

ISSN 2518-1491 (Online),  
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**6 (426)**

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2017 Ж.  
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.  
NOVEMBER – DECEMBER 2017**

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

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

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

Б а с р е д а к т о р ы  
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

**Ағабеков В.Е.** проф., академик (Белорус)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Ресей)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Ергожин Е.Е.** проф., академик (Қазақстан)  
**Жармағамбетова А.К.** проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Қырғыстан)  
**Итқулова Ш.С.** проф. (Қазақстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Қазақстан)  
**Баешов А.Б.** проф., академик (Қазақстан)  
**Бүркітбаев М.М.** проф., академик (Қазақстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)  
**Молдахметов М.З.** проф., академик (Қазақстан)  
**Мансуров З.А.** проф. (Қазақстан)  
**Наурызбаев М.К.** проф. (Қазақстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Рахимов К.Д.** проф. академик (Қазақстан)  
**Стрельцов Е.** проф. (Белорус)  
**Тәшімов Л.Т.** проф., академик (Қазақстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Тәжікстан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,  
[www.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz](http://www.nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz)

---

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2017

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

**Агабеков В.Е.** проф., академик (Беларусь)  
**Волков С.В.** проф., академик (Украина)  
**Воротынцев М.А.** проф., академик (Россия)  
**Газалиев А.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Ергожин Е.Е.** проф., академик (Казахстан)  
**Жармагамбетова А.К.** проф. (Казахстан), зам. гл. ред.  
**Жоробекова Ш.Ж.** проф., академик (Кыргызстан)  
**Иткулова Ш.С.** проф. (Казахстан)  
**Манташян А.А.** проф., академик (Армения)  
**Пралиев К.Д.** проф., академик (Казахстан)  
**Баешов А.Б.** проф., академик (Казахстан)  
**Буркитбаев М.М.** проф., академик (Казахстан)  
**Джусипбеков У.Ж.** проф. чл.-корр. (Казахстан)  
**Мулдахметов М.З.** проф., академик (Казахстан)  
**Мансуров З.А.** проф. (Казахстан)  
**Наурызбаев М.К.** проф. (Казахстан)  
**Рудик В.** проф., академик (Молдова)  
**Рахимов К.Д.** проф. академик (Казахстан)  
**Стрельцов Е.** проф. (Беларусь)  
**Ташимов Л.Т.** проф., академик (Казахстан)  
**Тодераш И.** проф., академик (Молдова)  
**Халиков Д.Х.** проф., академик (Таджикистан)  
**Фарзалиев В.** проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2017

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

**E d i t o r i n c h i e f**

doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

**E d i t o r i a l b o a r d:**

**Agabekov V.Ye.** prof., academician (Belarus)  
**Volkov S.V.** prof., academician (Ukraine)  
**Vorotyntsev M.A.** prof., academician (Russia)  
**Gazaliyev A.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Yergozhin Ye.Ye.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Zharmagambetova A.K.** prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief  
**Zhorobekova Sh.Zh.** prof., academician (Kyrgyzstan)  
**Itkulova Sh.S.** prof. (Kazakhstan)  
**Mantashyan A.A.** prof., academician (Armenia)  
**Praliyev K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Bayeshov A.B.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Burkitbayev M.M.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Dzhusipbekov U.Zh.** prof., corr. member (Kazakhstan)  
**Muldakhmetov M.Z.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Mansurov Z.A.** prof. (Kazakhstan)  
**Nauryzbayev M.K.** prof. (Kazakhstan)  
**Rudik V.** prof., academician (Moldova)  
**Rakhimov K.D.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Streltsov Ye.** prof. (Belarus)  
**Tashimov L.T.** prof., academician (Kazakhstan)  
**Toderash I.** prof., academician (Moldova)  
**Khalikov D.Kh.** prof., academician (Tadjikistan)  
**Farzaliyev V.** prof., academician (Azerbaijan)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2518-1491 (Online),**  
**ISSN 2224-5286 (Print)**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2017

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

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

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 5 – 10

T. Kairaliyeva<sup>1,2,\*</sup>, S. Aidarova<sup>2</sup>, R. Miller<sup>1</sup><sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Potsdam, Germany<sup>2</sup>Kazakh National Research Technical University K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

\*Correspondence: talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de; Tel.: +49-331-5679251

**SURFACTANT ADSORPTION PARAMETERS DETERMINED FROM SURFACE TENSION DATA AS MEASURED BY DROP AND BUBBLE PROFILE ANALYSIS TENSIOOMETRY**

**Abstract:** Drop and bubble profile analysis tensiometry is the most frequently used methodology for studies of surfactant adsorption at liquid interfaces. However, there is depletion of surfactant molecules caused by adsorption when drop profile analysis tensiometry is applied for surface tension measurements at low surfactant bulk concentration. This depletion can lead to wrong characteristic adsorption parameters when not quantitatively corrected in the data analysis. We show for the two surfactants CTAB and Tween 20, that particularly the values for the adsorption activity coefficient and the molar area of adsorbed molecules are largely overestimated when using drop profile analysis data. It is shown that bubble profile analysis data provide correct values of the adsorption characteristics. The data analysis presented here is based on the Frumkin adsorption model.

**Keywords:** Adsorption of surfactant, bubble and drop profile analysis tensiometry, depletion effects due to adsorption, Frumkin adsorption model.

**1. Introduction**

Surface active molecules – surfactants – are omnipresent in our daily life and applied in many modern technologies. The optimum use of surfactants requires good knowledge of their surface properties. The surface tension isotherms measured for aqueous solutions of surfactants as a function of bulk concentration give access to the most important fundamental information about the properties of the surfactant adsorption layers, such as surface activity, molar area at the surface and critical micelle concentration [1].

Among the various surface tension methods, the bubble and drop profile analysis tensiometry is the most frequently used one to day. The pioneer for this methodology was A.W. Neumann who published a number of fundamental papers about this method which he called ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis) [1,2,3,4]. Recently, the state of the art of this methodology was described with details referring to the Profile Analysis Tensiometer PAT1 (SINTERFACE Technologies, Berlin, Germany) [6].

It was discussed in [6] that in studies with protein solutions a depletion happens due to the adsorption of part of the protein molecules at the drop surface. In contrast, when using an air bubble immersed in the protein solution, the depletion due to protein adsorption at the bubble surface is negligible. From the difference between the obtained data the adsorbed amount of protein can be estimated [7].

The mentioned depletion effects in protein adsorption experiments appear as the used bulk concentrations are very low. However, also studies of solutions of strongly surface-active molecules can be affected by this phenomenon. Thus, it is important to know from what surface activity and surfactant bulk concentration on the mentioned depletion effects become important and have to be quantitatively considered.

In a recent work, we presented experimental data for the surface tension isotherms of three different surfactants: sodium dodecyl sulphate (SDS), hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and the non-ionic surfactant Polyoxyethylene(20)sorbitanmonolaurate (Tween20) [1]. In this work a protocol was proposed that takes into account the mass balance of the amount of surfactant adsorbed at the drop surface

and remaining in the drop bulk. It is the purpose of this short communication to show how the erroneous use of surface tension isotherm data can lead to large errors in the determination of characteristic adsorption data for the studied surfactants.

## 2. Adsorption model for describing the experimental isotherm data

The Frumkin adsorption model is one of the most frequently used one for many surfactant systems although it had been proposed already almost 100 years ago [1]. The equation of state for this model reads

$$-\frac{\Pi\omega_0}{RT} = \ln(1-\theta) + a\theta^2 \quad (1)$$

while the adsorption isotherm has the form

$$bc = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (2)$$

Here  $\theta = \Gamma\omega$  is the surface coverage,  $\Gamma$  is the adsorption,  $\omega$  is the molar area,  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$  is the surface pressure with  $\gamma_0$  and  $\gamma$  being the surface tension of the solvent and solution, respectively,  $a$  is the interaction parameter,  $R$  is the gas law constant,  $T$  is the temperature, and  $b$  is the adsorption activity coefficient. In [8] it was assumed that the intrinsic compressibility coefficient  $\alpha$  depends on the surface coverage, however, for the discussion here, we will assume that this coefficient is negligible in order to simplify the discussion of the adsorption parameters.

To quantify the depletion effects appearing during the adsorption of surfactants at the surface of a single drop, we have to make a quantitatively mass balance. In [8] it was shown that the final concentration inside a drop is given by

$$c = c_0 - (A/V)\Gamma \quad (3)$$

While  $c_0$  is the initial surfactant concentration in the drop having the volume  $V$  and the surface area  $A$ . Introducing this final bulk concentration  $c$  into the adsorption isotherm given by Eq. (2) we obtain:

$$b\left(c_0 - \frac{A}{V}\Gamma\right) = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (4)$$

The set of Eqs. (1) and (2) can be used for the analysis of data obtained from experiments without any depletion effects, as it is the case for bubble profile analysis tensiometry. In contrast, using isotherm data measured with drop profile analysis tensiometry, a depletion appears and Eqs. (1) and (4) have to be used to correct the evident loss of molecules in the drop volume caused by adsorption at the drop surface.

The question we want to answer here is now, what happens when we apply the original Frumkin model, as given by Eqs. (1) and (2), to data measured by drop profile analysis without considering depletion effects. Note, this was the well accepted procedure done before we discussed the depletion effects due to adsorption.

The amount of lost surfactant molecules due to adsorption can be estimated by Eq. (3) and is mainly given by the ratio of drop area over drop volume  $A/V$ . In routine experiments, the drop surface area is about  $0.35 \text{ cm}^2$  while the volume is about  $0.02 \text{ cm}^3$ , so that the ratio is  $A/V=17.5 \text{ cm}^{-1}$ , i.e.  $A/V \gg 1 \text{ cm}$ . For bubbles of the same size like the drop, immersed into a surfactant solution of say  $20 \text{ cm}^3$  volume, the ratio is  $A/V=0.0175 \text{ cm}^{-1}$ , i.e. three orders of magnitude less. Note, for smaller drops the ration  $A/V$  is even larger, which is less favourable and the loss of surfactant determined via Eq. (3).

