.13 m²/g.

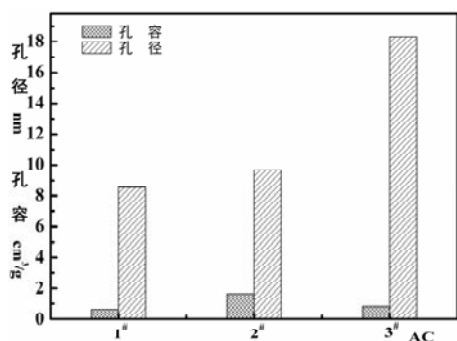


Figure 7. Effect of pore volume on the adsorbent coal

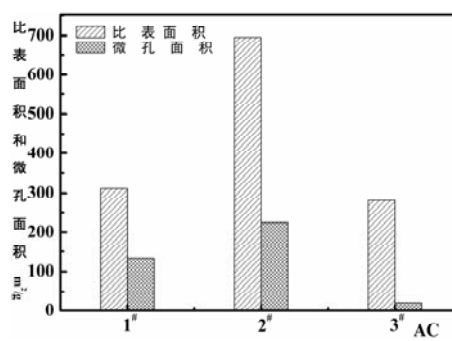


Figure 8. Surface area and micropore area of oxidized adsorbent coal

Conclusion

1. Mesoporous adsorbent coal from Shuixigou coal was gotten, its surface area isn't big, but after adding $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as catalysts surface area achieves 1.7, 1.9, 1.7 particles, and iodine adsorption increases till 2.6, 1.9, 1.9, so catalysts make surface area of adsorbent coal bigger and improves its adsorbent properties.

2. Adding NH_4NO_3 rises the porous of adsorbent coal, which riches 16.34 nm.

References

- 1 Masato M., Hiroyuki N., Kouichi M. Low Rank Coal Upgrading in a Flow of Hot Water // *Energy&Fuels*. — 2009. — Vol. 23, No. 9. — P. 4533–4539.
- 2 Xian Li, Ryuichi A., Kouichi M. Preparation of High-Grade Carbonaceous Materials Having Similar Chemical and Physical Properties from Various Low-Rank Coals by Degradative Solvent Extraction // *Energy&Fuels*. — 2012. — Vol. 26, No. 11. — P. 6897–6904.
- 3 McKee Douglas W., Spiro Clifford L., Kosky Philip G. et al. Eutectic salt catalysts for graphite and coal char gasification // *Fuel*. — 1985. — Vol. 64, No. 6. — P. 805–810.
- 4 Zhan Gchao Qun, Weili Hong. The investigation of grinded coal liqiefaction // *Bulletin of Xarbin University*. — 2006. — No. 38(11). — P. 1949–1950.
- 5 Pis J.J., Teresa A., Mahamud M. et al. Preparation of active carbons from coal (Part 1) // *Oxidation of coal-Fuel Processing Technology*. — 1996. — Vol. 47, No. 1. — P. 119–138.
- 6 Lushan Shan, Lui Haifeng. The investigation of coal particles size distribution by laser // *China powder technology*. — 2010. — No. 16(4). — P. 6–7.
- 7 Ma Fenqyun, Zhouqixiong. Influence of iron-based catalysts on coal liquefaction // — 2010. — No. 33(3). — P. 49–51.

Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, М.И.Байкенов, А.Б.Татеева,
Ж.Бүләш, Н.А.Оразова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Балтабаева

Каталитикалық және мезокеуекті белсендірілген көмірдің алдын ала тотығу қасиетін зерттеу

Ғылыми зерттеу объектісі — Shuixigou Шыңжаң көмірі. Белсендендірілген көмірді екі тәсілмен алуға болады: катализатор қосу және алдын ала тотығуды пайдалану арқылы. Тәжірибе нәтижесінде келесідей мәлімет: Shuixigou белсендірілген көмірінің мөлшері 8,55 нм, нақты бетінің ауданы 311,89 м²/г, йодтың адсорбция мәні 332,13 мг/г болады. Мочевина, никель нитраты және темір нитратын қосқаннан кейін, белсендірілген көмірдің нақты бетінің ауданы 1,7, 1,9, 1,7 есе және йодтың адсорбция мәні 2,6, 1,9, 1,9 есе жоғарлайды. Сонымен қатар аммоний нитратын қосқан кезде белсендірілген көмірдің кеуектілік мөлшері жоғарлап, 16,34 нм-ге дейін жетеді. Тотығудан кейін белсендірілген көмірдің нақты бетінің ауданы 2,2 есе және йодтың адсорбция мәні 1,7 есе жоғарлайды. Осының нәтижесінде келесідей қорытынды жасауға болады, яғни катализатор қатысында алдын ала тотықтыру арқылы екі түрлі әдіспен белсендірілген көмірдің салыстырмалы беттік ауданын және адсорбциялық қасиетін арттыруға болады және аммоний нитратының қатысында белсендірілген көмірдің мезокеуектілігі қалыптасады.

Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, М.И.Байкенов, А.Б.Татеева,
Ж.Булаш, Н.А.Оразова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Балтабаева

Изучение свойств предварительного окисления каталитического и мезопористого активированного угля

Объект исследования — Shuixigou уголь Шыңжан. Получение активированного угля осуществлялось двумя методами: в присутствии катализатора и путем предварительного окисления. При проведении эксперимента были получены следующие результаты: количество активированного угля Shuixigou составляло 8,55 нм, удельная площадь поверхности равна 3,11 м²/г, адсорбция йода составляла 332,13 мг/г. При добавлении мочевины, нитрата никеля и железа удельная площадь поверхности активированного угля увеличивается соответственно в 1,7; 1,9; 1,7 раза, а адсорбция йода возрастает в 2,6; 1,9; 1,9 раза соответственно. При добавлении нитрата аммония пористость активированного угля увеличивается и достигает 16,34 нм. После окисления удельная площадь активированного угля увеличилась в 2,2 раза, а адсорбция угля — в 1,7 раза. По результатам исследования сделано следующее заключение, что при предварительном окислении и в присутствии катализатора можно увеличить удельную поверхность и адсорбционную способность активированного угля, а также в присутствии нитрата аммония наблюдается мезопористость активированного угля.

Sh.K.Amerkhanova, R.M.Shlyapov, N.M.Kurbanaliev, A.Zh.Bakytbekova

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Evaluation of sorption properties of «sodium oleate – sulfhydryl collectors» mixtures on copper-lead ore samples

The kinetic and thermodynamic parameters of the sorption process for mixtures of oxy-hydril and sulf-hydril collectors on the Ayak-Kodzhan deposit ore samples were determined in this paper. An analysis of sorption isotherms oxy-hydrils and sulfhydryls showed a tendency to the formation of the adsorption layer is not the entire surface of the particles. Preferably in the micropores (macro and mesopores), energy interaction «adsorbate-adsorbent» is defined as the structure of the adsorbent and adsorbate structure (sulfur — and oxygen-collectors), and hence, value of parachor and molar volume.

Key words: oxy-hydril and sulfhydryl collectors, sodium oleate, adsorption, Gibbs energy of adsorption, adsorbate, molar volume, sorption isotherms, thermodynamic parameters.

Introduction

Currently, the mining and metallurgical cluster in connection with the depletion of the main large deposits of ore minerals at the fore front enhancement processing refractory materials that require the use of new technological methods and reagent modes [1]. Consequently, the current is the assessment of the sorption properties of mixtures reagents that are individually able to allow to extract minerals containing hard and soft cations.

Experimental

According to elemental analysis of Ayak-Kodzhan deposit ore is mixed (oxydized and sulfide). The main useful component is copper, is essential as lead, and from impurities — molybdenum, titanium, present in minor amounts any cadmium, nickel and manganese. From the data of X-ray analysis shows that Ayak-Kodzhan deposits ore represented mainly chalcocite, galena, cuprite, pyrite and gangue — silica, aluminum silicates. Elemental analysis was performed on the ore grade instrument (Spektrolab) and X-ray analysis was performed X-ray diffractometer (XRD-7000 Shimadzu).

Working solutions of collectors mixtures (in a ratio of 1: 1 for two-component, in a ratio of 1:1:1 ternary mixture) were prepared by diluting the concentrated solutions of the individual collectors to a concentration of 10^{-4} mole·l⁻¹. Determination sorption properties of collector's mixtures surface polymetallic Ayak-Kodzhan deposit ore is carried out according to the method described in [2].

Adsorption equilibrium constants were calculated by the formula

$$C_L = C_M \frac{V_M}{V_L}, \quad (1)$$

where C_L and C_M are respectively, the concentration of the ligand and metal; V_L , V_M — are their volumes.

Adsorption values are calculated according to the equation:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (2)$$

where C_0 , C_p — are the initial and the equilibrium concentration of the individual collectors in mole·l⁻¹; V — is the volume of individual collectors in which the adsorption process, ml; m — amount of adsorbent, g.

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p. \quad (3)$$

$\lg A$ and C_p values determine the constants of Freundlich – Bedekker's equation (3) or the graphical method of least squares.

Results and discussion

The energy characteristics the sorption of sodium oleate, and other phosphorus collectors based on the adsorption data for potassium butyl xanthate and sodium dibutylidithiophosphates were calculated (Table 1).

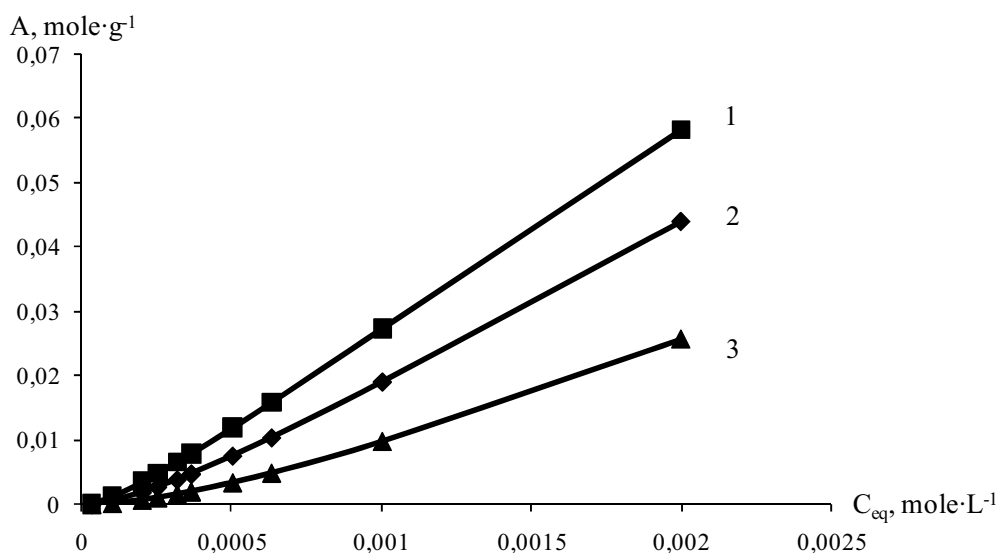
The sorption characteristics of sulfur and oxygen containing collectors for Ayak-Kodzhan deposit ore

Collector	C_s, M	$a_m,$ mole / g	$E_{as},$ kJ·mole ⁻¹	$V_m,$ cm ³ / g	$P, g^{1/4} \cdot cm^3 \cdot s^{1/2} \cdot mole^{-1}$	lgK_s	$-\Delta G_{ads},$ kJ·mole ⁻¹
C ₄ H ₉ OCS ₂ K	5.32	1.21	8.568	204.72	1144	2.44	13.92
(C ₄ H ₉ O) ₂ PS ₂ Na	2.72	1.64	9.590	271.05	1046	2.09	11.93
C ₁₇ H ₃₅ COONa	0.17	1.60	7.838	276.77	1280	3.11	17.75
(C ₄ H ₉ O) ₂ PS ₂ NH ₄	2.69	1.47	4.508	249.19	601.7	8.92	50.9
(<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₂ PS ₂ Na	1.99	1.64	10.15	278.21	1354.21	1.95	11.13
(<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O) ₂ PS ₂ NH ₄	1.96	1.57	6.815	266.49	909.7	4.06	23.17
(<i>i</i> -C ₄ H ₉ O)(<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O)PS ₂ NH ₄	1.87	1.53	5.634	259.27	752.1	5.84	33.32
(<i>i</i> -C ₄ H ₉ O)(<i>i</i> -C ₈ H ₁₇ O)PS ₂ Na	1.78	1.61	8.010	271.75	1196.62	3.00	17.12

Analysis of the data in Table 1 provides an indication of the capacity for adsorption is observed, which of sodium oleate is maximum, sodium dibutyldithiophosphates is minimum. Since, in this case, a mixture of collectors is sorbed (but its not individual is collector, there is a competition for the formation of a complex adsorption center — adsorbate).

It is also shown that the minimum activation energy formation of a sorption complex is observed for ammonium dibutyldithiophosphates, and the maximum for ammonium diisooctyldithiophosphates. Consequently, in the first case will be the most durable layer adjacent to the surface of the ore particles and the second layer is formed mainly of the adsorptive molecules and located at the interface between the solution-gas, which confirms the high foaming properties of sodium diisooctyldithiophosphates.

Further, based on the energy parameters listed in Table 1, equilibrium constants of sorption process diisooctyldithiophosphates collectors mixtures on the surface of the Ayak-Kodzhan deposit ore were calculated. Analysis of sorption curves (Fig. 1) showed that the mixture of sodium dibutyldithiophosphate — sodium oleate on the micropores was adsorbed, and for the adsorbate characterized by the formation of complexes in the pores smaller than for mixtures of ammonium isooctylisobutyldithiophosphates and ammonium diisooctyldithiophosphates. Next, changes of adsorption values the for mixtures of sodium diisooctyldithiophosphate — sodium oleate and potassium butyl xanthate — sodium oleate (Fig. 2, 3), were calculated.



1 — sodium dibutyldithiophosphate – sodium oleate; 2 — ammonium diisooctyldithiophosphate – sodium oleate; 3 — ammonium isooctylisobutyldithiophosphate – sodium oleate

Figure 1. Adsorption isotherms of mixtures sulfur- and oxygen containing collectors on the surface of Ayak-Kodzhan deposit ore

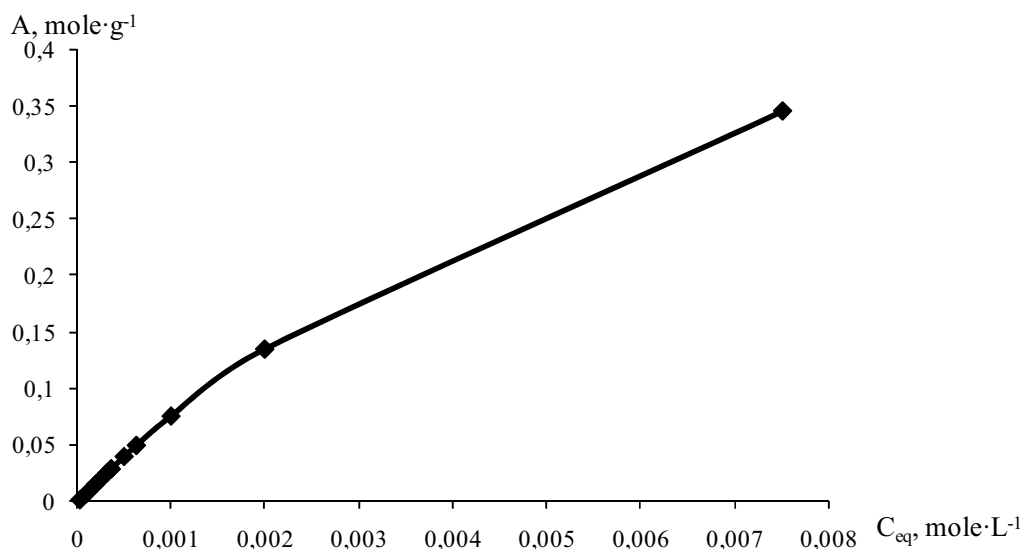


Figure 2. Sorption isotherms sodium diisooctylthiophosphate – sodium oleate on samples of copper-lead ore

It is shown that the change in the adsorption of the adsorbate concentration in the solution can be attributed to the interaction of sorbate to the Langmuir type on microporous adsorbents having macro-pores in its structure. Typical sor mixtures potassium is sodium oleate. The specific interaction on sulfides of transition metals (copper in this case), and oxydation products showed (Fig. 3).