## 3. Materials and experimental methods

The experimental data we want to reinterpret here were obtained in [8] by using the drop and bubble profile analysis tensiometer PAT-1 (SINTERFACE Technologies, Germany) [10]. The surfactants studied in [8] were SDS, decanol, CTAB and Tween20. As the data obtained for SDS did not show any measurable depletion effects, and for decanol only very little effects, we will not discuss them here. Note, for all surfactants having a surface activity less than that of decanol or SDS any depletion effects can be neglected. We do not want to present an extensive discussion on how the surface activity of a surfactant is defined, but we just use the value of the adsorption activity coefficient  $b$  in Eq. (2) as a useful parameter. The larger the value of  $b$  is, the higher is the surface activity of the corresponding surfactant.

## 4. Results and Discussion

The experimental results presented in Figs. 1 and 2 are replotted from [8]. There are two sets of data in the given isotherms, one measured with drop profile (black squares) and one measured with bubble

profile analysis tensiometry (red circles). As expected for the two rather strong surface-active surfactants, the data points obtained from bubble experiments are further left at lower concentrations than those measured with single drops. This was expected because to reach the same surface tension with a single drop, we need a higher initial bulk concentration. During the experiment, the concentration inside the single drops decreases due to the loss of surfactant molecules adsorbed at the drop surface.

Following the target of this work, the experimental data were fitted by the Frumkin adsorption model given by Eqs. (1) and (2). As mentioned already further above, we used the Frumkin adsorption model in its classical form as derived in [9] and did not add the dependence of the molar area of adsorbed surfactant molecules as function of the surface coverage  $\theta$ , as it was made in [8], i.e. assuming a so-called intrinsic compressibility coefficient which allows a qualitatively better reflection of the experimental findings by the model. In the data analysis performed here, we also did not consider the obviously happening depletion due to adsorption. This “wrong” approach on purpose was made in order to demonstrate the impact of depletion effects on the adsorption parameter values. The results of fitting are summarized in Table 1.

Table1 - Model parameters used for fitting of experimental data by the classical Frumkin adsorption model given by Eqs. (1) and (2)

| Surfactant | Experimental mode | $\omega_2$ ,<br>$10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$ | $b$ ,<br>$\text{m}^3/\text{mol}$ | $a$  | Line in the figure |
|------------|-------------------|---|----------------------------------|------|--------------------|
| CTAB,      |                   |   |                                  |      | Fig. 1             |
|            | Drop              | 2.36  | 40                               | 0.95 | dashed line        |
|            | Bubble            | 2.1   | 14.7                             | 1.8  | solid line         |
| Tween 20   |                   |   |                                  |      | Fig. 2             |
|            | Drop              | 2.27  | 300                              | 0.7  | dashed line        |
|            | Bubble            | 1.6   | 170                              | 0.6  | solid line         |

As we can see, in particular the value of the adsorption activity coefficient obtained for the drop data as much larger than that for the bubble data. For CTAB this value for the coefficient  $b$  is almost three times larger, which means the isotherm is shifted to larger concentrations by a factor of almost 3, a shift of half an order of magnitude. The molar area obtained from the drop data is also larger (by more than 10%) as compared to the bubble data. This would mean that the molecules require more area at the interface, or in other words are less close packed, as we would conclude from the data obtained from bubble experiments.

For the second surfactant discussed here, the non-ionic surfactant Tween 20, the situation is quite similar. The surface activity coefficient is decreased by a factor of about 2 (larger value of  $b$  for the drop data), while the area per adsorbed molecule is larger by even 30%. These changes can be evaluated as dramatic and reflect a strongly different adsorption behaviour.

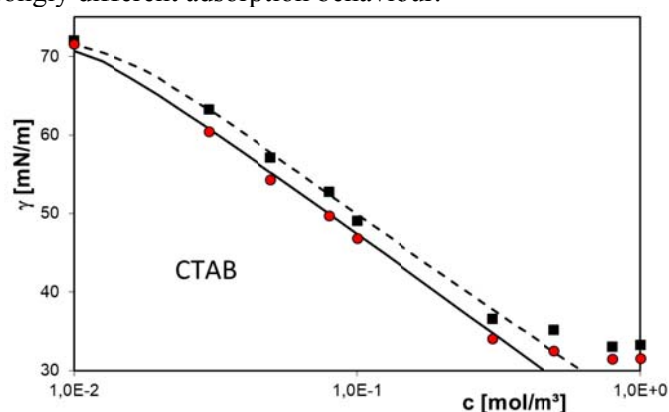


Figure 1 - Equilibrium surface tension isotherm for aqueous solutions of CTAB plotted as a function of the initial solution concentration, as measured by bubble profile (●) and drop profile analysis tensiometry (■); lines represent the results of fitting the adsorption model to the experimental data

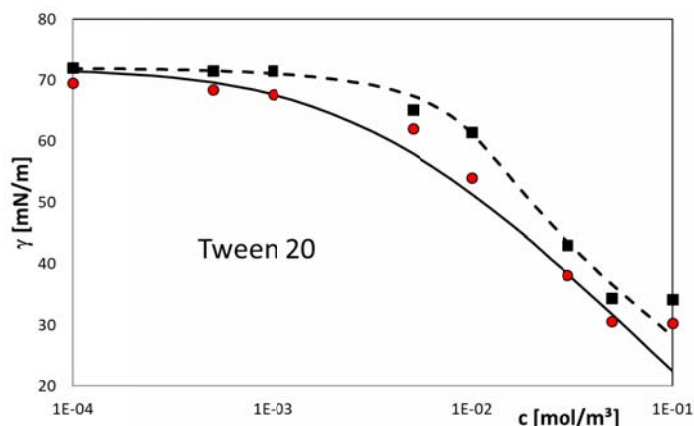


Figure 2 - Equilibrium surface tension isotherm for aqueous solutions of Tween 20 plotted as a function of the initial solution concentration, as measured by bubble profile (●) and drop profile analysis tensiometry (■); lines represent the results of fitting the adsorption model to the experimental data

Let us somehow generalize the findings so that we can apply them to other surfactant systems. It was shown that for the given experimental conditions the ratio of  $A/V$  for drops ( $17.5 \text{ cm}^{-1}$ ) is much larger than  $1 \text{ cm}^{-1}$ , while it is much smaller than  $1 \text{ cm}^{-1}$  for bubble data. Assuming that typical values of the adsorbed amount  $\Gamma$  are between  $10^{-11} \text{ mol/cm}^2$  and  $10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ , we obtain for the second term  $(A/V)\Gamma$  on the right-hand side of Eq. (3) values of roughly  $10^{-10}$  to  $10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ , i.e.  $10^{-4}$  to  $10^{-2} \text{ mol/m}^3$ . This is exactly the concentration range in which the two studied surfactants adsorb (see Figs. 1 and 2). Their surface activity, expressed by the adsorption activity coefficient  $b$ , let us expect this. We know that at a bulk concentration of  $c \approx 1/b$  the surface layer is covered by approximately 50%, i.e. the parameter  $1/b$  refers to a concentration which tells us where we must expect serious depletion effects. For all concentrations below  $1/b$ , these depletion effects must be essential. For CTAB this means for concentrations below about  $10^{-1} \text{ mol/m}^3$  and for Tween 20 below  $10^{-2} \text{ mol/m}^3$  the depletion effects are remarkable. Comparing this finding with experiments for the various surfactants studied and applied in surface science and technology (cf. the isotherms given in [1] for many surfactants), we can conclude that for example for Triton X100 or the oxyethylated alcohols like  $C_{12}EO_5$  or  $C_{14}EO_5$  the depletion effects are substantial, while for SDS and shorter chain alkyl sulphates, DeTAB (decyl trimethyl ammonium bromide) or  $C_{10}EO_8$  the depletion effects are negligible and errors will not appear when drop profile data are analysed and interpreted with the classical version of the Frumkin or any other adsorption model.

Finally, we should compare the parameter values in Table 1 with those published in [8] using a more refined adsorption model. The absolute values deviate from those presented in the table. This is clear as the parameters are not completely independent of each other. During the fitting process, any change in one parameter value causes changes in the optimum values of any other parameter. This is particularly true for the technical surfactant Tween 20, which is obviously a large mixture of many surface-active compounds. Thus, only the complete set of parameter values describes the adsorption behaviour of a surfactant sufficiently well. Note, however, the parameter values given in Table 1 are based on fitting drop and bubble data by exactly the same adsorption model and all discussed differences originate from the depletion effects, which were neglected on purpose when fitting the drop data (although these effects are essential).

## 5. Conclusions

As discussed recently in [8], a special correction and fitting algorithm has to be applied to determine the characteristic adsorption parameters from experimental data obtained from drop profile analysis tensiometry. This algorithm is based on the balance between the surfactant mass in the drop bulk and the amount adsorbed at the drop surface. Exact knowledge about the surface area and volume of the drop is required for these corrections as shown above. When ignoring the mentioned effects, the error made by this erroneous procedure is significant and can lead to wrong conclusions.



Similar mistakes are sometimes made in studies on emulsions. When supporting emulsion properties, often interfacial tension studies are performed in order to determine the number of surfactants adsorbed at drop surfaces. In the case, however, when the emulsion drops are rather small (much smaller than the drops used in tensiometry so that the ratio  $A/V$  becomes even much larger than here), the amount of adsorbed surfactant is enormous and data measured at macroscopic interfaces are not relevant. As shown here, errors in the determined coefficient  $b$  used to estimate the order of magnitude for the required concentration  $c > 1/b$  for covering the emulsion drop surfaces sufficiently by surfactant molecules, can lead to wrong values, too low even by several orders of magnitude.

It could be recommended to use only bubble profile tensiometry in order to avoid errors in the determination of adsorption characteristics for surfactants. Experimentalists know, however, that experiments with single drops are much easier performed than with bubbles immersed in a solution container. In addition, some specific samples can be provided only in extremely small quantities so that drop profile analysis with single drops (typically with volumes of 20  $\mu\text{l}$ ) is the method of choice while for bubble experiments a much larger amount of solution (typically 10-25 ml) would be required.