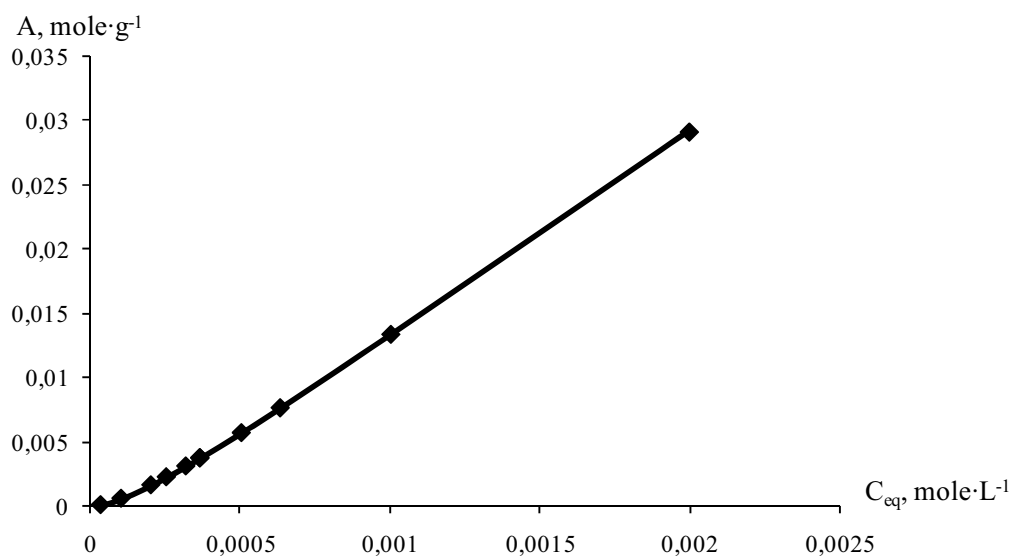


Figure 3. Sorption isotherms potassium butyl xanthate – sodium oleate

According to the BET theory convex portions of II and IV types isotherm (Langmuir adsorption) indicate the presence of micropores in the sorbent, but, moreover, sorbents II and IV also have macroporosity. Isotherms III and V types are less common and represent a strong intermolecular interaction in the material sorbate. The slope of the isotherm of type I characterizes the size of the micropores of sorbents: a — ultra microporous, b — microporous. Isotherm IV b belongs transitional porous sorbent; IV b — homogeneous macroporous and IV a — with a mixed structure. The steeper the isotherm, the finer micropores. The limit value of such a adsorption A_{lim} corresponds covering the surface monolayer. Concave portions indicate the presence of macropores [3].

Isotherm of monomolecular adsorption on microporous adsorbents usually takes the form shown in Figure 1. This curve has two straight segments — small and large values of the equilibrium concentration of adsorbate. As the vapor adsorption and adsorption is carried out from solutions in pores with a radius 0.5–1.6 nm.

It is shown that the sorption process of a mixture is preferably at an exchange mechanism, with the strongest collector reacts with the active sites of the surface, while the less active or collector forms complexes with metal ions of the crystal lattice, or interacts with another collector via hydrogen bonds. Those, in this case it is necessary to consider the change of energy in the process of breaking the bonds «adsorbent adsorbent» and «adsorbate – adsorbate» and the formation of compounds «adsorbent – adsorbate» that quantitatively described by the Aranovich-Tolmachev equation for monolayer adsorption. However, the sorption analysis data gives an indication of the presence of multiple layers of material on the surface of the ore particles. The results are shown in the Table 2.

Table 2

The sorption characteristics for mixtures of sulfur and oxygen containing collectors for Ayak-Kodzhan deposit ore

Sorbate	$\lg K$	N	$-\Delta G_{\text{ads}}, \text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	2.85	0.78	16.24
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	8.07	0.42	46.06
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	29.40	0.13	167.76
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PS}_2\text{NH}_4 - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	10.36	0.33	59.11
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_4 - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	3.38	0.71	19.25
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - (i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	11.36	0.26	64.84
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PS}_2\text{NH}_4 - \text{C}_4\text{H}_9\text{OCS}_2\text{K} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	1.70	1.00	9.69

From the literature [3] it is known that for a quantitative thermodynamic characteristics of adsorption is used to reduce the value of the standard free energy adsorption. Since dispersion forces causing physical adsorption additive. A.V.Kiselev [3] reduced payment to reduce the free energy of adsorption of molecules to the calculation of the standard increments to reduce the free energy of adsorption, due to certain structural elements of the adsorbate molecules [4]. Those, under this assumption, the value of the Gibbs energy of adsorption for individual collectors must contribute at adsorption mixture. It is shown that the most intensive process of sorption proceeds to mixture of sodium diisooctylidithiophosphate- sodium oleate, followed by a decrease in the sorption capacity of the mixture located potassium butyl xanthate — of sodium diisooctylidithiophosphate — sodium oleate, sodium oleate — potassium butyl xanthate, for other mixtures collectors sorption process is dynamic in nature and is associated with the occurrence of the reverse reaction (desorption), or the destruction of the sorption complex.

Thus, the sorption constants of individual collectors, namely potassium butyl xanthate, sodium dibutylidithiophosphates higher compared with other collectors. The energy characteristics of securing process of collectors on the surface of the ore, allowing to identify the most effective individual collector, namely ammonium dibutylidithiophosphate were determined. The data are interpreted in terms of the theory volume filling of micropores. It is possible to calculate the amount of adsorption for a mixture of collectors and determine the nature of the consolidation process ore of the collectors molecules on the ore surface. The theoretical sorption isotherms in good agreement with the experimental data of sorption constants of Freundlich equation for a mixture of collectors.

References

- 1 *Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Хачатрян Л.С., Баатархуу Б.* Флотация порфиновых медно-молибденовых руд с использованием различных собирателей и вспенивателей // Горный журнал. — 2007. — № 7. — С. 321–329.
- 2 *Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.* Физико-химические параметры процессов адсорбции дибутилдитиофосфатов щелочных металлов и аммония на границе твердое тело–жидкость // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2011. — № 5. — С. 607–614.
- 3 *Теряева Т.Н., Костенко О.В., Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Рудина Н.А., Антипова В.А.* Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. — 2013. — Т. 99, № 5. — С. 86–90.
- 4 *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г.* Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. — М.: Химия, 1983. — 288 с.

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, Н.М.Курбаналиев, А.Ж.Бакытбекова

Мыс-қорғасынды кен үлгілеріне натрий олеаты мен сульфгидрильді қоспалар жинағыштарының сорбциялық қасиеттерін бағалау

Мақалада Аяқ-Қоджан кен орнының кендерінің үлгілеріне оксигидрильді және сульфгидрильді жинағыштар қоспаларының сорбция процесінің термодинамикалық және кинетикалық параметрлері анықталды. Сорбция изотермінің талдауы адсорбциялық қабықтың бөлшектердің толық бетінде емес, тек микроқуыстарда (макро- және мезоқуыстарда) түзілетіні, «адсорбат – адсорбент» әрекеттесу энергиясы адсорбенттің және адсорбат құрылымымен (күкірт және оттегі бар жинағыштармен), яғни парахор және мольдік көлеммен, анықталатыны көрсетілді.

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, Н.М.Курбаналиев, А.Ж.Бакытбекова

Оценка сорбционных свойств смеси олеата натрия и сульфгидрильных собирателей на образцах медно-свинцовой руды

В статье определены кинетические и термодинамические параметры процесса сорбции для смесей оксигидрильных и сульфгидрильных собирателей на образцах руды месторождения Аяк-Коджан. Анализ изотерм сорбции показал склонность к образованию адсорбционного слоя не на всей поверхности частиц, а преимущественно в микропорах (макро- и мезопорах), энергетика взаимодействий «адсорбат – адсорбент» определяется как структурой адсорбента, так и структурой адсорбата (серо- и кислород-содержащих собирателей), а следовательно, величиной парахора и мольным объемом.

References

- 1 Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Khachatryan L.S., Baatarhuu B. *Gorny zhurnal*, 2007, 7, p. 321–329.
- 2 Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A. *Sorption and chromatographic processes*, 2011, 5, p. 607–614.
- 3 Teryaeva T.N., Kostenko O.V., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Rudina N.A., Antipova V.A. *Bull. of the Kuzbass State Technical University*, 2013, 99, 5, p. 86–90.
- 4 Koganovsky A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Marutovsky R.M., Roda I.G. *Treatment and use of wastewater in industrial water supply*, Moscow: Khimiya, 1983, 288 p.

М.О.Алтынбекова, З.У.Толешова

Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан
(E-mail: zagira.toleshova@mail.ru)

Топырақтағы химиялық элементтердің алма ағашының өсуіне әсері

Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университетінің Ботаникалық бағының алма ағашы өсірілген топырағының агрохимиясы зерттелді. Алма ағашы өсірілген топыраққа агрохимиялық талдау жүргізіліп, химиялық элементтердің массалық үлесі анықталды. Топырақтың құрамындағы 40–60 см тереңдіктегі химиялық элементтердің массалық үлесі, %: О — 48,98; Na — 0,83; Mg — 2,24; Al — 5,85; Si — 19,52; P — 0,07; K — 1,73; Ca — 15,49; Ti — 0,40; Fe — 4,89. Мақалада топырақтың химиялық құрамын анықтау арқылы оның сапасы мен химиялық көрсеткіштерін реттеу тәсілдерін жетілдіру қарастырылған.

Кілт сөздер: топырақ, азот, сіңіру қабілеті, рН, бейтарап, электрон.

Топырақ — ұзақ уақыт жүргізілген күрделі және кешенді процестер нәтижесінде пайда болған және өзгеруші бір құбылыс. Сол себепті химиялық құрамы және кейбір қабаттарының химиялық қасиеттерін үйрену теориялық және тәжірибелік жағдайларды дұрыс шешуге жәрдем береді. Топырақта жүріп жататын күрделі биологиялық, физика-химиялық және химиялық процестердің адамзат қоғамының әр түрлі тіршілік салалары үшін мәні зор. Табиғи топырақ құнарлығы олардың қалыптасуы топырақ түзуші фактор әсерінен болады және табиғи өсімдіктер өсімділігімен бағаланады. Өңделетін жердің құнарлығы ауыл шаруашылық өнімдерінің түсім көлемімен өлшенеді.

Әдеби мәліметтерден белгілі болғандай, өсімдіктердің негізгі элементі ретінде топырақтан азот, фосфор, калий, кальций, күкіртті сіңіреді [1, 2]. Сіңіру қабілеті — әр топырақта әр түрлі болады, ол көбінесе өте ұсақ бөлшектердің көп болуына байланысты келеді. Сіңірілген катиондар топырақ қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Кальций катионы қара топырақтарда су, ауа және қорек режимін қалыптастырады, топырақ құрылымын, бейтарап орта жасауға көмектеседі.

Химиялық талдауға қарасақ, топырақтағы химиялық элементтер құрамы көп және ол біраз жылға жетеді. Алайда өсімдіктер үшін элементтердің мөлшері емес топырақтағы өсімдік сіңіруге ыңғайлы формалары маңызды [3].

Топырақта азот жетіспесе, өсімдіктің өсуі бөгеледі, жапырағының жасыл бояуы өзгереді, түрлі биохимиялық процестер өтуі бұзылатындықтан, егін өнімі едәуір кемиді. Өсімдікке азот заттары жетіспейтінін, олардың жапырағының түсі сарғаюынан ап-анық білуге болады. Топыраққа азот екі жолмен келеді: үлкен қысым, әрі катализатор (найзағай) қатысуы арқылы аммиак NH_3 түзіліп, жауын-шашынмен түседі және азот сіңіруші бактериялардың қатысуымен шоғырланады [4].

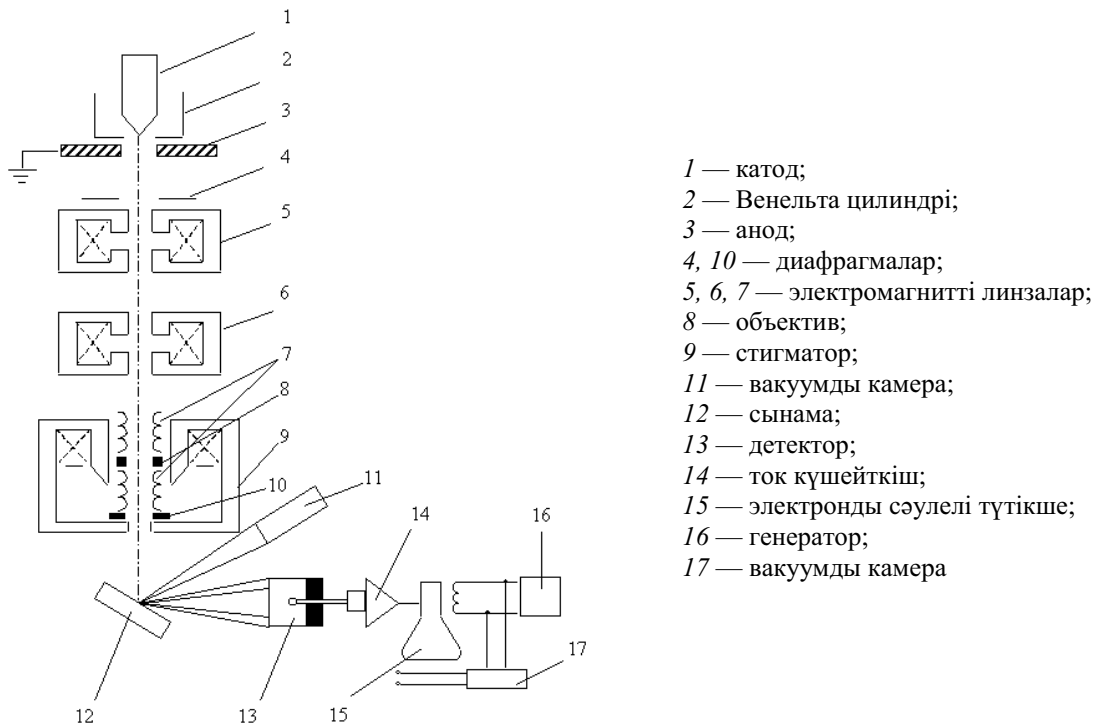
Алма ағаштарына сіңімді түрдегі химиялық элементтер құрамы олардың жалпы құрамына қарағанда өте аз. Жеміс ағаштарының қалыпты өсуі үшін кейбір қоректік элементтерді сіңімді формада топыраққа тыңайтқыш ретінде қосу керек. Оның тағы бір себебі, жыл сайын жиналған өніммен бірге химиялық элементтерде топырақтан алынып, азаяды. Яғни алма ағашының қалыпты өсуіне керек элементтер мөлшері азаяды. Жеміс ағаштардың өніміне әсер етеді [5].

Сондықтан агрохимия ережесіне сәйкес тыңайтқыш қолдану жеміс ағаштарының түсімін және жер құнарлығын көтеретін маңызды тәсіл болып саналады.

Осыған орай ұсынылып отырған ғылыми жұмыстың негізгі мақсаты — топырақтың химиялық құрамын анықтау арқылы топырақ және тыңайтқыштардың өзара әрекеттесу процестерінде өте маңызды рол атқаратын топырақтың негізгі қасиеттерін жан-жақты зерттеу.

Тәжірибелік бөлім

Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ-нің Ботаникалық бағының топырағының агрохимиясын зерттеу үшін ботаникалық бақтағы алма ағашы өсірілген топырақтан әр түрлі тереңдіктегі сынама алып, топырақтың химиялық құрамын растрлі электронды микроскоп, энергодисперсті анализатор көмегімен анықтадық. Растрлі электронды микроскоптың сызба-нұсқасы 1-суретте келтірілген.



1-сурет. Растрлі электронды микроскоптың принципіалды сызба-нұсқасы

Электронды түтік катодтан (1), Венельта цилиндрінен (2) және анодтан (3) тұрады. Катод ретінде вольфрамды V-тәрізді, суретте көрсетілгендей, бұрышта иілген сым қолданылады. Катодты қыздырған кезде тоқты тікелей жібергеннен электрондар термоэмиссиясы жүреді. Электрондар катодпен анодтың аралығына орналастырылған кернеу арқылы жеделдетіледі, оны 1-ден 50 кВ дейін өзгертуге болады. Венельта цилиндры жоғары кері потенциал, электрондардың ағымын реттеп отыру үшін қолданылады. Электрондар будасы түтіктен үш электромагнитті линзалардан өтеді (5, 6, 7). Электрондардың ағымының фокусировкасы осы ті симметриясы бар магнитті алаң арқылы іске асады. Ол соленоидтан тұратын электромагнит көмегімен пайда болады. Магнитті алаң электр тогын соленоид орауынан өткізген кезде пайда болады. Полюсті ұштық арқылы концентрленіп, өтіп жатқан электрондар ағымына әсер етеді. Линзаның фокусты арақашықтығы соленоид орамындағы ток күшін өзгерте отырып, бірқалыпты қимылмен реттеуге болады. Жүйеде электрондар будасының шашырамауын шектеуші екі диафрагма (4, 10) бар.

Нәтижелерді талдау

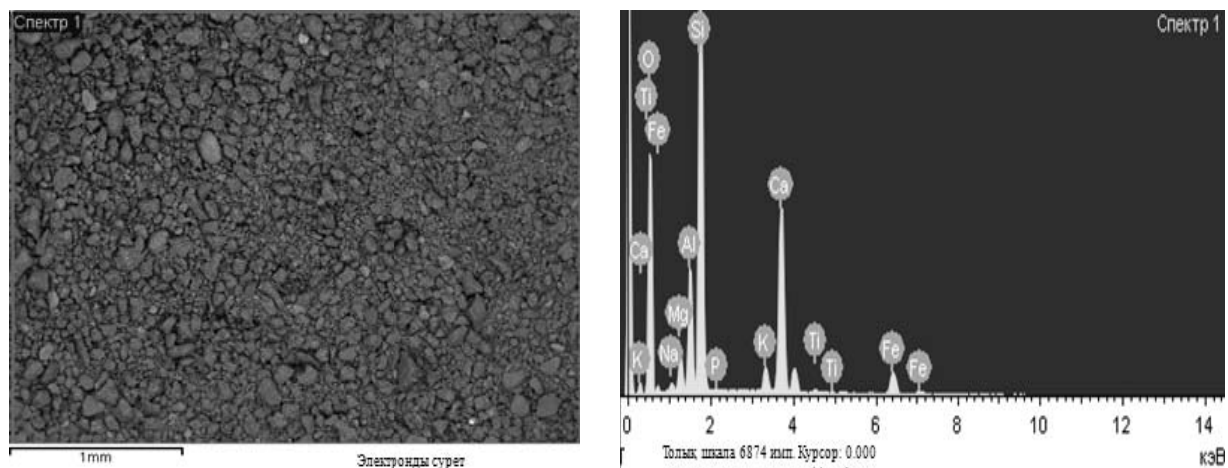
Топырақ құнарына олардың химиялық құрамы да көп әсер етеді. Мысалы, құрғақ, шөлді аудандар топырағында мөлшерден артық суға еритін тұздар қосындысы жиі кездеседі. Оларды сумен шайып, артық тұздарды бұл топырақтан кетірмейінше, ол жерлерден жақсы өнім алынбайды. Сонымен қатар кейбір топырақтардың сіңіру комплекстері натрий катионына қаныққан (сортаң) топырақ ортасының реакциясы сілтілі, олардың физикалық қасиеттері өте нашар, ылғалы жоқ кезде қатып, ал ылғал болғанда батпаққа айналып құнарсыз болады.

Көктем айында алынған топырақтың 900 °С температурада растрлі электронды микроскоп, энергодисперсті анализатор көмегімен анықталған химиялық элементтің массалық үлесі 1-кесте, 2-суретте көрсетілген.

1 - кесте

Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ-нің ботаникалық бағының алма ағашы өсірілген топырағының химиялық құрамы (40–60 см тереңдікте)

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe
Массалық үлес	48,98	0,83	2,24	5,85	19,52	0,07	1,73	15,49	0,40	4,89



2-сурет. Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ-нің Ботаникалық бағының алма ағашы өсірілген топырағының РЭМ, энергодисперсті анализатор көмегімен анықталған массалық үлесі (40–60 см тереңдікте)

Жоғарыдағы 1-кестеден көрініп тұрғандай, топырақта фосфор мөлшері көктем айында — 0,07 %, ал күз айында — 0,06 %. Фосфор мөлшерінің азаю себебі күзде жиналған алма ағашының өнімімен бірге химиялық элементтер, яғни алманың өсуіне әсер ететін элементтер, мөлшері де азаяды.

Фосфор — барлық тірі организмнің құрамына кіретін маңызды элемент. Фосфор ферменттердің, витаминдердің құрамында болады. Фосфорсыз хлорофилл түзілмейді, онда жеміс ағаш жапырағы көмірқышқыл газын сіңіре алмайды. Өсімдікте фосфор жетіспесе, жапырақта қара қошқыл жасыл, қара дақ пайда болып, жеміс ағашының гүлденуі мен пісуі баяулайды. Фосфор тыңайтқышын топыраққа енгізу арқылы алынатын жемістің сапасы жақсарып, өнімі артады.

Алмалардың химиялық құрамы тұрақты емес, ол көптеген факторларға тәуелді: жеміс сортына, пісіп-жетілу дәрежесіне, өсіру жағдайына, сақтау ұзақтығына тәуелді. Алмалардың негізгі құрамды бөлігі қант болып табылады. Ол жемістің орта есеппен 9 % құрайды. Органикалық қышқылдар (алма мен лимон қышқылдары) 0,7 % құрайды. Алма жемісінің өсуіне өнім беру үшін қажетті қоректік элементтердің маңызы ерекше. Фотосинтез кезінде алма ағашының жапырағы арқылы және топырақтан алатын химиялық элементтердің белсенділігіне байланысты өнімнің молаюына жағдай жасайды. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесіне қарағанда, топырақтағы негізгі минералдық қоректік заттар, азот жеткіліксіз болса, өсімдіктің өсуі бөгеледі, жапырағының жасыл болуы өзгереді, биохимиялық процестер жиынтығы бұзылады. Алма ағашының өнімі күрт кемиді. Фосфор жеткіліксіз болып, алма ағашының азот қорегі шамадан тыс көп болса, онда ол, керісінше, алма ағашына кері әсер етеді, алма жемісінің пісуі кешеуілдейді және бір мезгілде піспейді.

Жемістің тамырлары оның құрғақ заттарының біраз мөлшерін алады, ал оның мөлшері тіпті бір топырақтың өзінде де, түрлі жағдайларға байланысты өзгеріп отырады. Өсімдік тамырлары қоректік заттар жеткілікті болған жағдайда мол түзіледі, және қоректік заттар тамыр талшықтарына неғұрлым жақын орналасса, соғұрлым оларды сіңіру күшейе түседі.

Тамыр өсімдіктің жер бетіндегі мүшелеріне, оларды су және минералдық элементтермен қамтамасыз ету арқылы әсер етумен қатар, зат алмасудың арнайы реакциясынан түзілетін фитогармондар арқылы да әсер етеді. Әрбір өсімдіктің тамыр жүйесінің құрылысы, топырақта таралуы бірдей емес.

Күз айында алынған топырақтың 900 °С температурада растрлі электронды микроскоп, энергодисперсті анализатор көмегімен анықталған химиялық элементтің массалық үлесі 2-кестеде, 3-суретте көрсетілген.

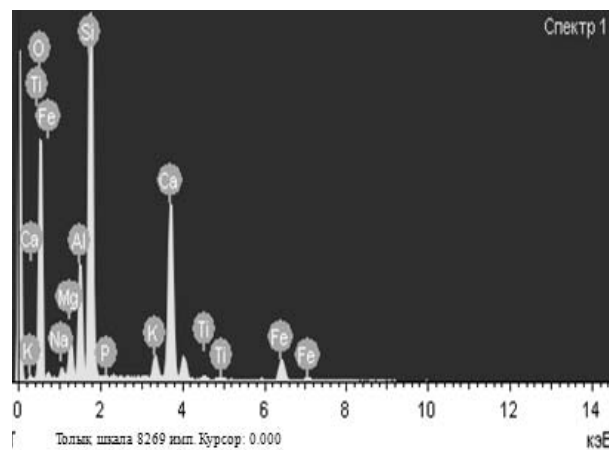
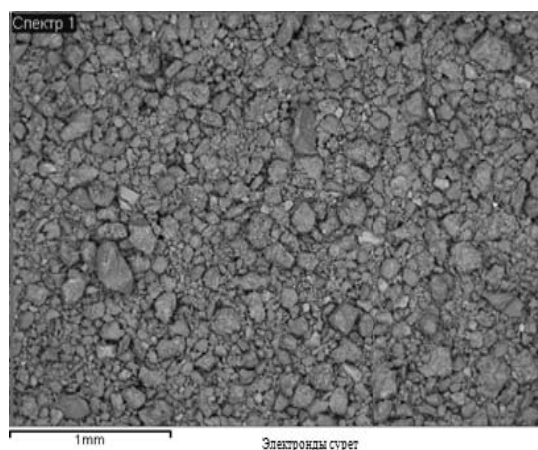
Көміртегі, сутегі, азот, фосфор — органигендік элементтер. Олардың топыраққа тигізер пайдасы көп. Көміртегі гумустың, органикалық қалдықтардың құрамында, сутегі газдардың, өсімдік пен жануарлардың денелеріндегі органикалық заттарда болады. Топырақ арқылы биосферадағы оттегі, көміртегі, азот, магний, фосфор, калий, күкірт т.б. маңызды элементтер айналымы жүреді. Топырақта алюминий мөлшері көктем айында 5,85 %, ал күз айында 5,71 %. Темір әр түрлі оксидті, гидроксидті және шала күкіртті қосындылардың құрамына кіреді. Бұл элемент биологиялық жағынан өсімдіктердегі хлорофилдің түзілуіне қатысады. Егер өсімдіктерге темір жетіспесе, олардың

жапырақтары сарғайып, хлороз деген ауруға шалдығады. Топырақтағы темір элементінің мөлшері әр түрлі. Мысалы, құмдақ топырақтарда 0,5–1,0 %, ал ферралитті топырақтарда 20–50 %. Зерттеу нәтижесі алынған мәліметтерде темір мөлшері көктем айында 4,89 %, ал күз айында 4,56 % азайғанын көруге болады.

2 - кесте

Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ-нің Ботаникалық бағының
алма ағашы өсірілген топырағының химиялық құрамы (40–60 см тереңдікте)

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe
Массалық үлес	49,45	0,92	2,31	5,71	20,25	0,06	1,69	14,67	0,39	4,56



3-сурет. Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ-нің Ботаникалық бағының
алма ағашы өсірілген топырағының РЭМ, энергодисперсті анализатор көмегімен анықталған
массалық үлесі (40–60 см тереңдікте)

Топырақтың тұздануы кезінде олардың құрамында суда еритін кешенді натрий және магний иондарының жинақталуы жүреді. Жүргізілген зерттеулер бойынша, көктем айында алынған сынамада Ca — 15,49 %, Si — 19,52 %, Na — 0,83 %, Ti — 0,40 %, ал күз айында Ca — 14,67 %, Si — 20,25 %, Na — 0,92 %, Ti — 0,39 %.

Фосфор тыңайтқышы егіс кезінде тұқыммен бірге берілді. Алма ағашында қант, крахмал, май және басқа қосылыстардың түзілуін қамтамасыз етеді [6].

Ғылыми зерттеулер бойынша өсімдіктің дамуы үшін мынадай қорек ортасы болу керек, олар: азот, фосфор, калий, кальций, магний, темір, күкірт, көміртегі, оттегі, сутегі. Топырақта оттегі мөлшері көктем айында 48,98 %, ал күз айында 49,45 %. Жемістер үшін азоттың негізгі көзі — топырақтың органикалық бөлігі. Азоттың көп бөлігі топырақтың қарашірігінде болады. Бірақ қарашіріктегі азоттың көбі күрделі қосылыстар түрінде болады. Сондықтан оны алма ағаштары сіңіре алмайды. Сіңірілуі үшін күрделі азот түрлі микробиологиялық процестерге қатысады.

Топырақта фосфордың өзгеріске ұшырауы екі себептен болады: органикалық фосфордың минерал қосылысқа айналуы және фосфор қышқылы тұздарының ерімейтін қосылыстан ерігіш күйге көшуі.

Кремний — топырақта ең көп тараған элемент. Кремний қосындыларының негізгісі кварц (SiO_2), ол силикаттар құрамында басым. Жақсы өнім алу үшін топыраққа көбінесе азот, фосфор және калий, кейде кальций, магний жетіспейді. Топырақтың құнарлығын жақсарту үшін минералды тыңайтқыштар қолданылады.

Күз және көктем айында алынған сынама топырақтың 900⁰С температурада растрлі электронды микроскоп, энергодисперсті анализатор көмегімен анықталған фосфордың массалық үлесі 3-кестеде көрсетілген.

Органикалық заттар ыдырағанда немесе тыныс алу барысында пайда болған көмірқышқыл газы, су бар жерде, көмір қышқылына айналады. Фосфор сіңімсіз түрінде кездеседі. Сіңімді болу үшін бірнеше агротехникалық шаралар қажет. Сонымен қатар ыдыратып сіңімді фосфорға айналдыратын микроағзаларда бар. Фосфор алма ағашы дәнінде, жемісінде, тұқымында жиналады.

Алма ағашы өсірілген топырақтың әр түрлі тереңдіктегі фосфордың массалық үлесі

Алынған тереңдік, см	Көрсеткіштер			
	рН	Көктем айында алынған фосфор мөлшері	рН	Күз айында алынған фосфор мөлшері
15–20	7,337	0,05	8,491	0,10
20–40	8,258	0,10	8,601	0,07
40–60	7,981	0,07	8,484	0,06

Әдетте фосфор тыңайтқышын енгізу өнім шығымдылығын көп арттырмайды, алайда олардың сақтауға төзімділігін жақсартады. Жемістерде фосфор өте аз болса, олардың тыныс алу қарқындылығы артып, ол шірігіш келеді.

Қорыта айтқанда, Қ.А.Ясауи атындағы университеттің Ботаникалық бағының алма ағашы өсірілген топырақтың химиялық құрамын зерттегенде фосфор оксиді (P_2O_5) 0,15 %, нитраттар мөлшері $1 \cdot 10^{-3}$, сульфаттар мөлшері $4 \cdot 10^{-5}$ екені анықталды.

Химиялық құрам, әсер етуші бастамалардың мөлшері мен сапасы өсімдік түріне де, сондай-ақ оның өскен ортасына, жинау уақытына, кептіру әдісіне, сақтау жағдайларына тәуелді. Өскен ортасындағы жағдайлар өсімдіктердің құндылығын күрт өзгертеді.