#### **Acknowledgements**

The work was supported by a grant of the European Marie Curie Training Network Complex Wetting (T.K.).

#### **REFERENCES**

- [1] V.B. Fainerman, D. Möbius and R. Miller (Eds.), Thermodynamics of adsorption of surfactants at the solution-fluid interface, in "Surfactants – Chemistry, Interfacial Properties and Applications", Studies in Interface Science, Vol. 13, Elsevier, **2001**.
- [2] Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann, Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 93 (**1983**) 169-183.
- [3] P. Cheng, D. Li, L. Boruvka, Y. Rotenberg and A.W. Neumann, Automation of ADSA for measurements of interfacial tensions and contact angles. *Colloids Surfaces* 43 (**1990**) 151-167.
- [4] M. Hoorfar and A.W. Neumann, Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (ADSA). *Adv. Colloid Interface Sci.* 121 (**2006**) 25-49.
- [5] S.M.I. Saad and A.W. Neumann, Total Gaussian curvature, drop shapes and the range of applicability of drop shape techniques. *Adv. Colloid Interface Sci.* 204 (**2014**) 1-14.
- [6] R. Miller and L. Liggieri (Eds.), Bubble and Drop Interfaces, in Progress in Colloid and Interface Science series, Vol. 2; Brill Publ.: Leiden, **2011**.
- [7] A.V. Makievski, G. Loglio, J. Krägel, R. Miller, V.B. Fainerman and A.W. Neumann, Adsorption of Protein Layers at the Water/Air Interface as Studied by Axisymmetric Drop and Bubble Shape Analysis. *J. Phys. Chem.* 103 (**1999**) 9557-9561.
- [8] T. Kairaliyeva, S.B. Aidarova, A.V. Makievski, V.B. Fainerman and R. Miller, Drop profile analysis tensiometry - consideration of surfactant loss due to the adsorption at the drop surface, *Vestnik KazNRTU*, (**2017**) 223-229.
- [9] A. Frumkin, Die Kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. *Z. Phys. Chem. Leipzig* 116 (**1925**) 466-484.
- [10] G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller, A.V. Makievski, F. Ravera, M. Ferrari and L. Liggieri, Drop and Bubble Shape Analysis as Tool for Dilational Rheology Studies of Interfacial Layers, in "Novel Methods to Study Interfacial Layers", Studies in Interface Science, Vol. 11, D. Möbius and R. Miller (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **2001**, pp. 439-484.

**Т. Кайралиева<sup>1,2,\*</sup>, С.Б. Айдарова<sup>2</sup>, Р. Миллер<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Макс Планк Коллоидный және Интерфазный Кабаттар Институты, Потсдам, Германия;

<sup>2</sup> Қ.И. Сатпаев атындағы Қазақ Ұлттық Зерттеу және Техникалық Университеті Қ, Алматы, Қазақстан

#### **ТАМШЫЛАР МЕН КӨПІРШІКТЕР СҰЛБАСЫН ТАЛДАУ АРҚЫЛЫ БЕТТІК КЕРІЛДІ ӨЛШЕУ ӘДІСІМЕН БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ АДСОРБИЦАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІН АНЫҚТАУ**

**Аннотация:** Тамшылар мен көпіршіктер сұлбасын талдау тензиометриясы беттік-активті заттардың сұйық беттердегі адсорбциясын зерттеуде жиі қолданылады. Алайда, бұл әдісті беттік-активті заттардың (БАЗ) төмен концентрациясында қолдану БАЗ-дардың көлемдегі мөлшерінің азаюына апарды. Бұл өзгеріс беттік-активті заттардың адсорбциялық параметрлерін анықтау барысында ауытқулар беруі мүмкін, сол

себепті алынған сандық нәтижелерге түзетпелер енгізу қажет. Осыған орай адсорбциялық белсендігі мен мольдік ауданы жоғары болған СТАВ және Tween 20 сияқты екі БАЗ үшін адсорбциялық мәліметтер берілген. Көпіршіктер сұлбасын талдау арқылы алынған мәліметтер адсорбцияны дұрыс сипаттайтындығы көрсетілген. Талдау Фрумкиннің адсорбция моделінде жасалған.

**Тірек сөздер:** Беттік-активті заттардың адсорбциясы, тамшылар мен көпіршіктер сұлбасын талдау тензиометриясы, адсорбция барысында зат мөлшерінің азаюы, Фрумкиннің адсорбция моделі.

**Т. Кайралиева<sup>1,2,\*</sup>, С. Айдарова<sup>2</sup>, Р. Миллер<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Макс Планк Институт Коллоидов и Межфазных слоев, Потсдам, Германия;

<sup>2</sup> Казахский Национальный Исследовательский Технический Университет  
им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

\* Ответственный автор: [talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de](mailto:talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de); Tel.: +49-331-5679251

### **АДСОРБЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПАВ (ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА), УСТАНОВЛЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЕМ ДАННЫХ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТОДОМ АНАЛИЗА ПРОФИЛЯ КАПЕЛЬ И ПУЗЫРЬКОВ**

**Аннотация.** Тензиометрия анализа профиля капель и пузырьков является наиболее часто используемой методикой для исследования адсорбции поверхностно-активного вещества на жидких межфазных границах. Однако, происходит уменьшение поверхностно-активных молекул в объемной концентрации в связи с их адсорбцией при использовании тензиометрического метода анализа, применяемого при измерении поверхностного натяжения ПАВ при малых концентрациях. Это уменьшение в объеме может привести к неправильным характеристикам параметров адсорбции, если не ввести количественные поправки при анализе данных. Представлены данные для двух поверхностно-активных веществ: СТАВ и Tween 20, в частности, для которых значительно завышены данные коэффициента адсорбционной активности и молярной площади адсорбированных молекул при анализе данных профиля капли. Показано, что данные анализа профиля пузырьков представляют правильные значения адсорбционных характеристик. Анализ данных основан на модели адсорбции Фрумкина.

**Ключевые слова:** Адсорбция ПАВ, тензиометрия анализа профиля капель и пузырьков, эффект обеднения раствора при адсорбции, модель адсорбции Фрумкина.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 11 – 15

UDC 543.5

M.Sh.Akhmetkaliyeva<sup>1</sup>, L.R.Sassykova<sup>1\*</sup>, Y.A.Aubakirov<sup>1</sup>,  
A.S.Zhumakanova<sup>2</sup>, S. Sendilvelan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>JSC “D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Educational and Research Institute, University, Chennai-600095, Tamilnadu, India

\*e-mail: [larissa.rav@mail.ru](mailto:larissa.rav@mail.ru)

## RESEARCH OF THE CONTENT OF ZINC AND LEAD IN THE LIGHT-CHESTNUT SOILS ON THE TERRITORY OF ISLANDS “POLKOVNICHII” (KAZAKHSTAN)

**Abstract.** The aim of the work was to study and evaluate the main regularities of distribution of zinc and lead compounds in light chestnut soils. The study was carried out to assess the impact of man-made pollution on the environment and monitoring of soil pollution. The objects of research were the natural typical light chestnut soils of “Polkovnichii” island, located in the city of Semipalatinsk (Semey), Kazakhstan. For the monitoring, samples of all available genetic horizons of the soil section were applied. It is established that with increase in content of physical clay in the soil the maintenance of a bulk form of lead increases. With increase in maintenance of a humus in the soil the tendency to increase in maintenance of a bulk form of Zn is observed. The total lead content varies from 4.91 to 12.24 mg/kg; the total content of zinc is in the range of 14.84-23.67 mg/kg. It has been revealed that, according to the level of the average content of the mobile form of zinc, the researched soils are related to the average soils provided by these elements. The authors conclude that it is necessary to study the effect of the physical and chemical properties of the region’s soils on the effectiveness of zinc fertilizers and to continue research in this direction.

**Keywords:** light chestnut soils, zinc, lead, “Polkovnochii” island, Semipalatinsk.

### Introduction

The soil produces minerals from the substances which are contained in it, the introduced fertilizers, pollinators. The minerals which are contained in them pass into plants. Therefore the plants going to food reflect features of microelement structure of this soil and its geological structure. Emissions of industrial plants also contain harmful impurities deposited on the soil. So, in the soil around the enterprises of non-ferrous metallurgy there are oxides of lead, tin, molybdenum, arsenic, etc.; around factories of ferrous metallurgy contain zinc, lead, phenol, arsenic, sulfur [1-3]. Excess of minerals, such as mercury, lead, cadmium or selenium, obtained from vegetable or animal food, can cause the human body poisoning, whereas copper deficiency, iron, manganese, zinc, iodine, fluorine, cobalt and molybdenum cause a variety of problems related to nutrition [4, 5-8]. In natural, uncontaminated reservoirs and in places where there are no enterprises for production and processing of minerals and where mineral substances are not brought in the soil as fertilizers or growth factors of plants, minerals contain, as a rule, in thousand or ten-thousand shares of milligram on water liter.

At the solution of practical questions of environmental protection from anthropogenic pollution the important place is taken by data on the content of toxiferous ingredients in soils of the concrete region. At pollution level assessment as background usually take uncontaminated territories with a similar soil cover for which concentration of heavy metals are known. The way of analogy in this case is very difficult to observe, since city soils are urban soils, strictly speaking there are no analogues in natural conditions. In this regard, there is an urgent problem of finding a local urbanized background that could be used to assess the level of soil contamination.

The aim of the work was to study and evaluate the main regularities of distribution of zinc and lead compounds in light chestnut soils.

The natural typical light chestnut soils of “Polkovnichii” island (fig. 1), located in the city of Semipalatinsk (Semey), Kazakhstan, were chosen as objects of research. The city of Semey is divided by the Irtysh River on left-bank and right-bank. In the middle of the Irtysh River there is an island “Polkovnichii” (fig.2). The original and present name of the island is associated with the name of Matvei Ivanovich Geytsig, the lieutenant colonel (later Colonel), who was appointed commandant of the Semipalat fortress in 1787. The name of the island “Polkovnichii” is mentioned in plans from the 19th century [8]. The island “Polkovnichii” is one of the main sights of Semey. During its long history, it experienced different periods. To restore the island to its former glory, it is necessary, first of all, to change its consumer attitude to natural resources. Today, the fate of the Polkovnichii’s Island is also worried about environmentalists, public figures, and law enforcement agencies.