Топырақтағы ылғал қоры көктем айларында жоғары, ал күзге қарай күрт төмендейді. Оның өзгеруі негізінен топырақтың жоғары қабаттарында жүретіндігі анықталды.

Өсімдіктерде фотосинтез арқылы пайда болған қоспалардың жемістер мен түйнектерінде жиналуына себепкер болады. Сол арқылы олардың құрамындағы құрғақ заттар, кант, дәрумендер т.б. қоспалардың мөлшері өседі. Жемістердің ішінде жоғары-тарамдалған көмірсулардың (целлюлоза, гемицеллюлоза) синтезін жеделдетеді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Елешев Р., Сапаров А., Балгабаев Ә., Туктугулов Е. Агрохимия және тыңайтқыш қолдану. — Алматы: Агроуниверситет, 2010. — 450 б.
- 2 Зинченко В.А. Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность: учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: КолосС, 2012. — 247 с.
- 3 Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2013. — 304 с.
- 4 Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. — М.: Высш. шк., 2005. — 558 с.
- 5 Самофалова И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород. — Пермь: Пермская ГСХА, 2009. — 132 с.
- 6 Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 439 с.

М.О.Алтынбекова, З.У.Толешова

Влияние химических элементов почвы на продуктивность плодоношения яблони

В статье исследована агрохимия почвы яблонь, выращенных в Ботаническом саду Международного казахско-турецкого университета им. Х.А.Ясауи. Проведен агрохимический анализ почвы и определена массовая доля химических элементов. На глубине 40–60 см массовая доля химических элементов в составе почвы составила, %: О — 48,98; Na — 0,83; Mg — 2,24; Al — 5,85; Si — 19,52; P — 0,07; K — 1,73; Ca — 15,49; Ti — 0,40; Fe — 4,89. При определении химического состава почвы рассмотрен способ совершенствования методов упорядочивания (регулирования) химических показателей.

M.O.Altynbekova, Z.U.Toleshova

Influence of the soil chemical elements on productivity of apple tree fruiting

In the Botanical Garden of K.A.Yassawi Kazakh-Turkish university in the article were tested agricultural chemistry of the soil of the planted apple tree. By the results of agrochemical research of the soilplanted apple trees in the Botanical Garden of K.A.Yasawi IKTU were determined the mass traction of the chemical elements. In the depth of 40–60 sm the mass traction of the soil consists of (%): O — 48,98; Na — 0,83; Mg — 2,24; Al — 5,85; Si — 19,52; P — 0,07; K — 1,73; Ca — 15,49; Ti — 0,40; Fe — 4,89. When determining the chemical composition of soil were stated the ways of improving of regulating methods of chemical indicators.

References

- 1 Eleshev R., Saparov A., Balgabaev A., Tuktugulov E. *Agricultural chemistry and use of fertilizers*, Almaty: Agrouniversitet, 2010, 450 p.
- 2 Zinchenko V.A. *Chemical protection of plants: means, technology and ecological safe*: Textbook, 2nd ed., Moscow: KolosS, 2012, 247 p.
- 3 Motuzova G.V., Karpova E.A. *Chemical pollution of biosphere and its ecological effect*, Moscow: Moscow University Publ., 2013, 304 p.
- 4 Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. *Soil chemistry*, Moscow: Vysshaya shkola, 2005, 558 p.
- 5 Samofalova I.A. *Chemical composition of soils and soil forming rock*, Perm: Permskaya GSKhA, 2009, 132 p.
- 6 Kabat-Pendias A., Pendias Kh. *Microelements in soils and plants*, Translated from Eng., Moscow: Mir, 1989, 439 p.

N.I.Kopylov, Yu.D.Kaminsky

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
(E-mail: kolyubov@narod.ru)*

Output of arsenic from dumps of plant «Tuvakobalt» by combined method

The presented materials of research show the possibility of the output of arsenic from dump sludge cake of plant «Tuvakobalt» through their burning at 800–850 °C in a mixture of with soda and subsequent aqueous leaching into the solution forming of sodium arsenate. Arsenic from the solution can be transferred to the arsenic sulphide by known techniques (by means of sodium sulphide, hydrogen sulphide, etc.). Thus the obtained products can be used in practice for as antiseptics in agriculture, in the processing timber; as a biocide in anti-fouling coatings for the navy, hydraulic structures and other constructions operated in the bioaggressive environments.

Key words: waste dump, slurry, soda, burning, aqueous leaching, arsenic, arsenic compounds, sodium sulphide, hydrochloric acid, sulphidation.

Plant «Tuvakobalt» on the ores Khovu-Aqsa was operated 20 years and was closed in 1991 due to the a planned unprofitability of production. Huge amounts of gangue containing oxidized sulphides and arsenides were accumulated, and more than 2 million m³ of tailings mixture of ammonium autoclave redistribution and sludge cakes of magnesia cleaning of the solution were stored on site of five pool maps and trench burial for years of work on drainage dumps [1].

According to the results of audit examinations conducted by UIGGM SB of RAS (Novosibirsk) and TuvaIENR SB of RAS (Kyzyl) [2] dumping products have predominantly carbonate-silicate composition with a mass content (in terms of oxides), %: SiO₂ ~ 35–40; CaO ~ 18; Al₂O₃ ~ 8; MgO ~ 8; Fe₂O₃ ~ 10. Arsenic concentration is in the range of 3.5–6.4 %, partial (10–20 %) in the form of metal arsenides not decomposed during pressure leaching. Concentrations of metals were increased: Co — 0.14–0.21 %; Ni — 0.15–0.29 %; Cu — average 0.11 % and Ag — average 45 ppmw, Au — average 6 ppmw.

Waste from the processing of ore, accumulated in the five-maps storage and in the trench, located in the 0.8–1.2 km from the industrial area of the plant and 3 km from the village Khovu-Aqsa. The plan of maps represents rectangle of 250×50 m by diked dykes. Initially the waste entered to dumps by special transport, then subsequently (and in generally) as a pulp through tubing in the pool-settlings. After clarification of the liquid fraction of the pulp and compaction of solid sediment in the maps of disposal of waste (sludge) periodic pumping of clarified water are carried out into the hydrometallurgical plant. After that the remained solution dried under the influence of external factors. Maps of Khovu-Aqsa can be attributed to the drained and partially recultivated tailing dumps on the morphological type.

The formation of underground waters, which belong to the calcium-magnesian nitrate hydrocarbonate type with high concentration of NH₄⁺, occurs in the dumps upon prolonged storage of waste. They contain a high concentration of arsenic (2.2 mg/l). High content of arsenic (5.5 mg/l) were also found in the aqueous extract. Increased content of arsenic in the aqueous extract indicates the presence of aqueous-soluble forms of arsenic in dumps of plant as compared to the underground waters. It was noted in the work [1] that the concentration of arsenic reached 29.5 mg/l in dried out aqueous part of one of the maps of the dump, which corresponds to 50 TLV for this type of stored waste dumps.

As a result of detailed comprehensive studies carried out by UIGGM SB of RAS [2], geochemical mobility of arsenic and the unsuitability of magnesia-arsenate salts for a long storage were established under conditions of waste storage in the dumps of Khovu-Aqsa. High concentrations of arsenic and magnesium (up to 150 mg/l) in solution confirmed this fact. The underground water and the aqueous extracts are found to not be saturated in regards to all arsenic compounds that cause the complete solubility of the last ones in these aqueous systems [3]. Interaction with water containing atmospheric CO₂ and bicarbonate-ion, which is formed by dissolution of calcite, inevitably initiates reactions of dissolution of technogenic arsenates with the transition of HAsO₄²⁻ and Mg²⁺ into the solution. Compounds of Mg(OH)_{2(s)} and Ca₃(AsO₄)₄·4H₂O also decompose under the influence of carbon dioxide at high pH value and arsenic also goes into the solution.

After stopping of plant, ponds of tailing pits were completely drained and exposed by wind erosion at a given time. According to [4, 5] formed «dry» dumps contain arsenic compounds of between 57 to

75 thousand tonnes of except to their the presence of commercially concentrations of cobalt, nickel, copper and some other metals. Due to the natural rain flushing of toxic compounds occurs in the lower layers of dump. Perhaps they also got into the groundwater during the aging and the restructuring of the material of the protective membrane of the bottom deck was occurred. The main centre of contamination is found to cover an area of 2 km², where the content of arsenic in the soil lies between 23 to 40 TLV. The arsenic content reduced from 12 to 2.7 TLV in the soils of areas far from the plant to 5–30 km [6].

Except on environmental problems of disposal of arsenic-containing dumps of Khovu-Aqsa, practical interest for the Republic of Tuva, in view of its specific mining and geographical position, represents the using of dump materials as technogenic raw materials for the production of national economic destinations. For using these dumps as a secondary technogenic raw materials with additional recovery of valuable components (metals) and obtaining industrial commodity products (building materials, ceramics) the output of arsenic need to carry out from dump material. A study on the possibility of deep cleaning of arsenic from dump materials with transfer it into nontoxic (commodity) products was carried out.

At the first stage the study of the release of arsenic from the dump waste Khovu-Aqsa were held by technology sulphide burning.

Experiments on sulphidation burning with preliminary calcination showed the possibility of deep removal of arsenic from dump waste of Tuvakovalt plant (a decrease of the content in a cinder to 0.28–0,80 % with a ratio of sulfidizator to a calcination product from 1:2 to 1:6).

This method of outputting arsenic from industrial products of metallurgical production allows to deduce the arsenic stored in a compact form of sulphide and promising to use it as a biocide in anti-fouling coatings for ships.

In terms of technology the process based on solid-phase reactions of decomposition and interaction, must be carried out at closely interacting of components and ensuring of good diffusion of gaseous reaction products produced in the conditions of countercurrent gas – solid, for which the most preferred one may be special oven of shaft type. Appropriate special equipment is required for condensation and trapping of arsenic sulphide fumes and capturing and utilization of the sulfur dioxide formed. All this requires certain financial investment to start implementation of this technology that under the conditions of modern market relations creates certain difficulties of introducing new technologies [5, 7].

However in the literature analysis of the results of several studies on processing of products of arsenic of copper-cobalt-nickel metal production, in particular, speiss leads to the conclusion about the small prospects of existing search directions [8]. However in the practice of lead production the number of methods for processing speiss of lead production was successfully tested [9]. The method of combined processing of speiss of lead production which includes burning-sintering of speiss mixture with soda at red heat and subsequent aqueous leaching of obtained cinder should be regarded as the most appropriate one. This method was used in industrial practice abroad [10]. This technology was tested by domestic researchers too [11, 12], positive results being obtained.

So the technology including its burning in the mixture with soda and the subsequent aqueous leaching of the formed cinder-cake was developed for processing of speiss of Leninogorsk lead plant (East Kazakhstan) [11]. Arsenic is recovered as the sodium arsenate into the solution. Experiments were performed on samples of speiss obtained by melting of copper drosses in a shaft furnace of slurries. The following elements are included in the composition, %: 9.6 of lead; 26.1 of copper; 24.8 of iron; 25.6 of arsenic; 1.0 of antimony; 3.0 of sulfur; 0.97 of nickel; 0.2; of cobalt; 1.45 of zinc; 0.4 of tin and 120 ppmw gold and 119 ppmw of silver. According to the mineralogical analysis of average sample consisted mainly of copper arsenide (Cu₃As), iron arsenide (Fe₂As), metallic lead and small quantities of copper and iron sulphides. The obtained cinder-cakes were leached by aqueous at 60–70 °C, at L:S = 5:1 within an hour. Optimal conditions of burning is the temperature of 650 °C and time 4 hours. Consumption of soda was equal to the mass of speiss. At aqueous leaching of cinder-cake extracting of arsenic in the solution was 97–98 %. Arsenic was precipitated with calcium oxide to conditioned calcium arsenate from solution. Solution from leaching contained 27.6 % copper, 8.0 % lead, 0.7 % of arsenic, 26.3 % iron; 10.5 % nickel. It was exposed to further sulfuric processing for the purpose of extraction of lead into the sludge cake and its transfer to lead production, and solution to extraction of copper and nickel. Thus the proposed technology provides a complex removal of the main components of speiss into marketable product at the soda recovery in the form of sodium hydroxide with the following consumption of reagents per 1 ton of speiss: 1 ton of soda; 0.45 tons of calcium oxide; 0.06 tons of concentrated sulfuric acid (specific weight 1.84).

In order to study the influence on indicators of the process of technological modes, consumption of reagents and determination of their optimal parameters, the study on processing speiss of lead production were repeated in the work [12]. Thus the optimum schedule of burning provided by the following parameters: temperature 650 °C, duration of 4 hours, the consumption of soda 1 weight part per 1 weight part of the speiss, which enables the extraction of arsenic arsenate to 97–98 % of its content in the cinder. Lead remains the whole, 93 % of copper remains in oxide form in the cinder. During of arsenic leaching the solution with 23–26 g/l of arsenic and traces of iron and copper was obtained that provides high-quality obtaining of calcium arsenate. Consumption of 1.9 g of calcium oxide per 1 g of arsenic was determined optimal for precipitation of arsenic from the solution.

Our laboratory experiments by using this combined method (burning-sintering + aqueous leaching) on samples of technical cobalt concentrate containing 2,4–4,0 % of As, prepared by the ammonia-alkali autoclave technology at the plant of «Tuvakobalt» showed the possibility of deep removal of arsenic from the product at temperatures 600–650 °C of burning. After the leaching and washing, sludge cake contained <0.5 % of As and increased metal concentrations, %: Co ~ 9,0; Ni ~ 39,0; Cu ~ 16,5 [13].

In the development of this direction rather large research program on the possibility of using this method for the development of output technologies of arsenic from dump waste of the plant «Tuvakobalt» was carried out including a large numbers of laboratory experiments, big testing for the combined method and experiments on the transfer of arsenic from the resulting solution in a compact sulphide product.

Laboratory experiments was carried out on an average sample of waste dump of Khovu-Aqsa containing 4,33 % As by the combined scheme.

According to IR analysis the sample contains mostly carbonate component, such as calcite. Also the presence of sulphates, such as $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and arsenates is noticed.

According to X-ray diffraction (XRD), the original waste dump has the following mineral composition. Two main phases are recorded clearly in the sample. This is phase of parasymplesite $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and phase of calcite CaCO_3 (with the advantage of the last one). The phase of composition of pasymplesite differs from natural scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in that iron is divalent and contains not two, but eight molecules of crystalhydrated water as well as other arsenates of group of a vivianit in it [14]. Having the same chemical composition and the formula as symplesite this arsenate of iron is polymorphic analogue of the latter, but unlike it has others a crystal lattice and a singoniya (monocline, but not triclinic, as at a simplezit). Further, in the sample the following phases there were found: dolomite — $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$, kaolinite — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot 8(\text{OH})$, smectite — $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$. There are traces of chlorite, mica, potassium feldspar. The total content in the sample of aluminosilicate phases prevails over the amount of arsenate and carbonate phases.

The results of the carried out thermal analysis (Differential Thermal Analysis) of the sample in the temperature range up to 1000 °C are in agreement with previous studies and confirm occurring decomposition of carbonates during heating and stability of arsenic compounds. Thus according to the chemical analysis of iron content in the cinder is 4.5 % that exceeds slightly the initial ones.

Experiments on alkali sintering were carried out in the range of temperature of 600–900 °C, holding time from 1,5 to 4,0 hours at the temperature given and a ratio variation in charge of initial slurry of dump to soda ranging from 4/1 to 1/1. In a number of experiences of an additives of coal dust or a coke breeze at a rate of 0,1–0,2 introduced into the common weight portion of charge.

The leaching of cinder was carried out by water at 60–80 °C, the leaching time is from 0.5 to 2 hours, the ratio of S:L is maintained between 1:5–1:7.

The obtained data of laboratory experiments showed that the main factors determining the transition of arsenic slimes into a soluble form of sodium arsenate are the temperature and the ratio in the mixture of sludge and soda. As the results of experiments the holding time during the burning is not determinative. So, under a temperature of burning of blend of 600–650 °C and changing of the ratio of the sludge/soda is equal to 4/1, 2/1 and 1/1, the arsenic content in the sludge cake of aqueous leaching of cinder was equal to 3.75; 2.10; 1.35 %, respectively. When the temperature rises to 800 and 900 °C arsenic content in the sludge cake of leaching decreases to 0.95–0.80 %. At introduction of coal additive (~10 % of the mass of the slurry) in the initial coal charge and with ratio of mixture components of 1/1–1.5/1, at temperature of burning 850 °C the content of arsenic in the sludge cake of aqueous leaching is reduced to 0.50–0.71 %.

According to X-ray diffraction (XRD) in the obtained sample of sludge cake dominant phases are silicate, which chemical formula is $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (or $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$), magnesian calcite — $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$, magnetite — Fe_3O_4 with a mixture of hematite — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

After leaching the following oxides were identified as part of an average sample by quantitative X-ray fluorescent analysis, %: SiO₂ — 27.88; Al₂O₃ — 7.04; Fe₂O₃ — 7.68; MgO — 7.99; CaO — 14.75; Na₂O — 18.91; K₂O — 0.41; NiO — 0.163; CuO — 0.160; amorphous phase — 12.91.

Based on the successful results of laboratory experiments on scientific and industrial base of TuvaIENR SB of RAS, experimental tests in the bigger scale of technological scheme of the extraction of arsenic from waste dumps of plant «Tuvakobalt» were carried out to produce of arsenic sulphide.

Burning-sintering was performed under the following conditions such as the ratio in the mixture: waste:soda:coal = 1:1:0.1; temperature 850 °C; burning time of 3 h. At burning of arsenic compounds interact with soda, while arsenic in aqueous-soluble form — arsenate persists in alkali slurry. A cinder obtained by burning-sintering contained an average of ~ 3 % As. In addition it was determined by X-ray fluorescence that the mineralogical composition of the resulting product also contains orthoclase (23.27 %), silicon carbide (26.32 %), magnesite (3.38 %), goethite (3.32 %), dolomite (3.26 %).

The process of aqueous leaching of burning product was carried out on a pilot plant for the hydrochemical processing of mineral and technogenic raw materials. 80 l of water was poured into a stirred reactor and heated up to 80 °C, then 20 kg of burning product was loaded (ratio S:L = 1:4). The leaching was carried out under constant stirring during 0.5 h. After completion of leaching pulp is filtered on a nutsch filter under vacuum. The filtered arsenate-carbonate solution is directed from the receiver to the storage tank.

The precipitate on the filter is subjected to 2-times washing out by hot water. The washings from the receiver is pumped into the reactor for leaching of next portion of product. According to Analytical Department of UIGGM SB of the RAS (atomic adsorption methods) as a result of 13 kg of dried product was obtained from the aqueous leaching containing arsenic of 0.47 %. Extraction of the arsenic in the solution was 90 %.

In subsequent carried out experiments, arsenic obtained from the arsenate-carbonate solution was precipitated by sodium sulphide under acidic conditions in the form of sulphide on the hydrochemical apparatus for processing of minerals. 30 % of solution of HCl was used as an acid reagent. The precipitation of arsenic sulphide was carried out at pH = 3 by using a solution of 12 % Na₂S. The optimal conditions of precipitation of sulphide were identified such as the solution temperature 50 °C, an excess of sodium sulphide 70 % from the stoichiometrically required amount, precipitation time of 0.5 hour. As a result the degree of precipitation of arsenic sulphide was 99.6 %. The arsenic content in the filtrate was 0.02g/l. The obtained precipitate of arsenic sulphide was washed out by hot water, was subjected to drying and was stored.

Thus investigations showed that this combined technology allows to deduce arsenic of dump waste of plant «Tuvakobalt» in a stable stored form of sulphide. Moreover the obtained products can be used in the following directions:

- as sodium arsenate solution obtained in the leaching as a main component in the manufacture of an antiseptic for wood processing and agriculture;

- the sulphide of an arsenic obtained by sulphidation of leaching solution of alkali caking coal is nontoxic (Group IV toxicity), stored middlings. In the future it can be used as a biocide of anti-fouling and anti-corrosion coatings for ships, hydraulic structures as well as pipelines and other construction operated in the bioaggressive environments.

References

- 1 *Забелин В.И., Заика В.В., Лебедев В.И.* Экология и здоровье. — Кызыл: Тув. кн. изд-во, 1995. — 45 с.
- 2 *Гаськова О.Л., Бортникова Е.П., Бортникова С.Б., Андросова Н.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. — 2000. — Т. 8, Вып. 3. — С. 373–380.
- 3 *Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П.* Геохимия техногенных систем. — Новосибирск: Гео, 2006. — 169 с.
- 4 *Ондар С.О., Путинцев Н.И., Крыцин А.Н.* О состоянии окружающей среды Республики Тува. — Кызыл: ЦКЛ Тув-ИКОПР СО РАН, 2000. — 101 с.
- 5 *Копылов Н.И.* Проблемы мышьяксодержащих отвалов / Под ред. акад. Г.А.Толстикова. — Новосибирск: Гео, 2012. — 182 с.
- 6 *Ондар У.В.* Разработка методического описания на базе рентгено-флюоресцентного анализа для контроля загрязнения мышьяком объектов окружающей среды: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Иркутск: ИркГУ, 2001. — 20 с.
- 7 *Исабаев С.М., Ковальчук В.А., Мильке Э.Г., Клименко В.А.* Об извлечении золота из упорных мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. — 1983. — № 2. — С. 30, 31.
- 8 *Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М.* Кобальт. — Т. 2. — М.: Машиностроение, 1995. — 470 с.

- 9 Пономарёва Е.И., Соловьёва В.Д., Боброва В.В. и др. Мышьяк в свинцово-цинковой промышленности / Отв. ред. чл.-корр. АН КазССР Е.И.Пономарёва. — Алма-Ата: Наука, 1975. — 101 с.
- 10 Гофман Г.О. Металлургия свинца / Пер. с нем. и доп.; под общ. ред. акад. Г.Г.Уразова. — М.-Л.: Цветметиздат, 1932. — 687 с.
- 11 Андреев В.М., Донченко П.А., Салин А.С. Переработка свинцовой шпейзы // Цветная металлургия: Бюлл. ЦНИИЭИ-Цветмет. — 1956. — № 1. — С. 12–15.
- 12 Садилова Л.Г., Лоскутов Ф.М. Переработка шпейзы свинцового производства // Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия. — 1958. — № 5. — С. 38–49.
- 13 Каминский Ю.Д., Копылов Н.И., Тимошенко Е.Н. Низкотемпературный обжиг кобальтового концентрата // Химическая технология. — 2009. — Т. 10, № 12. — С. 735–741.
- 14 Бетехтин А.Г. Минералогия. — М.: Госгеоиздат, 1950. — С. 624.

Н.И.Копылов, Ю.Д.Каминский

Құрамды әдіс арқылы «Тувакобальт» комбинатының аралық өнімнен күшәланы шығару

800–850 °С температурада натрий арсенаты алынатын ерітіндіні сулы сілтісіздендіру және сода қоспаларын күйдіру арқылы аралық кектардан күшәнді жою үшін «Тувакобальт» комбинаты зерттеулер жүргізді. Белгілі технологиялар арқылы күшән ерітіндісі күшән сульфидіне ауыстырылады (күкіртті натрий, күкіртті сутек және т.б). Сонымен бірге алынған өнім антисептик ретінде ауыл шаруашылығында, ағашты қайта өңдеу, теңіз флоты үшін қарсы өсетін жабындарда биоцид ретінде қолданылады.

Н.И.Копылов, Ю.Д.Каминский

Вывод мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» комбинированным способом

Представленные материалы исследования показывают возможность вывода мышьяка из отвальных кеек комбината «Тувакобальт» посредством их обжига при 800–850 °С в смеси с содой и последующего водного выщелачивания в раствор образующегося арсената натрия. Мышьяк из раствора может быть переведён в сульфид мышьяка по известным технологиям (сернистым натрием, сероводородом и др.). При этом получаемые продукты могут быть использованы в практической деятельности: в качестве антисептиков в сельском хозяйстве, при обработке древесины; в качестве биоцида в противообрастающих покрытиях для морского флота, гидротехнических конструкций и других сооружений, эксплуатируемых в биоагрессивных средах.

References

- 1 Zabelin V.I., Zaika V.V., Lebedev V.I. *Ecology and health*, Kyzyl: Publ. House of Tuva, 1995, p. 45.
- 2 Gas'kova O.L., Bortnikova Ye.P., Bortnikova S.B., Androsova N.V. *Chemistry for Sustainable Development*, 2000, 8, 3, p. 373–380.
- 3 Bortnikova S.B., Gas'kova O.L., Bessonova Ye.P. *Geochemistry of Technogenic Systems*, Novosibirsk: Geo, 2006, p. 169.
- 4 Ondar S.O., Putintsev N.I., Krytsin A.N. *About the State of Environment of the Republic of Tyva*, Kyzyl: CCL TuvaIENR SB of RAS, 2000, p. 101.
- 5 Kopylov N.I. *Problems of arsenic containing dumps*, Ed. by acad. G.A.Tolstikova, Novosibirsk: Geo, 2012, p. 182.
- 6 Ondar U.V. *Development of methodical description based on X-ray fluorescence analysis to control arsenic contamination of environmental objects*: Abstract. dis. ... cand. chem. sciences, Irkutsk: IrkSU publ., 2001, p. 20.
- 7 Isabaev S.M., Kovalchuk V.A., Mil'ke E.G., Klimenko V.A. *Non-Ferrous Metallurgy*, 1983, 2, p. 30, 31.
- 8 Reznik I.D., Sobol' S.I., Khudyakov V.M. *Cobalt*, Vol. 2, Moscow: Mashinostroyeniye, 1995, p. 470.
- 9 Ponomareva E.I., Solovyova V.D., Bobrova V.V. et al. *Arsenic in Lead-zinc Industry*, Alma-Ata: Nauka, 1975, p. 101.
- 10 Hoffinan G.O. *Metallurgy of lead*, Moscow; Leningrad: Tsvetmetizdat, 1932, p. 687.
- 11 Andreev V.M., Donchenko P.A., Salin A.S. *Non-ferrous metallurgy: Bull. CREITsvetmet*, 1956, 1, p. 12–15.
- 12 Sadilova L.G., Loskutov F.M. *Bull. of higher educational institutions. Non-Ferrous Metals*, 1958, 5, p. 38–49.
- 13 Kaminsky Yu.D., Kopylov N.I., Tymoshenko Ye.N. *Chemical Engineering*, 2009, 10, 12, p. 735–741.
- 14 Betekhtin A.G. *Mineralogy*, Moscow: Gosgeoizdat, 1950, p. 624.

N.I.Kopylov, Yu.D.Kaminsky

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
Siberian department of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
(E-mail: kolyubov@narod.ru)*

Sulphatization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine

Data on research of removal possibility of arsenic from dump cakes of «Tuvacobalt» combine are presented. Possibility of deep removal of arsenic from these dumps by means of their preliminary calcination and the subsequent sulphidation at 900–950 °C at a sulphatizator ratio to a candle-end is shown, equal 1:2 to 0.28–0.30; at a ratio 1:4, 1:5 and 1:6 respectively to 0, 5 and to 0.8 %.

Key words: arsenic, dump sludge, calcination, sulphatization firing, environment, steam solutions, aqueous extract, sulfide-arsenide sublimates.

In this XXI century, as well as in the previous times, at mining and processing the arsenic containing ores and concentrates of non-ferrous metals and gold remains steadily an arsenic conclusion tendency from technological process in waste with the subsequent their burial (warehousing) in the form of pulps and sediment in tailings dams (technogenic lakes) or as a solid in specially equipped dumps or burial grounds. It leads to violation of dynamic balance of a circulation of arsenic in the nature and to infection with compounds of arsenic of placement regions of these warehousings and burials.

The wide-ranging field researches of hyper genesis of dump massifs of sulfide and the arsenic containing industrial products of a number of mining and processing productions conducted at the beginning of this century showed a real picture of threat to environment [1, 2]. Thus the attention that with storage period of dumps (including also ferric arsenate complexes) extent of environmental pollution progresses sharply was paid.

At a turn of the XX–XXI centuries to a problem about danger of the arsenic containing dumps was devoted a large number of works. After the analysis of materials of these works authors of the monograph [3] came to a conclusion that any warehousing or burial of arsenical waste is temporary and constitutes potential ecological danger, and the problem of the arsenic containing dumps bearing threat for environment can be solved at the organization of large-tonnage use of arsenical production in economic activity. However such approach to this problem doesn't find a proper understanding yet and the problem of the arsenic containing dumps remains with existence of dumps of previous years and their intensive growth on account of new receipts of waste of the working productions.

Special danger of environment pollution is constituted by old dumps of the enterprises which are once functioning, but closed and stopped the production. As a rule, in such cases control of them is weakened, and often is stopped completely, necessary preventive measures aren't undertaken. It leads to serious environmental problems and subsequently forces to acceptance of urgent measures for environment protection.

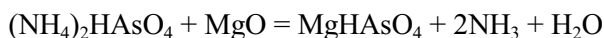
One of the most ecologically dangerous objects in the Republic of Tuva are dumps of the arsenic containing waste received at the hydrometallurgical enrichment of polymetallic ore of a Khovu-Aksy field at «Tuvacobalt» combine during its work (1970–1991). The solution of this ecological problem is possible obviously within complex processing of these dumps with development of ecologically safe and without the dump technology of receiving products and simultaneous elimination of a source of environmental pollution.

The Khovu-Aksy field of the arsenide nickel-cobalt ores is unique on mineral structure [4]. In its ores existence ~ 60 minerals is established. Arsenic in them is presented in mineral forms of primary arsenide: shmalin-hloantit — $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$, skutterudite — CoAs_3 , nickeline — NiAs , loellingite — FeAs_2 , safflorite — $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$, and the secondary arsenates relating to group of vivianites: erythrite — $(\text{Co}, \text{Ni})_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and annabergite — $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. The main part of the arsenide minerals is presented by massive or continuous stringer ore. The oxidized minerals are only in a type of thin inclusions.

Unlike the arsenous cobalt ores of other fields in Khovu-Aksy ores the content of sulfur and iron is rather low (~ 1 % of sulfur and 4–5 % of iron), and arsenic and calcium oxide — raised (~10 % of arsenic and ~20 % of calcium oxide). Sulfides are in ore in the form tennantite — $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, chalcopyrite — CuFeS_2 , pyrites — FeS_2 , galena — PbS , chalcocite — Cu_2S . Gross ore contains, %: cobalt — 0.2–1.2; nickel — 0.4–2.0; copper — 0.2–1.0. Waste has the quartz and carbonate structure including calcium carbonates, magnesium, oxide of silicon, clay, minerals of skarn (the grenade, a pyroxene and etc.).

On the developed autoclave ammoniac and carbonate technology cobalt, nickel and copper are transferred to solution. Also arsenic is passed into solution. All other components of ore form dump sludge. According to the chemical analysis slag products generally have carbonate and silicate structure at the content in them of oxides, %: SiO_2 ~35–40; CaO ~18; Al_2O_3 ~8; MgO ~8; Fe_2O_3 ~10 [5].