Figure 1 – An island “Polkovnichii”, Semey, Kazakhstan, 070000



Figure 2 – General view of the island location map

For tests were taken samples of all of the genetic horizons of the soil profile. Definition of macrocomposition of all tests of soils (pH, a humus, CO<sub>2</sub> of carbonates, granulometric composition) was carried out by standard methods [9].

Among the heavy metals as studying objects lead and zinc have been taken. The choice of these elements is due to two factors: firstly, the physiological importance of zinc in living organisms and in particular for plants, and second - the lack of information on the biogeochemistry of these elements on the island “Polkovnichii” needed to solve a number of scientific and practical issues [10, 11].

Lead (Pb) is a metal that has long been extracted and used by man in various spheres of economic activity. Just as long ago, the negative impact of lead on human health is known: already in the II century of BC signs of “saturnism”, lead poisoning of the organism, were described. In urban conditions, the most studied is lead contamination: it is more where there is more humus (the soil of the city is parks, gardens, squares, transport arteries). In the soils of transport highways lead is detected even at great depths.

Zinc (Zn) is one of the most important trace elements: it is part of the enzymes that lead and regulate many vital processes. Zinc increases the heat and frost resistance of plants. With its lack in the soil, the inorganic phosphates are slowed down into organic plant compounds. On the other hand, a significant increase in the content of zinc in the components of the environment and foodstuffs negatively affects living organisms, accompanied by a deterioration in human health. Plants have a different ability to absorb zinc from the soil. Of all heavy metals, zinc is the most mobile element and is well absorbed by plants.

The content of heavy metals in the explored soils was determined on the KFK-3 device by a photocolometric dithizone method by G.Ya.Rin’kis’s recipe [9, 12, 13]. The reproducibility of the method was equal to  $\pm 4.2\%$ . Selection of fractions of Pb and Zn was carried out by method of parallel extraction. All analytical data were processed by mathematical analysis and mathematical statistics in soil science according to E.A.Dmitriev [14].

### Results and discussion

Results of the performed researches (table) show that the average total content of lead in the general set of soil samples of the investigated territory in 1.2 time, of zinc – is 2.4 times lower than their clark contents in soils.

Table - The total content of lead and zinc in the light chestnut soils of “Polkovnichii” island (in mg/ kg)

| Metal | $K_v$ ,      | $M \pm m$ ,      | V, % | Clark in a soil [15] | Clark in the lithosphere [15] | Maximum concentration limit in the soil [5] |
|-------|--------------|------------------|------|----------------------|-------------------------------|---|
| Pb    | 4.91 – 12.24 | $8.32 \pm 1.05$  | 34.0 | 10.00                | 16.0                          | 100   |
| Zn    | 14.84-23.67  | $20.86 \pm 1.37$ | 17.0 | 50.00                | 83.0                          | 300   |

Note:  $K_v$  - a range of a variation,  $M \pm m$  – an arithmetic average and its mistake, V – variation coefficient.

The studied heavy metals on magnitude of the average total content are arranged in such a way:  $Zn > Pb$ . On value of coefficient of a variation (in %) heavy metals in the researched soils are located in the following decreasing order:  $Pb (34) > Zn (17)$ .

It was found that the content of total forms of heavy metals on a profile of soils is distributed unevenly. The maximal content of lead is characteristic of the illuvial horizon of  $B_1$ , minimum – of the humic horizon A. The maximal content of a total form of Zn is characteristic of the humic horizon of  $A_n$  and the humic and accumulative horizon of  $A_1$ , minimum – of the transitional horizon of BC. The increased content of a total form of Zn in the humic and humic and accumulative horizons is explained by the increased contents in them of the maximum quantity of a humus, and also higher value pH. In turn, the increased content of a total form of lead in the illuvial horizon  $B_1$  is explained by the increased contents in this horizon of the maximum quantity of physical clay ( $< 0.01$  mm), possible carbonaceous and alkaline geochemical barriers.

According to numerous researches, organic matter and its components form various complex compounds with heavy metals [6, 11], and the fine-grained mineral phase is the strong adsorbent of heavy metals [7]. Results of the carried out researches show that with increase in content of physical clay in the soil the content of a bulk form of lead increases, and also with increase in content of a humus in the soil the tendency to increase in content of a bulk form of Zn takes place. Reaction of aqueous soil slurries in the humic and humic and accumulative horizons is neutral. Namely at values pH, the close to neutral, the maximum of absorption of heavy metals by organic matter and clay minerals is reached [7, 16]

Amplitude of fluctuation of content of elements in the soil is a little various: for lead accumulation in the top horizon of the soil sharply increases with a depth, on the contrary, accumulation in the humic and accumulative horizon which gradually decreases is characteristic of Zn. It indicates that lead in the researched soils is less mobile metal, is capable to form steady compounds with finely dispersed mineral phase of the soil. It should be noted that zinc in these investigated soils relates to metals less mobile in the soil; a key role in this belongs to an organic substance capable of forming stable complexes with zinc, which is very important and has great practical significance for the management of migration and bioavailability of this element in the soil. The research of the work showed that the observed the unequal correlation between the total content of heavy metals and indicators of humus, soil pH and physical clay. A positive reliable correlative dependence of content of a total form of lead only on availability of physical clay is revealed. In the investigated light chestnut sandy loam soils reliable positive correlative dependence between the total content of Zn and existence of a humus, and also value pH is found. The established level of total contents in soils of the studied urbanized background is much lower than the recommended maximum permissible limits. V.V.Kovalsky established the threshold concentrations of some elements in soils according to their possible pathological influences on farm animals [17]. When compared with these threshold concentrations total zinc content is within the lower threshold boundary. The investigated light chestnut soils of “Polkovnichii” island are characterized by low total zinc content in comparison with soils of different regions [12, 13, 16, 17]. According to gradation to Ya.V.Peyv and G.Ya.Rin’kis [9, 12-14], by the level of average content of the mobile form of Zn the researched soils belong to the medium soils accordingly presence of this element.

Data on the background content of zinc and lead in the studied soils are very valuable, give the possibility of systematic observations in this natural region and improve the objectivity of the evaluation of the emerging environmental conditions. In recent years farmers to the soil introduce Zn-containing fertilizers therefore carrying out a research of influence of physical and chemical properties of soils of the region on effectiveness of zinc fertilizers has applied value. Thus, as a result of the research it was found that the studied soils are characterized by deficiency of zinc content and by the level of the average content of mobile forms of zinc belong to the medium soils by the presence of this element. This must be considered when using zinc-containing fertilizers into the soil. It is necessary to carry out detailed investigation of the influence of physical and chemical properties of the soil in the region on the effectiveness of zinc fertilizers, and to continue research in this direction.

### Conclusion

The researches on the soils of the territory of the island “Polkovnichii” (Kazakhstan) for an assessment of the main regularities of distribution of forms of finding of Zn, Pb in light chestnut soils were carried out. It is found that the total content of lead fluctuates from 4.91 to 12.24 mg/kg, the average value is equal to 8.32 mg/kg, the coefficient of a variation is equal to 34.0%; the total content of zinc is in limits of 14.84-23.67 mg/kg, the average value is equal to 20.86 mg/kg, the coefficient of a variation is twice less, than for lead and amounts 17%. Average total content of lead in 1.2 times, zinc - 2.4 times lower than their clark contents in soils. The total content of zinc in the soils of investigated area is located within the lower threshold limits. Migration of forms of finding of lead and zincum on a profile of the soil happens nonuniformly: accumulation of zinc is noted in the top horizons of the soil – humic A<sub>n</sub> and the humic accumulative horizon of A<sub>1</sub>. It indicates the leading role of soil organic matter in accumulation of this element. Lead accumulation occurs in the illuvial horizon B<sub>1</sub> of the investigated soils, due to the increased content of physical clay in this horizon.

### REFERENCES

- [1] <http://ru-ecology.info/term/41721/>
- [2] Zinkute R., Bauziene I., Dilys K., Mazeika J., Taminskas J., Taraskevicius R., *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **2015**, 15, 293-318. doi:10.1144/geochem2013-245 (In Eng).
- [3] Cicchella D., *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **2008**, 8(1), 103. doi:10.1144/1467-7873/07-148. (In Eng).
- [4] Mann A., Reimann C., Caritat P., Turner N., Birke M., *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **2015**, 15, 99-112 doi:10.1144/geochem2014-279. (In Eng).
- [5] Kloke A., Richtwerke, *Mitteilungen VDLUFA*, **1980**, 2, 9. (In Eng).
- [6] Zborishchuk Yu.N., Zyryn N.G., *Pochvovedenie*, **1978**, 1, C.38-47 (In Russ.).
- [7] Kabat-Pendias A., Pendias A., Trace elements in soils and plants, M, **1989**, 126-129, 152-156, (In Russ.).

- [8] <http://varandei.livejournal.com/429116.html>  
 [9] Agrochemical research techniques of soils, M, 1975, 384-404 (In Russ.).  
 [10] <https://www.rutraveller.ru/place/131415>  
 [11] Vinogradov A.P., Geochemistry of rare and trace chemical elements in soils, M, 1957, 203-207 (In Russ.).  
 [12] Rin'kis G.Ya., Ramane Kh.K., Methods of the analysis of soils and plants, Riga, Zinatne, 1987, 174 (In Russ.).  
 [13] Vazhenin I.G. (edition), The instruction for definition of heavy metals and fluorine by chemical methods in soils, plants and waters when studying contamination of a surrounding medium, M, 1977 (In Russ.).  
 [14] Dmitriyev E.A., Mathematical statistics in soil science, M, 1972 (In Russ.).  
 [15] Vinogradov A.P., The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth crust, *Geokhimiya*, 1962, 7, 555-571 (In Russ.).  
 [16] Ladonin V.F., *Pochvovedenie*, 1997, 12, 1478-1485 (In Russ.).  
 [17] Kovalsky V.V., Threshold concentration of chemical elements in soils and possible reactions of organisms, in: Minerals in the biosphere and their application in agriculture and medicine of Siberia and the Far East, Ulan-Ude, 1973, 30-39 (In Russ.).