Arsenic from autoclave solution was besieged a magnesium oxide pulp on reaction [6]:



For this purpose a technical magnesia from 75 % of active oxide, previously crushed in a spherical mill for 80–85 % to fineness — 0.1 mm which entered into a pulp in the form of magnesia milk, with the ratio S:L = 1:4 is used. The consumption of magnesium oxide made ~13 kg/kg of cobalt. The residual content of arsenic in solution shouldn't have exceeded 0.05 g/l. After sedimentation its concentration in a carbonate pulp in terms of dry weight reaches 2.4 %. However, the real final industrial products transferred to cobalt production, so-called concentrates often contained to 4 % of As.

The received solution was pumped over in a thickener, and the washed slime (tails from a condensation of a pulp of autoclave leaching) averaging 93–97 % of the mass of ore was directed to the tailings dam. In leached tails, as a rule, there was a quantity of metals in an arsenide form — from 10 to 25 % of the general content of cobalt in tails (at the level of 0.1 %) [7]. Arsenate-magnesia sediment after purification of solution from arsenic was buried with tails of autoclave enrichment.

In 20 years of work of «Tuvacobalt» combine more than 2 million m^3 of waste of ammoniac and autoclave concentrating repartition with the contents not less 75 thousand tons are received and stored in dumps. T of materials [8; 5–13] and concentration of arsenic in them within 3.5–6.4 %, and also valuable metals on average, %: Co — 0.18; Ni — 0.22; Cu — 0.11; Ag — 45 g/t and Au — 60 mg/t [5]. Complex field approbation of tailings dams of combine [5] showed that the steam waters formed as a result of long storage of tails (slime) are characterized as magnesia-calcium with the raised content of NH_4^+ , nitrate and hydro carbonate type with the varying contents of chlorides. The laboratory researches conducted in work [5] showed that high concentration of arsenic in sample of steam moisture (2.2 mg/l), and also its high concentration in an aqueous extract (5.5 mg/l). The raised content of arsenic in the aqueous extract indicates existence of water-soluble forms of arsenic in combine dumps. Earlier it was noted [8; 21] that in gradually drying out water part of the tailings dam (map 5) concentration of arsenic reached 29.5 mg/l that answers 50 maximum concentration limits for this type of the stored waste.

On the basis of researches authors of work [8; 84–87] concluded that now the high speed of leaching of arsenic of various types is noted by solutions. At impact of rainfall and seasonal floods on dumps dissolution of arsenic in them can reach 10–12 mg/l in 144 days. In case of increase in acidity of solutions solubility of arsenic can increase at increase of the maximum concentration to 16 mg/l. Dissolution increases in the alkaline environment to concentration of 43 mg/l at rather slow speed of leaching.

From the review given above follows that the arsenical waste which is saved up in dumps of «Tuvacobalt» combine in the conditions of continuous contact and chemical interaction with environment constitutes serious ecological danger to the region. In this regard removal of arsenic from cobalt industrial products and dumps of a field is represented actual to Khovu-Aksa. Besides, difficult geographical conditions of the region, its remoteness from industrial centers, existence of problems of transport connection sets a task of the maximum use of local sources of raw materials, including also technogenic waste, for ensuring development of industrial and social spheres of the Republic.

In this regard, for complex use of dumps of «Tuvacobalt» combine as technogenic raw materials, with additional recovery from them valuable components and receiving industrial products (building materials, ceramics, etc.) it is necessary to clean arsenic from dump materials.

Large volume of works on an arsenic conclusion from technological processes of processing of the arsenic containing persistent raw materials of heavy non-ferrous metals and gold to dump low-toxic products with use of sulphatization roasting was carried out in the second half of the XX century within the MG-16/20 MFM USSR program (ChMI AS KazSSR, Karaganda [9–11]; «Gidrotsvetmet» Institute of MFM USSR, Novosibirsk [12–15]). In particular, sulphatization roasting was used (ChMI) during developing technology of receiving cobalt, gold and other accompanying metals from the gold and arsenical ores of the Sayak-4 field (Kazakhstan). The technology passed trial tests with receiving high rates [16, 17].

Making use of this positive experience, we conducted researches whenever possible of use of sulphidation roasting for an arsenic conclusion from dumps of «Tuvacobalt» combine.

Iron sulfides (pyrrhotite or pyrites) and their mixes with element sulfur are used as a sulphatizator. As a reducer a coke breeze is added to fusion mixture. The dump slimes sample used in this research on the data obtained by means of a nuclear and absorbing method contained 4.25–4.40 % of As.

According to the X-analysis data, the basis of material has a carbonate component like calcite. Besides, in sample are available: silicates and hydrosilicates, and also arsenical compounds like arsenates and arsenide.

Data of an X-ray fluorescence method give the following quantitative picture of contents of oxide forms of elements. The obtained data show the greatest content of silica (30.27 %), further on decrease there are calcium oxides (15.86 %), and magnesium (9.11 %), iron oxides (8.12 %) and aluminum (7.74 %).

The X-ray analysis (XRA) of this sample gives the following mineralogical composition of slime. In a sample two main mineral phases are fixed accurately: it is a phase of a parasymplectite — $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and calcite — CaCO_3 .

Compound with structure of $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ differs from a natural scorodite of $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in that in it iron is bivalent and contains not two, but eight molecules of crystal water, as well as other arsenates of group of a vivianite [18; 624]. Data on this compound for the first time were published in 1954 (Japan). Later it was revealed in ores of the Belorechenskoe field (Russia). Having the same a chemical composition and a formula, as simplezite [18; 624], it is polymorphic analog of the last, however has distinction in a crystal lattice and a crystal system (monoclinic, unlike triclinic at a symplectite).

Further, the sample contains the following mineral phases: dolomite — $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3$, kaolinite — $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 8(\text{OH})$, smectite — $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Traces of chlorite, mica, and also potassium feldspar are found. Proceeding from data of the X-ray fluorescence analysis, it is possible to draw a conclusion that the total contents the aluminosilicate phases in material of slime can exceed the total content of the parasimplezite and calcite.

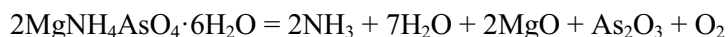
Determination of nature of behavior of sludge at its heat treatment was carried out by using of a derivatograph of system of MOM-1000 (Paulik, Paulik-Erdey, Hungary) in the atmosphere of own gas environment. The temperature limit of heating was limited 1000 °C.

According to XFA in a product of a thermoengraving there are following mineral phases: quartz — $\alpha\text{-SiO}_2$, amorphized aluminosilicate, hematite (Fe_2O_3), dzhonbaumite — $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$. Also a plagioclase — $[(100-n)\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + n\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, portlandite — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, goethite — FeOOH , and also traces of Ca-Fe-Mg-grenade (the general formula $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})[\text{SiO}_4]$) are found.

According to the data of chemical analysis the content of arsenic in material after heat treatment, practically, remained completely. Thus instead of the parasymplectite in a sample the new chemical compound — dzhonbaumite $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ was revealed. Data on him were published for the first time in 1980 (USA). In the subsequent it was revealed in ores of a field of Solongo (Buryatia, Russia). The chemical formula of this compound can be presented in the form $3\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. From this it follows that this compound is the main calcic salt of arsenical acid where three acid parts have one base — a hydrate of calcium oxide.

On the basis of the obtained data it is possible to present as follows the thermochemical process proceeding by heating this sample of slime. In the field of temperatures to ~200 °C there is a removal from material of the main part of crystalline hydrate water of the parasymplectite and other crystalline hydrates. At the subsequent temperature increase there is a further decomposition of mineral structures, aluminosilicates (a smectite, chlorite, mica, kaolinite, etc.) with removal of hydrate, crystallization and molecular moisture. Thus, as data of XFA of tests of a sample showed after their heating to temperatures of 300 and 600 °C, in them, as well as in the sample plunged to high-temperature roasting (to 900 °C), parasymplectite $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wasn't found. In both samples the phase of a $3\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ is found accurately. From this it follows that parasymplectite already at a temperature up to 300 °C reacts with a calcium component of the sample (likely with calcite). In the field of temperatures with ~600 and to 900–950 °C there is a decomposition of dolomite, calcite and the hydrated aluminosilicates with formation of amorphous oxide structures.

The chemical analysis showed preservation and even some increase in a candle-end of concentration of arsenic (with 4.0–4.5 to 5.3–5.4 %) that is caused by a decrease of the total sample mass and preservation in it steady arsenic compounds. It indicates total absence in initial slime of magnesium arsenates which are formed at magnesia cleaning of arsenic of autoclave solutions as according to literary data magnesium arsenate should decompose with distillation of arsenic trioxide at a temperature of 450–600 °C by the reactions:



and



This implies that the long-term storage in dumps magnesium arsenate react with the components of tails of autoclave leaching, forming secondary arsenide and arsenate compounds of arsenic. Last ones as a result of hyper genesis can further pass into soluble forms. Also it is possible that the insignificant part of arsenic in this material can be in an initial mineral form of arsenides and arsenates of cobalt and nickel.

Experiments on sulphidation roasting were made in a closed system in neutral and recovery environments: in a horizontal tubular furnace with a suction of gaseous products of reactions of decomposition and sulphidation. Results of primary experiences of sulphidation of initial sludge didn't yield positive results. Only some decrease in concentration of arsenic is noted (to 3.5 %) at a ratio slime/sulphatizator = 2. Apparently, stripping of arsenic in this case in the form of sulfide is obstructed by the complex composition of the sludge, and the reaction occurring during the firing with formation of a stable arsenic sulfide of cobalt blocking formation of arsenic sulfides [17]. Experiments on sulphidation of a candle end after burning of initial sludge at 900–950 °C yielded positive results. At a ratio in candle-end batch:Sulfur:Pyrrhotite = 2:1:1.3 in a sulphidation candle-end the content of arsenic decreased to 0.28 %. Satisfactory results were received and on batches with ratios a candle-end:Sulfur = 4:1 and Candle-end:Sulfur:Pyrrhotite = 4:1:1, respectively, equal 0.46 and 0.42 % of As. At a blending only of one pyrites or pyrrhotite (in the ratio 2: 1) the residual content of arsenic in a candle-end decreases only respectively to 1.60 and 0.88 %.

Experiments on influence of temperature on sulphatization roasting of a candle-end of an initial cake showed that the lower temperature limit is defined 900 °C. Sulphidation of a candle-end at temperatures below 900 °C reduces rather sharply indicators on removal of arsenic from a candle-end. So, at temperatures of process of sulphidation equal 700 and 800 °C, the content of arsenic in a candle-end decreases only to 2.30 and 2.10 % respectively. At the same time sulphatization roasting at 900 and 950 °C reduces concentration of arsenic in a candle end to 0.53 and 0.30 % respectively.

The best results of a control series of experiments on removal of arsenic from products of preliminary roasting of initial sludge were received at the sulphatizator expense in the relation to a candle-end equal 1:2–1:1. Thus the content of arsenic in a candle-end of sulphidation decreases to 0.28–0.30 %. Also expenses of sulphidation reagents in ratios 1:4 and 1:5 at which the content of arsenic decreases to ~0, 5 %, or in the ratio 1:6 (~15 % to a candle-end) when the residual content of arsenic in a candle-end reaches 0.7–0.8 % can be technologically accepted.

Thus, the conducted researches showed the possibility of deep removal of arsenic from dump products of «Tuvacobalt» combine by means of conducting the technological process including preliminary calcination of initial sludge at a temperature ~900 °C and the subsequent sulphatization roasting.

Element sulfur, sulfur mix with iron sulfides (pyrites and pyrrhotite) can be used as the sulphatizator.

Residual content of arsenic in material decreases to 0.28–0.30 % at the sulphatizator expense in the ratio to the candle-end 1:1–1:2; at a ratio 1:4.1:5 — to ~0,5 % and at a ratio 1:6 — to 0,8 %.

References

- 1 Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айриянц А.А. Техногенные озёра. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал «Гео», 2003. — 120 с.
- 2 Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. — Новосибирск: Гео, 2006. — 169 с.
- 3 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. — Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2004. — 387 с.
- 4 Каминский Ю.Д., Полугрудов А.В., Куликова М.П., Копылов Н.И. и др. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов. — Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2006. — С. 7–17.
- 5 Гаськова О.Л., Бортникова Е.П., Бортникова С.Б., Андросова Н.В. Экспериментальное моделирование окислительного выщелачивания хвостов передела никель-кобальтовых руд // Химия в интересах устойчивого развития. — 2000. — Т. 8, Вып. 3. — С. 373–380.
- 6 Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. — Т. 2 — М.: Машиностроение, 1995. — С. 194.
- 7 Лазарев М.И. Повышение эффективности передела в схеме производства кобальта гидрометаллургического цеха. — Свердловск: МЦМ СССР, 1979. — С. 12–15.
- 8 Забелин В.И., Заика В.В., Лебедев В.И. Экология и здоровье. — Кызыл: Тувинское кн. изд-во, 1995. — 89 с.
- 9 Исабаев С.М., Пашишкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. Физико-химические основы сульфидирования мышьяк-содержащих соединений. — Алма-Ата: Наука, 1986. — С. 151–159.
- 10 Исабаев С.М., Ковальчук В.А., Мильке Э.Г., Клименко В.А. Об извлечении золота из упорных мышьяковых концентратов // Цветные металлы. — 1983. — № 2. — С. 30–35.
- 11 Исабаев С.М. Сульфидирование мышьяк-содержащих соединений и разработка способов вывода мышьяка из концентратов и промпородков цветной металлургии: дис. ... д-ра техн. наук. — Иркутск, 1992. — С. 25–29.

- 12 Исабаев С.М., Копылов Н.И. Комплексная переработка сульфидных руд и концентратов благородных и цветных металлов // Химия и технология халькогенов и халькогенидов: Материалы V Междунар. конф. — Караганда: ХМИ, 1995. — С. 176.
- 13 Копылов Н.И., Литвинов В.П., Мусин Д.Ю., Глушков А.Г. Вывод мышьяка из золотомышьяковых концентратов Токурского месторождения // Цветные металлы. — 1995. — № 3. — С. 17–22.
- 14 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Маценко Ю.А. Пирометаллургическая переработка золотомышьяковых промпродуктов // Цветные металлы. — 1997. — № 11–12. — С. 31–35.
- 15 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Мусин Д.Ю. Переработка упорных золотомышьяковых материалов плавкой наплавкой // Цветные металлы. — 1999. — № 3. — С. 24–28.
- 16 Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Чунаева В.Д., Мулдагалиева Р.А. Комплексная переработка мышьяковистого золотокобальтового концентрата // Комплексное использование минерального сырья. — 1986. — № 5. — С. 45–50.
- 17 Чунаева В.Д. Термохимия сульфоарсенида кобальта и сульфидирование кобальтомышьяковистого сырья пиритом: дис. ... канд. хим. наук. — Караганда, 1995. — 18 с.
- 18 Бетехтин А.Г. Минералогия. — М.: Госгеолтехиздат, 1950. — 956 с.

Н.И.Копылов, Ю.Д.Каминский

«Тувакобальт» комбинатының аралық өнімдерінің сульфидирлеу күйдірілуі

Мақалада «Тувакобальт» комбинаты аралық кектерді күшәладан жою мүмкіндіктері зерттеліп ұсынды. 0,5-тен 0,8 % аралыққа сай 900–950 °С сульфидирлеу кезінде осы 1:2 0,28–0,30; 1:4, 1:5 және 1:6 қатынасына сәйкес, тереннен күшәланы жою мүмкіндіктері көрсетілді.

Н.И.Копылов, Ю.Д.Каминский

Сульфидизирующий обжиг отвальных промпродуктов комбината «Тувакобальт»

В статье представлены данные по исследованию возможности удаления мышьяка из отвальных кеков комбината «Тувакобальт». Показана возможность глубокого удаления мышьяка из данных отвалов посредством их предварительной прокатки и последующего сульфидирования при 900–950 °С при соотношении сульфидизатора к огарку, равном 1:2 до 0,28–0,30; при соотношении 1:4, 1:5 и 1:6 соответственно до 0,5 и до 0,8 %.

References

- 1 Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Ayriyants A.A. *Technogenic lakes*, Novosibirsk: Publ. house of SD RAS, branch of «Geo», 2003, 120 p.
- 2 Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Bessonova E.P. *Geochemistry of technogenic systems*, Novosibirsk: Geo, 2006, 169 p.
- 3 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *Arsenic*, Novosibirsk: Sib. University. publ. house, 2004, 387 p.
- 4 Kaminsky Yu.D., Polugrudov A.V., Kulikova M.P., Kopylov N.I. et al. *Creation of technologies and equipment of highly effective ecologically safe processing of mineral raw materials and technogenic waste*, Kyzyl: TuvICENR SD RAS, 2006, p. 7–17.
- 5 Gaskova O.L., Bortnikova E.P., Bortnikova S.B., Androsova N.V. *Chemistry in interests of a sustainable development*, 2000, 8, 3, p. 373–380.
- 6 Reznik I.D., Sobol S.I., Khudyakov V.M. *Cobalt*, Moscow: Mashinostroenie, 1995, 2, p. 194.
- 7 Lazarev M.I. *Increase of efficiency of repartition in the scheme of production of cobalt of hydrometallurgical shop*, Sverdlovsk: MFM USSR, 1979, 42 p.
- 8 Zabelin V.I., Zaika V.V., Lebedev V.I. *Ecology and health*, Kyzyl: The Tuva book publishing house, 1995, 89 p.
- 9 Isabayev S.M., Pashinkin A.S., Mielke E.G., Zhambekov M.I. *Physical and chemical bases of sulphidation of the arsenic containing compounds*, Alma-Ata: Nauka, 1986, p. 151–159.
- 10 Isabayev S.M., Kovalchuk V.A., Mielke E.G., Klimentov V.A. *Non-ferrous metals*, 1983, 2, p. 30–35.
- 11 Isabayev S.M. *Sulphidation of the arsenic containing compounds and development of ways of a conclusion of arsenic from concentrates and industrial products of nonferrous metallurgy*: Dis. ... Dr. Sci. Tech., Irkutsk, 1992, p. 25–29.
- 12 Isabayev S.M., Kopylov N.I. *Complex processing of sulphidic ores and concentrates of precious and non-ferrous metals // Chemistry and technology of chalcogens and halkogenids: Materials of V Internat. conf.* — Karaganda: ChMI, 1995, 325 p.
- 13 Kopylov N.I., Litvinov V.P., Musin D.Yu., Glushkov A.G. *Non-ferrous metals*, 1995, 3, p. 17–22.
- 14 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Matsenko Yu.A. *Non-ferrous metals*, 1997, 11–12, p. 31–35.

- 15 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Musin D.Yu. *Non-ferrous metals*, 1999, 3, p. 24–28.
- 16 Isabayev S.M., Polukarov A.N., Chunayeva V.D., Muldagaliyeva R.A. *Complex use of mineral raw materials*, 1986, 5, p. 45–50.
- 17 Chunayeva V.D. *Thermochemistry of a sulfoarsenid of cobalt and sulphidation of cobalt-arsenous raw materials with pyrites*: Dis. ... Cand. Chem. Sci., Karaganda, 1995, 18 p.
- 18 Betekhtin A.G. *Mineralogy*, Moscow: Gosgeoltechizdat, 1950, 956 p.

Д.К.Юсупова, Р.Н.Нұрділлаева

Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан
(E-mail: raushan.nurdillayeva@iktu.kz)

Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазартуда адсорбциялық әдісті қолдану

Мақалада ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазартудың адсорбциялық әдісі туралы мәліметтер келтірілген. Сорбенттер ретінде белсендірілген көмір, жаңғақ қабыршақ көмірі және ағаш үгінділері қолданылды. Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазалау барысында сорбциялану ұзақтығының, сорбент мөлшерінің, судың рН мәні мен температурасының әсерлері қарастырылып, тазалану дәрежесінің оңтайлы жағдайлары анықталды.

Кілт сөздер: ақаба су, мұнай өнімдері, сорбент, адсорбция, белсендірілген көмір, тазалану дәрежесі.

Қазіргі таңда өндірістік ақаба сулар өндірісінің әр түрлі салаларында: мұнай және мұнай өнімдерін өндіруші кәсіпорындар, қара және түсті металлургия, машина жасау өнеркәсібі, химия және көмір өнеркәсіптері, автожанармай бекеті, ЖЭС, АЭС, кен байлықтарын өндіру барысында және т.б. өнеркәсіптерде түзіледі. Осы өндіріс орындарынан шығатын ақаба сулардың құрамында әр түрлі ластағыштар: мұнай және мұнай өнімдері, ББЗ-тар, фенол және басқада органикалық қосылыстар, ауыр металл иондары, цианидтер және әр түрлі зиянды заттар кездеседі.

Соңғы кезде ақаба судың құрамын аймағы кең және салыстырмалы арзан, суда ерігіш, кешенді қосылыс түзу қабілеті бар, сорбция, десорбция және механикалық қасиеттері жақсартылған біршама қолжетерлік композициялық материалдарды қолдану арқылы тазарту қолданыс табуда [1, 2]. Осыған орай ақаба суларды тазарту үшін адсорбциялық әдісті қолданудың практикалық маңызы зор.

Әдебиеттік мәліметтер [3, 4] бойынша, адсорбция әдісі арқылы ақаба суларды мұнай және мұнай өнімдерінен тазартудың бірқатар әдістері белгілі. Бұл әдістерде табиғи және жасанды сорбенттер (кварцты құм, балшық, керамзит, шымтезек, ағаш үгінділері, белсендірілген көмір, полистирол, химиялық талшықтар және т.б.) қолданылады.

Ақаба суларды мұнай және мұнай өнімдерінен тазалау бойынша ресей ғалымдарының ғылыми-зерттеу жұмыстарында су мен топырақты мұнай мен мұнай өнімдерінен, фенолдан және металл иондарынан сорбциялық әдіспен тазалау нәтижесі келтірілген [5]. Берілген жұмыста табиғи полимер негізіндегі сорбентті алу жолы ұсынылған, яғни мұнда суды тазарту хитозан ерітіндісін сұйылтылған сірке қышқылы және 5–10 % желатиннің сулы ерітіндісімен араластырып, сүзіп және кептіріп алынған коллоидты полимер комплексі көмегімен жүзеге асырылған.

Сонымен қатар ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазарту барысында асбестті материал — асбест қағаздары және картон өндірісіндегі қалдықтар; пенополиуритан, түйіршік түріндегі өлшемі 0,01–0,1 мм ферромагнитті материал; гидрофобизатор және базальтті талшық негізіндегі сорбент — кремний немесе органикалық гидрофобтық қосылыстар қолданылады [6].

Ақаба суларды ластағыштардан сорбциялау барысында үш үрдіс орын алады:

- сорбент бетіндегі сұйық фаза молекулаларының сыртқы диффузиясы, броуындық диффузия арқылы немесе сұйықтықтың турбулентті диффузия арқылы араласуымен жүзеге асады;
- молекулалардың макрокеуектерден микрокеуектердің бетіндегі ішкі диффузиясы, ал оның жылдамдығы сорбенттің құрылысымен және сорбцияланатын заттардың молекула өлшемдері арқылы анықталады;
- еріген зат молекуласының өздігінен сорбциялануы.

Сорбенттерді екі параметрмен сипаттауға болады:

1. Сорбцияға байланысты, яғни, сорбентпен байланысқан элемент массасының сорбенттің массасына қатынасы.

2. Таралу коэффициенті, ерітінді мен сорбент арасындағы заттардың таралуы. Алайда сорбенттердің практикалық қолданылуына байланысты басқа да сипаттамалар маңызды: бағасы, қолжетімділігі, қолдану мерзімі [7].

Қазіргі кезде ең негізгі сорбент ретінде белсендірілген көмір қолданылады. Белсендірілген көмірді алуда бастапқы шикізат ретінде құрамында көміртек бар кез келген материал пайдаланылады. Ол көптеген ретсіз орналасқан графиттің микрокристалдарынан тұрады. Сулы ерітінділерді

сорбциялау барысында түйіршіктелген және ұнтақ тәрізді көмірлер, сонымен қатар көміртекті талшықтар қолданылады [8].

Түйіршікті белсендірілген көмірдің көмегімен [9] еңбекте ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазалауда сорбциялау сыйымдылығы жоғары екені 60–200 мг/г анықталды. Осыған орай түйіршікті белсендірілген көмірді мұнай құрамдас өнімдерден тазартуда қолдануға болатындығы келтірілген.

Табиғи органикалық және органоминералды сорбенттер мұнай өнімдерін жою үшін болашағы мол болып табылады. Көбінесе ағаш үгінділері, модификацияланған шымтезек, кептірілген дәнді дақылдар, жүн, қағаз қалдықтары қолданылады [4].

Қайта өңделген өсімдік шикізатының екіншілік өнімдері — күріш қауызы және қарақұмық (гречка) еріген және эмульгирленген мұнай өнімдеріне қатысты сорбциялану белсенділігі зерттелген [10].

Грек жаңғақ қабыршағының негізінде белсендірілген көмірді алу мүмкіндігі [6] еңбекте келтірілген. Карбонизация кезінде үлгілерді қыздыру 5 град·мин⁻¹ жылдамдықта 1 сағ көлемінде бөлме температурасынан белгіленген температураға дейін (кейбір тәжірибелерде 950 °С-қа дейін) жүргізілген. Аргон газын реакторға 2 л·сағ⁻¹ жылдамдықпен жіберген. Үрдіс қысымы 0,1 МПа су буында 650, 700, 750, 800 және 850 °С температура кезінде әр түрлі уақыт аралығында (10 мин-тан 90 мин-ке дейін) жүргізілген. Термоөңдеуден кейін белсендіргіштерді бөлме температурасына дейін реакторды құрғақ аргонмен үрлеу арқылы суытқан.

Ақаба сулардың құрамындағы мұнай өнімдерінің шектік рауалы концентрациясы (ШРК) — 0,3 мг/дм³. Құрамында 28,3 мг/л мұнай өнімдері бар темір жол ақаба суларын табиғи сорбент — бентонит сазымен сорбциялау әдісі [11] еңбекте келтірілген. Бұл жұмысты мұнай өнімдерінің концентрациясы 1,54–0,793 мг/л-ға дейін төмендеген.

Біздің алдыңғы жүргізген зерттеу жұмыстарымыздың нәтижесі ақаба суларды мұнай өнімдерінен сорбциялық әдіс арқылы тазалау барысында табиғи және жасанды сорбенттерді қолдану озық өнімділігін көрсетті [12, 13].

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты Түркістан локомотив пайдалану депосының ақаба суларын мұнай өнімдерінен тазартудың сорбциялық әдісін табиғи және жасанды сорбенттердің көмегімен жүзеге асыру болып табылады.

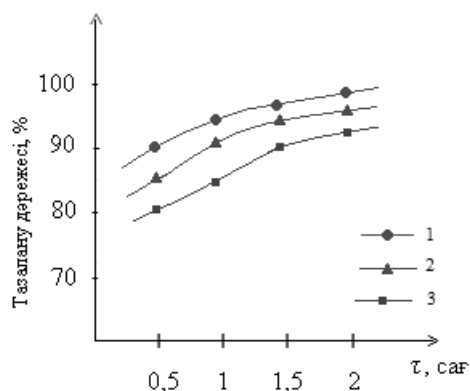
Зерттеу нысаны ретінде Түркістан локомотив пайдалану депосының мұнай өнімдері бар ақаба сулары алынды. Сорбциялау үрдісі табиғи және жасанды сорбенттер белсендірілген көмір (ағаш көмірін сулы бумен қыздыру арқылы алған), жаңғақ қабыршақ көмірі (500–800 °С температурада қыздырылған тас көмірінде грек жаңғағының қабыршағын күйдіру арқылы алынған) және ағаш үгіндісі (ағаш көмірі араланған ағаштардан түскен үгінділер) қатысында жүргізілді.

Ақаба суды мұнай өнімдерінен тазартуды жүргізу үшін колбада сорбентті сумен жанастырып, белгілі бір уақыттан кейін ол фильтр қағазының көмегімен сүзгіште сүзіп алынды. Алынған фильтрат сыйымдылығы 250 см³ бөлгіш воронкасына құйылды. Пипетка көмегімен 10 см³ гексан сынама орналасқан ыдысқа қосылды. Қоспа қарқынды түрде шайқаумен 1–3 мин экстракция жасалынды. Су фазасы сыйымдылығы 100 немесе 250 см³ цилиндрге жиналып, оның дәл көлемі анықталды. Гексан экстракт бөлгіш воронканың жоғарғы бөлігінен кюветаға алып құйылды және экстрактыдағы мұнай өнімдерінің мөлшері «Флюорат-02-5М» сұйықтық анализаторында «Өлшеу» режимінде анықталды. Анализ жүргізілгенде сынамадағы мұнай өнімдерінің концентрациясы (X, мг/дм³) келесідей формула бойынша табылды:

$$X = \frac{C_{\text{өлш}} \cdot V_2 \cdot K_1}{V_{\text{CH}}},$$

мұндағы $C_{\text{өлш}}$ — сынама экстрактындағы мұнай өнімдерінің концентрациясы, мг/дм³; V_2 — экстракциялау үшін алынған гексанның мөлшері, см³ (10 см³); V_{CH} — сынама көлемі, см³; K_1 — экстракты сұйыту коэффициенті (өлшеу колбасы көлемі мен алынған экстракт аликвотасының қатынасы) [14].

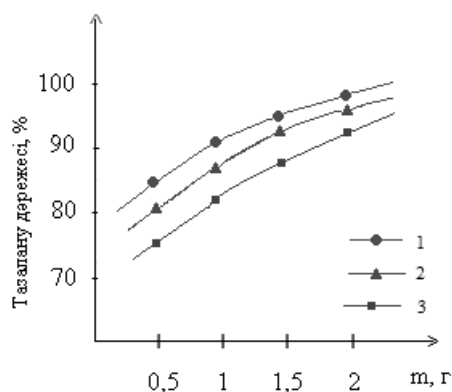
Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазалау белсендірілген көмір (б.к.), жаңғақ қабыршақ көмірі (ж.к.к.) және ағаш үгіндісі (а.ү.) сорбенттерінің қатысында зерттелді. Сонымен қатар тазалану дәрежесіне әр түрлі факторлардың (сорбциялану ұзақтығы, сорбент мөлшері, судың рН мәні мен температурасы) әсерлері зерттелді. 1-суретте ақаба суларды сорбенттер көмегімен мұнай өнімдерінен тазалау барысында сорбциялану ұзақтығының әсері келтірілген. Сорбциялану ұзақтығын 0,5 сағаттан 2 сағатқа дейін жоғарылатқанда белсендірілген көмірде ақаба судың тазалану дәрежесі 90%-дан 98%-ға, жаңғақ қабыршақ көмірінде 85%-дан 96%-ға, ағаш үгіндісінде 80%-дан 93%-ға арттындығы анықталды.



1 — белсендірілген көмір; 2 — жаңғақ қабыршақ көмірі; 3 — ағаш үгіндісі

1-сурет. Ақаба суларды сорбенттер көмегімен мұнай өнімдерінен тазалау дәрежесіне сорбциялану ұзақтығының әсері

Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазалау барысында сорбент мөлшерінің әсері 2-суретте көрсетілген. Сорбенттердің массасын 0,5 г-нан 2 г-ға дейін арттырғанда белсендірілген көмірде ақаба судың тазалану дәрежесі 85 %-дан 97 %-ға, жаңғақ қабыршақ көмірінде 80 %-дан 94 %-ға, ағаш үгіндісінде 76 %-дан 91 %-ға жоғарылады. Белсендірілген көмірдің меншікті беті 400–900 м²/г-ды құрайды және оның сорбциялық қасиеті кеуектерінің шамасы мен құрылысына тәуелділігімен байланысты болады [15]. Осыған орай ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазалану дәрежесі белсендірілген көмірді қолданғанда анағұрлым жоғары болады.