ӨОЖ: 543.5

**М.Ш. Ахметқалиева<sup>1</sup>, Л.Р. Сасықова<sup>1\*</sup>, Е.А. Әубәкіров<sup>1</sup>, А.С.Жұмақанова<sup>2</sup>, <sup>3</sup>С. Сендивелан**

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

<sup>3</sup>Ғылыми-зерттеу институты, университет, Chennai-600095, Тамил Наду, Үндістан

### **«ПОЛКОВНИЧИЙ» АРАЛЫНДАҒЫ АШЫҚКАШТАНДЫ ТОПЫРАҚ ҚҰРАМЫНАН МЫРЫШ ЖӘНЕ ҚОРҒАСЫН МӨЛШЕРІН ЗЕРТТЕУ**

**Тірек сөздер:** ашықкаштанدى топырақ, мырыш, қорғасын, мониторинг, «Полковничий» аралы, Семей.

**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты ашықкаштанدى топырақ құрамынан мырыш және қорғасын қосылыстарының таралуының негізгі заңдылықтарын бағалау мен зерттеу болып табылады. Зерттеу қоршаған ортаға техногенді ластаушыларды бағалау мен топырақтың ластануына мониторинг жасау үшін жүргізілді. Зерттеу нысаны ретінде Семей қаласының маңында орналасқан «Полковничий» аралының табиғи ашықкаштанدى топырағы алынды. Мониторинг жасау үшін генетикалық горизонталды топырақтың барлық үлгісі қолданылды. Топырақ құрамында физикалық саздың мөлшері артқан сайын қорғасынның валдық түрінің үлесі де артады. Топырақ құрамында гумус мөлшері артқанда мырыштың валдық түрі артатыны байқалды. Қорғасынның валдық мөлшері 4,91-ден 12,24 мг/кг, ал мырыш мөлшері 14,84-23,67 мг/кг болады. Зерттелген топырақта мырыштың орташа қозғалмалы түрі топырақты осы элементпен қамтамасыз етудің орташа деңгейіне жататыны анықталды. Аймақтың топырағының физикалық-химиялық қасиетіне мырыштың тыңайтқышының тиімділігіне жеткілікті зерттеу қажет деген тұжырымға келіп, бұл бағыттағы зерттеуді жалғастыру керек.

УДК 543.5

**М.Ш.Ахметқалиева<sup>1</sup>, Л.Р.Сасықова<sup>1\*</sup>, Е.А.Аубакиров<sup>1</sup>, А.С.Жұмақанова<sup>2</sup>, <sup>3</sup>С. Сендивелан**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт, Университет Ченнай-600095, Тамилнаду, Индия

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА В СВЕТО-КАШТАНОВЫХ ПОЧВАХ НА ТЕРРИТОРИИ ОСТРОВА «ПОЛКОВНИЧИЙ» (КАЗАХСТАН)**

**Аннотация.** Целью работы является изучение и оценка основных закономерностей распределения соединений цинка и свинца в светло-каштановых почвах. Исследование проводилось для оценки влияния техногенного загрязнения на окружающую среду и мониторинг загрязнения почв. Объекты исследований – это естественные типичные светло-каштановые почвы острова Полковничий, находящегося в черте города Семипалатинск (Казахстан). Для мониторинга были использованы образцы всех имеющихся генетических горизонтов почвенного разреза. Установлено, что с увеличением содержания физической глины в почве увеличивается содержание валовой формы свинца. С повышением содержания гумуса в почве наблюдается тенденция к увеличению содержания валовой формы цинка. Валовое содержание свинца колеблется от 4,91 до 12,24 мг/кг; валовое содержание цинка находится в пределах 14,84-23,67 мг/кг. Выявлено, что по уровню среднего содержания подвижной формы цинка исследуемые почвы относятся к средним по обеспеченности этими элементами почвам. Авторы делают вывод, что необходимо провести исследования влияния физико-химических свойств почв региона на эффективность цинковых удобрений и продолжить исследования в этом направлении.

**Ключевые слова:** светло-каштановые почвы, цинк, свинец, мониторинг, остров «Полковничий», Семипалатинск.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 16 – 23

UDC 544.46; 544.47:544.344; 61.51.17; 665.63-404; 665.637.64

**N.K. Zhakirova<sup>1</sup>, L.R.Sassykova<sup>1\*</sup>, Y.A.Aubakirov<sup>1</sup>,  
K.A.Kadirbekov<sup>2</sup>, A.S.Zhumakanova<sup>3</sup>, S. Sendilvelan<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>JSC “A.B.Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>JSC “D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan;

<sup>4</sup>Educational and Research Institute, University, Chennai-600095, Tamilnadu, India.

\*e-mail: [larissa.rav@mail.ru](mailto:larissa.rav@mail.ru)

## CATALYSTS OF CRACKING ON THE BASIS OF HETEROPOLYACIDS

**Abstract.** Heteropolyacids (HPA) are strong Bronsted acids. The heteropolyacids of the 12 series the most value for catalytic reactions are. The purpose of the work was to develop the composition of cracking catalysts based on the natural zeolite of the Shankanay deposit (Kazakhstan). Modification of the catalysts was carried out with mineral acids, organic acids and HPA. The catalysts have been extensively studied by a complex of physicochemical methods. According to IR spectroscopy data, after decationation and dealumination, the natural zeolite does not change its crystal structure. Presumably, the formation of the bond of HPA with the zeolite occurs when the zeolite of the HPA is modified. Electron microscopy data indicate high degrees of dispersion and particle distribution of PW<sub>12</sub>-HPA on the surface of clinoptilolite. A detailed study of the zeolite surface by the TEM-BP method has shown the formation of stable cluster structures 1-2 nm in size, which are partially embedded in the zeolite volume. These clusters are evenly distributed over the surface of the zeolite and are available for reacting substances.

**Keywords:** catalytic cracking, heteropolyacids, zeolite of the Shankanay deposit, electron microscopy.

### Introduction

Catalysis using heteropolycompounds is one of the important directions in modern catalysis. In acid catalysis, predominantly heteropolyacids are used. The compounds of a proton with a complex anion of inorganic polyoxometallates - molybdenum, tungsten, less frequently vanadium are called heteropolyacids (HPA) [1-3]. HPA are ionic crystals in the solid state, they consist of a large heteropolyanion, a cation, crystallization water, in some cases they also contain additional molecules. The unique physicochemical properties of HPA, providing great potential for the preparation of catalysts with controlled acidity, dispersity of the modifier metal, increased thermal stability, have led to their use as modifiers of heterogeneous catalysts in catalysis<sup>7-11</sup>. The highest value for catalysis is HPA of 12 row. They contain heteropolyanions - the structures of the most common heteropolyanion Keggin  $X^xM_{12}^{vi}O_{40}^{x-8}$  or  $X^xM_{12-n}^{vi}O_{40}^{x-n-8}$ , where X is a central atom (Si<sup>vi</sup>, P<sup>v</sup>, As<sup>vi</sup>), x is its oxidation degree, M is metal (molybdenum, tungsten or vanadium)<sup>12-15</sup>. HPA of tungsten row PW<sub>12</sub>-HPA (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>•6H<sub>2</sub>O) or of molybdenum row PMo<sub>12</sub>-HPA (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>•6H<sub>2</sub>O) are well studied<sup>14-7, 16-19</sup>. In the Keggin anion H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, for example, the tungsten atom is located in the center of the oxygen octahedron. The phosphorus atom is surrounded by 12WO<sub>6</sub> octahedra, forming PO<sub>4</sub> tetrahedron. This structure is retained in concentrated solutions of HPA even after the loss of several oxygen atoms. For this reason, HPA has, like zeolites, a high adsorption capacity. For example, polar molecules such as water and alcohols easily penetrate the pores of the HPA and leave the volume of the catalyst, expanding and compressing the distances between the keggin anions, while nonpolar molecules (eg, hydrocarbons) do not give such an effect. This model allows to successfully explain the characteristic behavior of HPA, for example, high catalytic activity at low temperatures, the Keggin structure has a sufficiently high strength<sup>21</sup>. Acid-catalytic liquid-phase



processes based on HPA catalysts were carried out on an industrial scale, for example, hydration of propylene, isobutylene, butenes, polymerization of tetrahydrofuran<sup>22-26</sup>. HPA are strong Bronsted acids and surpass the strength of many mineral acids. HPA have stronger acid sites than the zeolites HX, HY and amorphous aluminosilicates. The acidity of the solid acidity of HPA close to acidity of superacids. This determines the prospects of their use as acidic homogeneous and heterogeneous catalysts. HPA can be applied to the surface of such carriers as SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>. The main carriers-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, - tend to decompose HPA. The practical use of HPA is mainly due to their use as catalysts for the oxidation of unsaturated hydrocarbons, olefin polymerization, epoxidation. Solid HPA, including applied, are used as catalysts in the alkylation of aromatic compounds, hydration of olefins and in other acid-type reactions. Heteropolycompounds of molybdenum find application as flame delayers<sup>27</sup>. An even wider area is their use in reactions where it is necessary to combine acid-base and oxidation-reduction properties of the catalyst<sup>28</sup>. It is known that the acid nature of the catalyst plays a fundamental role in the cracking of hydrocarbon feedstocks. However, the information on the use of HPA in cracking is not numerous, and the cracking properties of HPA-modified natural zeolites have not been practically investigated<sup>8, 29,30</sup>.

The aim of the work is the synthesis of cracking catalysts based on the natural zeolite of the Shankanay deposit (Kazakhstan), modified with mineral acids, organic acids and HPA and the study of the qualitative and quantitative compositions of the working surface of the catalysts by physical and chemical methods of investigation.