1 — белсендірілген көмір; 2 — жаңғақ қабыршақ көмірі; 3 — ағаш үгіндісі

2-сурет. Ақаба суларды сорбенттер қатысында мұнай өнімдерінен тазалау

Ақаба судың рН мәнінің тазалану дәрежесіне әсері зерттелінді. Зерттелетін суға қышқыл мен сілтілерді қосу арқылы рН мәні өзгертілді. рН мәні артқан сайын мұнай өнімдерінен тазалау дәрежесінің артатындығын 1–3-кестелерден байқауға болады.

1 - к е с т е

Ақаба суларды белсендірілген көмірмен мұнай өнімдерінен тазалау дәрежесіне судың рН мәнінің әсері

Сынама №	Ақаба судың мөлшері, мл	Белсендірілген көмір, г	Сорбциялану ұзақтығы, сағ	Судың рН мәні	Тазалану дәрежесі, %
1	30	2	2	2,623	84
2	30	2	2	4,412	91
3	30	2	2	6,289	92,4
4	30	2	2	8,654	94,6

Ақаба суларды жаңғақ қабыршақ көмірімен мұнай өнімдерінен тазалау дәрежесіне судың рН мәнінің әсері

Сынама №	Ақаба судың мөлшері, мл	Жаңғақ қабыршақ көмірі, г	Сорбциялану ұзақтығы, сағ	Судың рН мәні	Тазалану дәрежесі, %
1	30	2	2	2,324	82
2	30	2	2	4,141	86,4
3	30	2	2	6,109	90
4	30	2	2	8,436	92

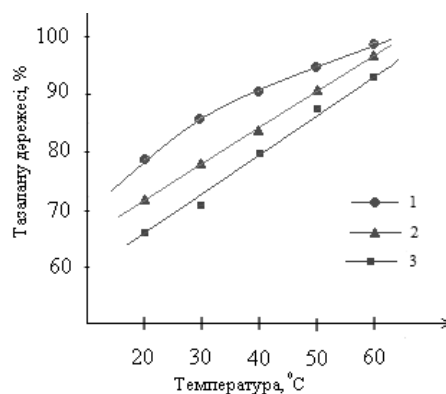
Ақаба суларды ағаш үгіндісімен мұнай өнімдерінен тазалау дәрежесіне судың рН мәнінің әсері

Сынама №	Ақаба судың мөлшері, мл	Ағаш үгіндісі, г	Сорбциялану ұзақтығы, сағ	Судың рН мәні	Тазалану дәрежесі, %
1	30	2	2	2,146	80,5
2	30	2	2	4,058	84,2
3	30	2	2	6,004	88
4	30	2	2	8,157	90

Ақаба суларды сорбенттер көмегімен мұнай өнімдерінен тазалау барысында температураның әсері зерттелінді (3-сур.). Тәжірибе 20–60 °С аралығында жүргізілді. Температураны 20 °С-тан 60 °С-қа дейін жоғарылатқанда белсендірілген көмірде ақаба судың тазалану дәрежесі 78 %-дан 97 %-ға, жаңғақ қабыршақ көмірінде 72 %-дан 94 %-ға, ағаш үгіндісінде 66 %-дан 92 %-ға артты.

Негізінен, сорбенттерді регенерациялаудың негізгі үш тәсілі бар: химиялық (реагенттердің ерітінділерімен өңдеу), төменгі температуралық (бумен өңдеу-төменгі молекулалық мұнай өнімдерін бөліп алуда тиімді) және термиялық (жоғары температурада қайнайтын қосылыстардың бу-газ қоспаларымен десорбциясы). Сорбенттерді регенерациялау үшін қыздыру, яғни термиялық әдіс, қолданылған [4]. 200–300 °С-қа дейінгі температурада сорбенттерден мұнай өнімдерінің көптеген бөлігі бөлінген. Регенерация дәрежесі (94 %) сорбенттің бастапқы массасымен регенерациядан кейінгі сорбент массаларының қатынасы арқылы анықталған.

Берілген жұмыста сорбцияға қолданылған сорбенттердің ішінде белсендірілген көмір мен жаңғақ қабыршақ көмірін регенерациялау химиялық әдіс бойынша жүргізілді. Бұл әдістің негізі сорбент және реагенттің десорбциясы кезінде сорбентті 100 °С-ден аспайтын температурада газ тәрізді немесе сұйық органикалық немесе бейорганикалық реагенттермен өңдеу болып табылады. Біздің жұмыста реагент ретінде этанол қолданылды. Пайдаланылған сорбенттер мен этил спирті 1:10 қатынаста (5 г сорбент 50 мл ерітіндіде) 5 мин магнитті араластырғышпен араластырылды. Сорбенттің сорбциялық сыйымдылығы 80 %-ға дейін қалпына келеді.



1 — белсендірілген көмір; 2 — жаңғақ қабыршақ көмірі; 3 — ағаш үгіндісі

3-сурет. Ақаба суларды сорбенттер көмегімен мұнай өнімдерінен тазалау дәрежесіне температураның әсері

Қорыта айтқанда, ақаба суларды сорбенттердің көмегімен мұнай өнімдерінен тазалау барысындағы тазалану дәрежесі әр түрлі параметрлерге тәуелді зерттелінді. Ақаба суларды мұнай және мұнай өнімдерінен тазалау кезінде ақаба судың мөлшері, сорбциялану ұзақтығы, сорбент мөлшері, судың рН мәні мен температурасының әсерлері қарастырылды. Тәжірибенің оңтайлы жағдайлары белсендірілген көмірді қолданғанда (тазалану дәрежесі 98 %), $m_{(б.к.)} = 2$ г, $\tau = 2$ сағ, $t = 60$ °С, жаңғақ қабыршақ көмірінде (тазалану дәрежесі 96 %) $m_{(ж.к.к.)} = 2$ г, $\tau = 2$ сағ, $t = 60$ °С, ағаш үгіндісінде (тазалану дәрежесі 93 %) $m_{(а.у.)} = 2$ г, $\tau = 2$ сағ, $t = 60$ °С болатындығы анықталды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Каменников Ф.А., Богомольный Е.И.* Нефтяные сорбенты. — М.; Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003. — 268 с.
- 2 *Горожанкина Г.И., Пинчукова Л.И.* Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения // Трубопроводный транспорт нефти. — 2000. — № 4. — С. 12–17.
- 3 *Набаткин А.Н., Хлебников В.Н.* Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов // Нефтяное хозяйство. — 2000. — № 11. — С. 61.
- 4 *Кудайбергенов К.К.* Разработка и изучение карбонизованных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений. — Алматы, 2012. — 101 с.
- 5 *Федорович К.В., Павлова И.Ю.* Способ получения сорбента для очистки воды. Пат. 2251449 РФ // Б.И. — 2009. — № 26. — С. 20.
- 6 *Передерий М.А., Скрябин А.В.* Способ получения сорбентов для очистки от нефтепродуктов твердой и водной поверхностей. Пат. 2160632 РФ // Б.И. — 2000. — № 35. — С. 27.
- 7 *Говорова Ж.М.* Обоснование и разработка технологий очистки природных вод: дис. ... д-ра техн. наук. — М., 2004. — 422 с.
- 8 *Бузаева М.В., Калокова Е.Н., Климов Е.С.* Сорбционные свойства активированного угля АГ-3 по отношению к нефтепродуктам // Журн. прикладной химии. — 2010. — Т. 83. — С. 1743–1745.
- 9 *Климов Е.С., Бузаева М.В.* Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. — Ульяновск: УЛГТУ, 2011. — 201 с.
- 10 *Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Филитова И.А.* Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам // Химия растительного сырья. — 2005. — № 2. — С. 51–54.
- 11 *Сатанов Е., Байхамурова М., Саинова Г.А., Нурдиллаева Р.Н.* Технология очистки сточных вод предприятий железнодорожного транспорта // Междунар. студ. науч. вестн: электронный журн. — 2015. — № 3.
- 12 *Юсупова Д.К., Нұрділлаева Р.Н.* Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазалау әдістерін жасау // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане: Материалы IX Междунар. науч. конф. молодых ученых. — Алматы, 2015. — 180–182-б.
- 13 *Юсупова Д.К., Нұрділлаева Р.Н.* Ақаба суларды мұнай өнімдерінен сорбциялық әдіспен тазарту // XXI ғасырдағы экологияның өзекті мәселелері: Халықарал. ғыл.-тәжір. конф. материалдары. — Түркістан, 2015. — 210–212-б.
- 14 ПНД Ф 14.1:2:4.128–98 Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02».
- 15 *Шарипова А.В.* Обезвреживание сточных вод от тяжелых металлов под действием ультразвука и утилизация противобледевательных жидкостей с применением природных сорбентов. — Ульяновск, 2015.

Д.К.Юсупова, Р.Н.Нурдиллаева

Применение адсорбционного способа очистки сточных вод от нефтепродуктов

В статье приведены сведения об адсорбционном методе очистки сточных вод от нефтепродуктов. В качестве сорбентов использовались активированный уголь, уголь скорлупы грецкого ореха и древесные опилки. При очистке сточных вод от нефтепродуктов были рассмотрены параметры влияния массы сорбента, продолжительности сорбции, значения рН воды и температуры раствора на степень очистки; установлены оптимальные условия.

D.K.Yusupova, R.N.Nurdillayeva

Application of the adsorption method in treatment of wastewater from oil products

The article presents information on the adsorption method of treatment wastewater from oil products. As a sorbent it was used activated carbon, coal walnut shells and sawdust. It was considered impact of the sorbent mass, duration of sorption, pH of water and temperature of solution on treatment of wastewater from oil products, and established optimal conditions.

References

- 1 Kamenshchikov F.A., Bogomolnyi Ye.I. *Oil sorbents*, Moscow, Izhevsk: Institute of Computer Investigations, 2003, 268 p.
- 2 Gorozhankina G.I., Pinchukova L.I. *Pipeline transport of oil*, 2000, 4, p. 12–17.
- 3 Nabatkin A.N., Khlebnikov V.N. *Oil Industry*, 2000, 11, p. 61.
- 4 Kudaibergenov K.K. *Development study of carbonized sorbents for water purification from oil pollution*, Almaty, 2012.
- 5 Fedorovich K.V., Pavlova I.Yu. *Bull. Izobr.*, 2009, 26, p. 20.
- 6 Perederiy M.A., Scryabin A.V. *Bull. Izobr.*, 2000, 35, p. 27.
- 7 Govorova Zh.M. *Justification and development of technologies for water purification*: dis. ... dr. techn. sci., Moscow, 2004, 422 p.
- 8 Buzaeva M.V., Kalyukova E.N., Klimov Ye.S. *Journal of Applied Chemistry*, 2010, 83, p. 1743–1745.
- 9 Klimov Ye.S., Buzaeva M.V. *Natural chelating sorbents and wastewater treatment*, Ulyanovsk: Ulyanovsk State Technical University, 2011, 201 p.
- 10 Zemnukhova L.A., Shkorina Ye.D., Filippova I.A. *Chemistry of plant raw materials*, 2005, 2, p. 51–54.
- 11 Satanov Ye., Baihamurova M., Sainova G.A., Nurdillayeva R.N. *International Student Scientific Herald*: Electronic journal, 2015, 3.
- 12 Yusupova D.K., Nurdillayeva R.N. *Innovative development and relevance of science in modern Kazakhstan*: IX International Conference of Young Scientists, Almaty, 2015, p. 180–182.
- 13 Yusupova D.K., Nurdillayeva R.N. *The problems of the environment in the XXI century*: International scientific-practical conference, Turkistan, 2015, p. 210–212.
- 14 PND F 14.1:2:4.128–98 Technique for measuring the mass concentration of oil in the samples of natural, drinking, wastewater fluorimetric method on the analyzer liquid «Fluorat-02».
- 15 Sharapova A.V. *Disposal of sewage from heavy metals under the influence of ultrasound and disposal of anti-icing fluids using natural sorbents*, Ulyanovsk, 2015.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Akhmetkarimova, Zh.S.** — Doctor PhD, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Aldabergenova, S.K.** — Associate Professor of Inorganic and technical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aldangurova A.U.** — 4th-grade student, Chemistry faculty, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Altynbekova, M.O.** — Ph.D., Associate Professor, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Professor of Physical and analytical Chemistry Department, Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aripzhanova, Z.Zh.** — Candidate of chemical sciences, Head of laboratory, Shakarim Semey State University.
- Baikenov, M.I.** — Full professor, Doctor of chemical sciences, Manager of the Department of the petrochemical of Chemical Technology and Environment, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Bakytbekova, A.Zh.** — Student of Physical and analytical Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Baltabayeva, A.B.** — Master's student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Batkov, P.A.** — 4th-grade student, Chemistry faculty, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Bogzhanova, Zh.K.** — Master degree department of chemical technology and petrochemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Bulash, Zh.** — Engineer, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Dik, A.V.** — 4th-grade student, Chemistry faculty, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Dyusekenov, A.M.** — Master degree of department of chemical technology and petrochemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Fomin, V.N.** — Associate Professor of Inorganic and technical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Geng Lili** — Department of Chemistry & Applied Chemistry, Changji University, Changji, China.
- Ibatayev, Zh.A.** — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher of the Institute of Applied Chemistry, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Ishmiev, I.I.** — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Ishmuratova, M.Yu.** — Candidate of biological sciences, Assistant Professor of Pharmaceutical Sciences, Karaganda University «Bolashak».
- Iskakova, Zh.B.** — Candidate of chemical sciences, Leading Researcher of the Institute of Applied Chemistry, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Kaminsky, Yu.D.** — Researcher, Candidate of chemical sciences, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian department of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
- Karimova, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Khalikova, Z.S.** — Associate Professor of Inorganic and technical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

- Kokzhalova, B.Zh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Karaganda State Medical University.
- Kopylov, N.I.** — Lead researcher of Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Doctor of chemical sciences, Professor, Siberian department of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
- Korolkov, I.V.** — PhD student, L.N.Gumilyov Eurasian national university; Engineer, Technological laboratory of track-etched membranes, Astana branch of Institute of nuclear physics, Astana.
- Kurbanaliev, N.M.** — Master student of Physical and analytical Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Martins, C.H.G.** — Professor of Laboratory of Research in Applied Microbiology, University of Franca (UNIFRAN), Franca, São Paulo, Brazil.
- Muldakhmetov, Zh.Kh.** — Junior researcher, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Murzagulova, K.B.** — Candidate of chemical sciences, Head of laboratory, Shakarim Semey State University.
- Mussabayeva, B.Kh.** — Candidate of chemical sciences, Head of laboratory, Shakarim Semey State University.
- Nurdillayeva, R.N.** — Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Head of Ecology and Chemistry department, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Orazova, N.A.** — Master's student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Orazzhanova, L.K.** — Candidate of chemical sciences, Head of laboratory, Shakarim Semey State University.
- Qiao En** — Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rapikov, A.R.** — Master degree of department of chemical technology and petrochemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shlyapov, R.M.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Chemical Engineering and Petroleum Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Slyamova, M.M.** — Candidate of chemical sciences, Head of laboratory, Shakarim Semey State University.
- Suleimen, Ye.M.** — Candidate of chemical sciences, PhD, Director of the Institute of Applied Chemistry of L.N. Gumilyov Eurasian National University, Associate professor of Chemistry Department of L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Tateyeva, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Toleshova, Z.U.** — Master student of 2nd course, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Yu Xinyi** — Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China.
- Yusupova, D.K.** — Master student of 2nd course by the specialty 6M060600 — Chemistry, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Zhou Qixiong** — Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China.