### Materials and methods

For preparation of long-chain  $\alpha$ -olefins from paraffins, cracking catalysts based on the natural zeolite of the Shankanay deposit (Kazakhstan) were prepared by modifying the natural zeolite with mineral acids, organic acids and HPA. Samples were also synthesized on the basis of industrial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with bulk density 0.68 g/cm<sup>3</sup> modified by HPA. For removal various metals from the cation surface (mainly alkaline and alkaline earth), the zeolite was treated with mineral acids. Natural zeolite (NZ) and previously decationated with hydrochloric acid samples of natural zeolite (H-NZ) were processed with complexons. For example, using one-, two- and three-fold modification of the natural zeolite with 1.75 N HCl samples of cracking catalysts: H-NZ-1, H-NZ-2 and H-NZ-3 were synthesized. For the selective removal of Fe<sup>3+</sup> iron ions, facilitating the carburization process, a chosen zeolite was treated with organic acids. For this aim, chelating agents (for example, sulfosalicylic acid and citric acid with 10% or 20% concentration), ethylenediamine-tetraacetic acid and its disodium salt of EDTA (Trilon B, aqueous 10% strength solution) were used. All these listed compounds with iron ions form stable water-soluble complexonates.

Treatment of zeolites with HPA was carried out for strengthening of force of the acid centers on which cracking reaction proceeds. For this aim the new catalysts for the cracking of decationized natural zeolite and industrial aluminum oxide have been synthesized and have been modified by the heteropolyacids of the molybdenum and tungsten series: PMo<sub>12</sub>-HPA/H-NZ, PMo<sub>12</sub>-HPA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PW<sub>12</sub>-HPA/H-NZ and PW<sub>12</sub>-HPA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. HPA were used in an amount of 1.0% to 10% by impregnation on the surface of a decationized natural zeolite (H-NZ) by a known technique<sup>7,9,15,19</sup>.

### Results and discussion

By IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis were studied the structure and phase composition of the catalysts synthesized on the basis of the natural zeolite of the Shankanay deposit (NZ-1) and industrial alumina, modified by the HPA of the molybdenum and tungsten series (PW<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1 and PW<sub>12</sub>-HPA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (the content of the HPA was 1%, 3%, 5%, and 10%), 10% of PMo<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1 and 10% of PMo<sub>12</sub>-HPA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The IR spectra (fig. 1, 2) of the starting PMo<sub>12</sub>-HPA and PW<sub>12</sub>-HPA contain the following main absorption bands: 510; 594; 789; 867; 962; 1,065; 1,400; 1,618; 2,850; 2,925; 3,210; 3,419 cm<sup>-1</sup>, which are typical for the compound of the composition H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> • 6H<sub>2</sub>O and H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> • 6H<sub>2</sub>O, respectively (fig. 1, a; fig. 2, a). The results of the investigation of the samples of H-NZ-1, PMo<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1, PW<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1 by IR spectroscopy and their comparative analysis show that their spectra contain characteristic absorption bands of the clinoptilolite type zeolite in the region of 465; 615; 780; 1,060; 1,635; 3,460 cm<sup>-1</sup>. In the IR spectra of the zeolite sample of the Shankanay field activated by acid, these absorption bands are very clearly manifested (fig. 1, b, c; fig. 2b, c); at decationization and dealumination, the natural zeolite retains its crystalline structure. Figures 1, 2 show that the modification of the HPC of an acid-activated sample of zeolite of the Shankanay deposit is unambiguously manifested in the IR spectra of the resulting catalysts. For example, when PMo<sub>12</sub>-HPA is introduced into the zeolite

composition on the IR spectra of the catalyst, some absorption bands characteristic of zeolites are shifted and new bands appear.

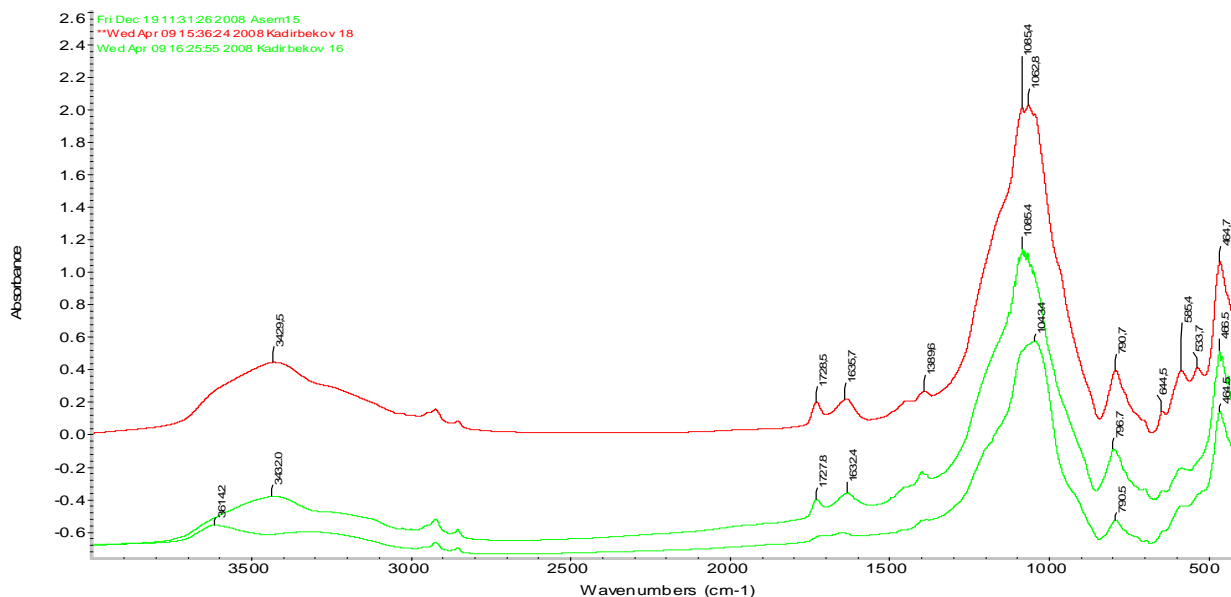


Figure 1-IR spectra of the catalyst 10% PW<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1 and its components:  
 a) lower green curve- initial tungsten HPA - PW<sub>12</sub>-HPA (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> • 6H<sub>2</sub>O),  
 b) upper green curve - H-NZ-1, c) red curve - the catalyst 10% PW<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1

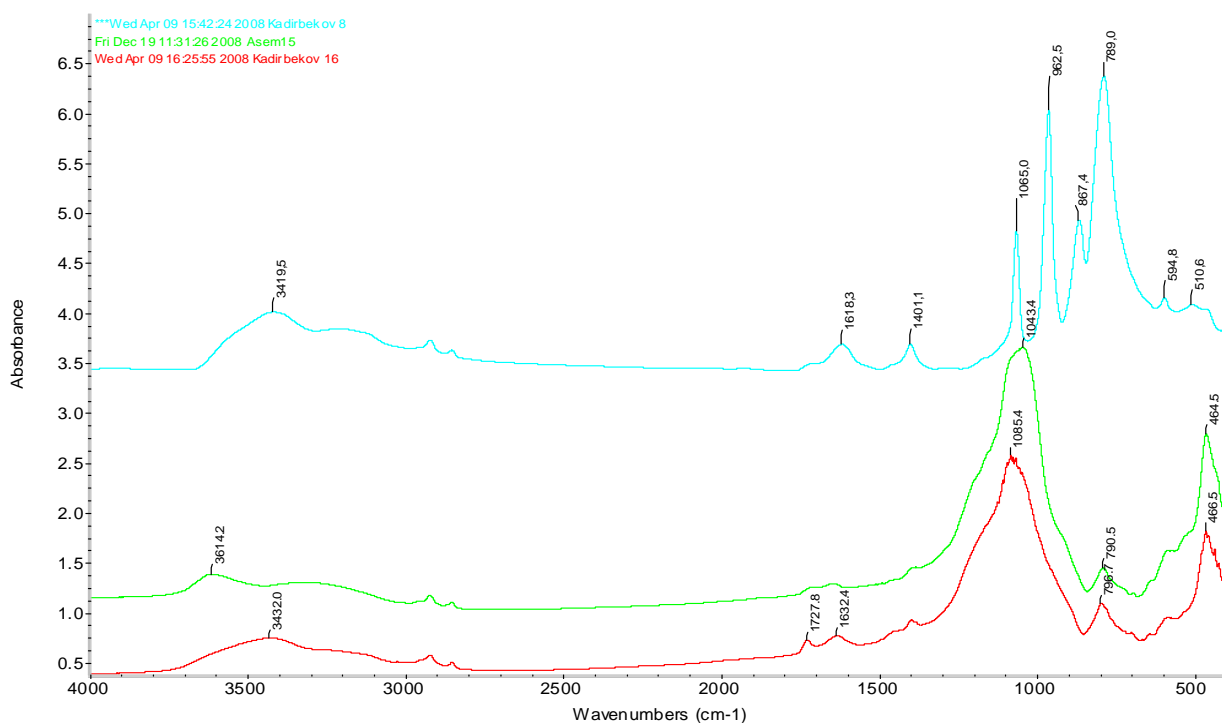
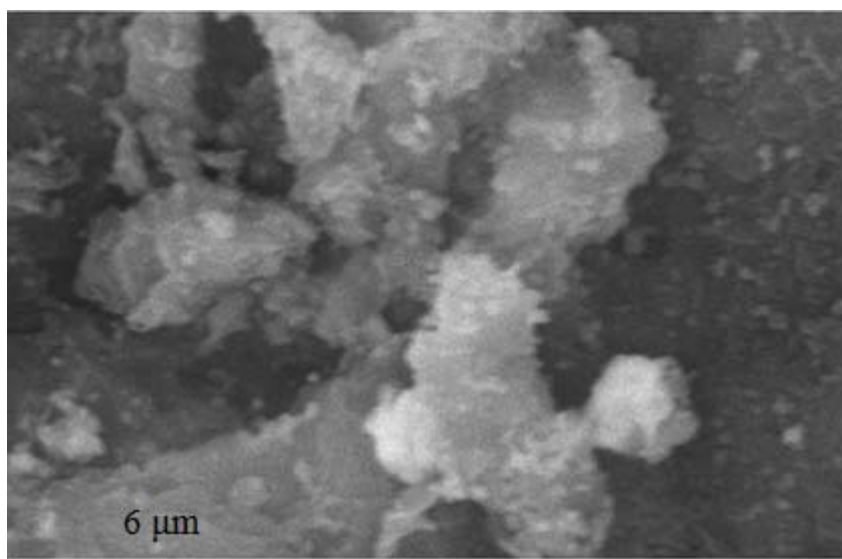


Figure 2-IR spectra of the catalyst 10% PMo<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1 and its components:  
 a) red curve- initial molybdenum HPA-PMo<sub>12</sub>-HPA (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> • 6H<sub>2</sub>O),  
 b) green curve- H-NZ-1, c) blue curve - 10% PMo<sub>12</sub>-HPA/H-NZ-1 catalyst

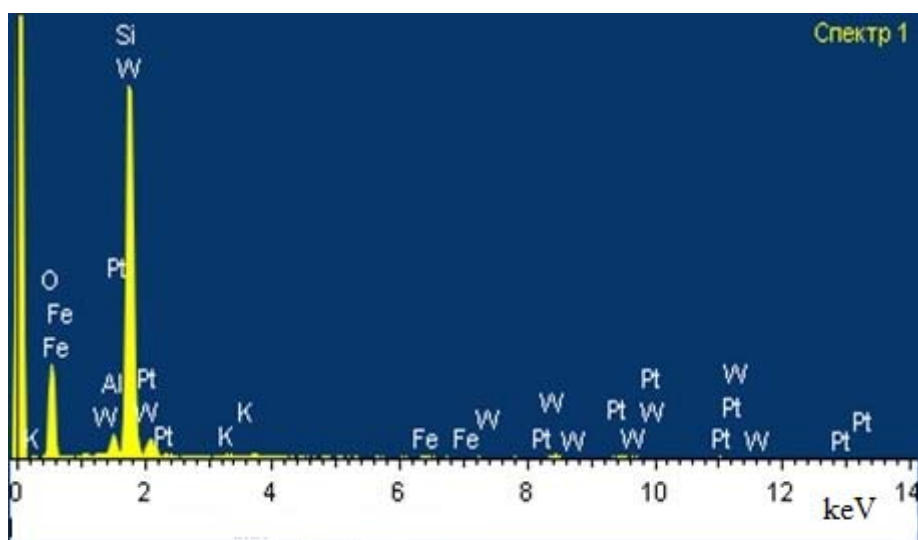
So, a shift of the band in the region of 1,060 cm<sup>-1</sup> to 1,097 cm<sup>-1</sup> and 1,108 cm<sup>-1</sup> is found. The absorption band of 780 cm<sup>-1</sup> disappears, and in the 800 cm<sup>-1</sup> area a new band appears, which is typical for

valence vibrations of the Si-O bond. This indicates the formation of a bond of HPA with a zeolite. If take into account the appearance of a shift in the band in the range of  $1,065$  to  $1,100\text{ cm}^{-1}$ , it can be concluded that Al-O-Si-bonds are broken in the zeolite structure and Si-O-Si bonds are formed, and aluminum goes into the ion exchange position. Dealumination of the clinoptilolite framework is also indicated by the appearance and growth of the intensity of the shoulder at  $1,210\text{ cm}^{-1}$  on the IR spectra of this sample, referring to the asymmetric valence vibrations of the Si-O end groups. In spite of it a complete destruction of the crystalline skeleton of the zeolite is not revealed and only its partial amorphization is observed.

The EM-image and the elemental composition of the scanned section of the catalyst  $\text{PW}_{12}\text{-HPA/H-NZ-1}$  (fig.3) show that the content of its basic elements predominates on the surface of the zeolite, at the same time, the intensities of the spectra of the components of the HPA (tungsten and phosphorus) are clearly manifested. Apparently, this is due to the high degrees of dispersion and distribution of  $\text{PW}_{12}\text{-HPA}$  particles over the surface of clinoptilolite.



a



b

Figure 3- Electron microscopic image(a) and elemental composition (b) of the scanned section of the catalyst  $\text{PW}_{12}\text{-HPA/H-NZ-1}$ , obtained by SEM

X-ray patterns of the samples also indicate a change in the structure of the natural zeolite when modifying its by HPA (fig.4). Thus, a decrease in the intensity of one of the main peaks and the disappearance of several peaks characteristic of the mineral clinoptilolite on X-ray patterns of 10%  $\text{PMo}_{12}$ -HPA/ H-NZ-1 and 10%  $\text{PW}_{12}$ -HPA / H-NZ-1 were clearly detected, which is apparently related to partial amorphization of the structure and a change in the cation composition of the zeolite surface.

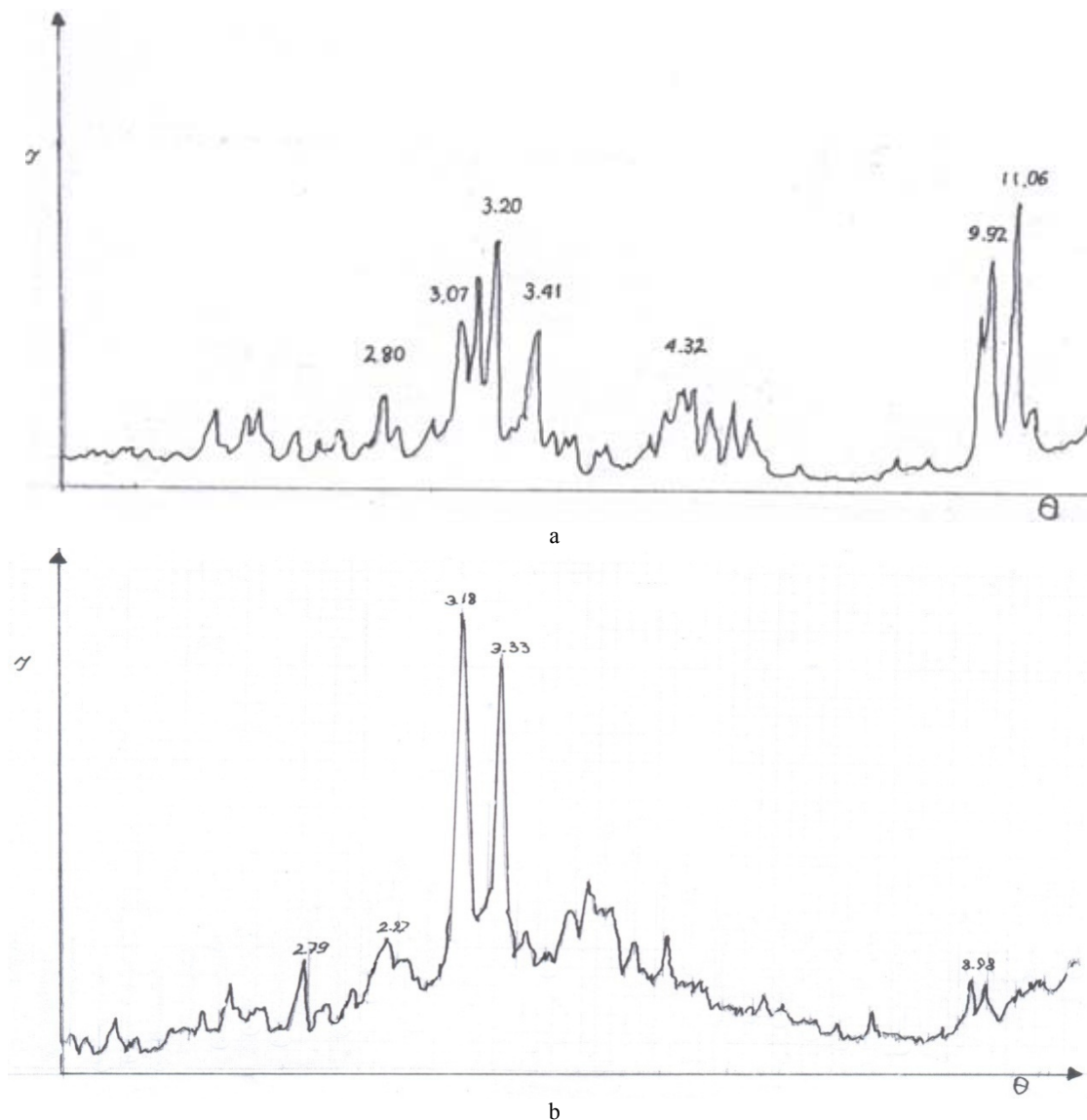


Figure 4 - The XRD pattern of the catalyst 10%  $\text{PMo}_{12}$ -HPA / H-NZ-1:  
 a) X-ray diffraction pattern of the initial HPA:  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 b) X-ray diffraction pattern of the catalyst 10%  $\text{PMo}_{12}$ -HPA / H-NZ-1

It was found in electron microscopic images of a thin layer of catalyst  $\text{PW}_{12}$ -HPA/H-NZ-1, obtained by TEM (translucent electronic microscopy), it is possible to see spots of different sizes with different shapes and contrasts. The microanalytical experiments on the EDAX-spectrometer showed that the above-mentioned spots have the similar compositions, identical to the  $\text{PW}_{12}$ -HPA (fig. 5).

It is considered<sup>11, 20, 24, 29</sup> that during the deposition and as a result of calcination of the catalyst,  $\text{PW}_{12}$ -HPA is converted to a highly dispersed state, in which  $\text{PW}_{12}$ -HPA particles exhibit special adsorption and catalytic properties. It is obvious that the emergence of nanostructures and the presence of a large number of strong acidic centers lead to an increase in the cracking activity of the catalyst of 10%  $\text{PW}_{12}$ -HPA/H-NZ during the cracking of paraffins.

A detailed study of the zeolite surface by the TEM-BP method has shown the formation of stable cluster structures 1-2 nm in a size, which are partially embedded in the zeolite volume (fig.5). These clusters are evenly distributed over the surface of the zeolite and are available for reacting substances.

In some places on the surface of clinoptilolite, the fine particles of the HPA are located in layers in the form of associates - they appear in the images as contra-sections, while the particle sizes clearly appear (0.78 - 1.32 nm) (fig. 6). Compositions of nanostructures according to the EDX-spectrometer are also identical with  $PW_{12}$ -HPA.

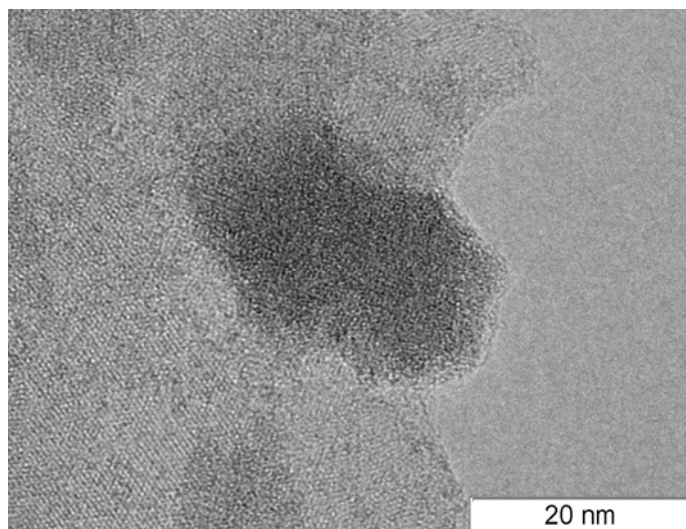


Figure 5 - Electron microscopic image of the catalyst  $PW_{12}$ -HPA / H-NZ-1, obtained by TEM BP.  
Degree of resolution 1cm = 20nm

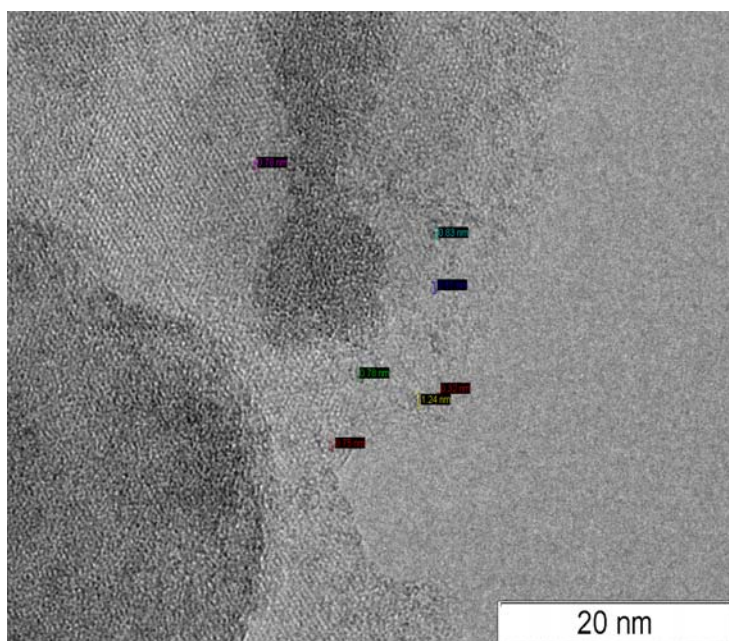


Figure 6- Electron microscopic image of the catalyst  $PW_{12}$ -HPA / H-NZ-1, obtained by the TEM-BP method.  
Degree of resolution 1cm = 20nm

### Conclusion

In the work catalysts for cracking on the basis of natural zeolite of the Shankanay field (Kazakhstan) modified by mineral acids, organic acids and HPA were synthesized. Investigations of the working surface of catalysts by physical and chemical methods of a research were carried out. By IR data during

decathionization and dealumination the natural zeolite retains its crystalline structure. It is possible to assume formation of a bond of HPA with a zeolite at modifying of the zeolite by HPA. Possibly because of the shift of the band in the region of 1,065 to 1,100  $\text{cm}^{-1}$  the Al-O-Si- bonds are broken in the zeolite structure and Si-O-Si- bonds are formed, and the aluminum goes into the ion exchange position. The complete destruction of the crystalline skeleton of the zeolite is not revealed, only partial amorphization is observed. X-ray patterns of the samples also indicate a change in the structure of the natural zeolite when its is modified by HPA. By EM data there are high degrees of dispersion and particle distribution of PW12-HPA on the surface of clinoptilolite.

#### REFERENCES

- [1] Sutrisno J., Fuchsa A., *ECS Transactions*, 28 (27), 2010, p.1-15. (In Eng).
- [2] Krylov O.V. Geterogenyy kataliz. Moskva: Akademkniga, 2004, p.679. (In Russ.).
- [3] Beltramini J.N., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2003, Vol.146, p.653-656. (In Eng).
- [4] Nomiya K., Murasaki H., Miwa M., *Polyhedron*, 1986, Vol.4, p.1031-1033. (In Eng).
- [5] Kozhevnikov I.V. Novoye v zhizni i tekhnike. Ser.khim.: sb.-Moskva: Znaniye, 1985, Vol.12, p.32. (In Russ.).
- [6] Prabhakar M., Muralimanohar R., Sendilvelan S., *European Journal of Scientific Research*, 2012, 73(4), 504-511. (In Eng).
- [7] Kulikov S.M., Timofeyeva M.N., Kozhevnikov I.V., *Izv. AN SSSR, ser. khim.*, 1989, Vol.4, p.763-768. (In Russ.).
- [8] Bykhovskii M. Ya., Shibanova M. D., Udalova O. V., Shashkin D. P., Korchak V. N., *Oil & Gas Technologies*, 2013, Vol.1, p.44-48. (In Eng).
- [9] Sassykova L., Gil'mundinov Sh., Nalibayeva A., Bogdanova, I. *Revue Roumaine de Chimie*, 2017, 2, 107-114. (In Eng).
- [10] Kozhevnikov I.V., *Usp. Khimii*, 1987, Vol.9, p.1417-1443. (In Russ.).
- [11] Kozhevnikov I.V., *Usp. Khimii*, 1982, Vol.11, p.1875-1896. (In Russ.).
- [12] Pope M. T. *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, 39, 181. (In Eng).
- [13] Khan M.I., Zudieta J., *Progr. Inorg. Chem.*, 1995, 43, 1. (In Eng).
- [14] Stranberg, R. *Acta Chem. Scand*, 1975, 29A(3), 359-364. (In Eng).
- [15] Dmitriyenko S.G., Goncharova L.V., Runov V.K., *Zhurn. fiz. Khimii*, 1997, Vol.12, p. 2227–2231. (In Russ.).
- [16] Matveyev K.I., Kozhevnikov I.V., *Kinetika i kataliz*, 1980, Vol.5, p.1189–1198. (In Russ.).
- [17] Dubovik D.B., Ivanov A.V., Tikhomirova T.I., *Zhurn. analit. Khimii*, 2003, Vol.9, p.902–921. (In Russ.).
- [18] Kozhevnikov I.V., *Chem. Rev.*, 1998, Vol.98, p.171–198. (In Eng).
- [19] Ono Y., *Ganday Gagaku, Chemistry Today*, 1981, Vol.124, p.10-17. (In Eng).
- [20] Ghosh A.K., Moffat J., *J. Catalysis*, 1986, Vol.2, p.238-245. (In Eng).
- [21] Kapustin G.I., Kustov L.I., Glonti G.O., *Kinetika i kataliz*, 1987, Vol.5, p.1129-1134. (In Russ.).
- [22] Kapustin G.I., Bruyeva T.R., Klyachko A.L., *Kinetika i kataliz*, 1990, Vol.4, p.1017-1020. (In Russ.).
- [23] Raj C. S., Arul S., Sendilvelan S., Saravanan C. G., *Energy Sources, Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2010, 32(17), 1603–1613. (In Eng).
- [24] Wang Y., Wang J., *Petrochem. Technol*, 2003, Vol.6, p.453-457. (In Eng).
- [25] Okuhara T., *Shokubai, Catalysts and Catalysis*, 2003, Vol.1, p.32-34. (In Eng).
- [26] Ren Y., Yue B., Gu M., He H., *Materials*, 2010, Vol.3, p.764–785. (In Eng).
- [27] Qi Wen-bin, Zhu Zi-Zhong, *Talanta*, 1986, 33(8), 694. (In Eng).
- [28] Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Tursynbek S., Sassykova L.R., Nazhipkyzy M., *Rasayan J. Chem.*, 2017, 10(2), 344 - 348. (In Eng).
- [29] Komaya T., Misono M. *Chemistry Letters*, 1983, 12(8), 1177-1180. (In Eng).
- [30] Noe-Spirlet M.R., Brown G.M., Busing W.R., Levy H.A., *Acta Cryst.*, 1975, 31A(3), 80. (In Eng).

ӨОЖ: 544.46; 544.47:544.344; 61.51.17; 665.63-404; 665.637.64

**Н.Қ. Жәкірова<sup>1\*</sup>, Л.Р. Сасықова<sup>1</sup>, Е.А. Әубәкіров<sup>1</sup>,  
Қ.А. Қадірбеков<sup>2</sup>, А.С. Жұмақанова<sup>3</sup>, С. Сендивелан<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>А.Б. Бектуров атындағы Химия ғылымдары институты Алматы қ., Қазақстан;

<sup>3</sup>Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>4</sup>Ғылыми-зерттеу институты, Университет, Chennai-600095, Тамил Наду, Үндістан

#### ГЕТЕРОПОЛИҚЫШҚЫЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ КРЕКИНГ КАТАЛИЗАТОРЫ

**Аннотация.** Гетерополиқышқылдар (ГПК) күшті брэнстедті қышқылдар болып табылады. ГПК 12 қатардағының катализ үшін маңызы өте зор. Жұмыстың мақсаты – Шанханай кен орыны табиғи цеолиті

негізінде крекинг катализаторының құрамын жасау. Катализаторды модифицирлеу минералды, органикалық қышқылдармен және ГПК жргізілді. Дайындалған катализатор физикалық-химиялық әдістермен зерттелді. ИК-спектроскопия нәтижелеріне сәйкес табиғи цеолит декатионирлеу мен деалюминирлеуден кейін өзінің кристалдық құрылымын өзгертпейді. Модифицирлеу кезінде ГПК мен цеолит арасында байланыс түзілетіні болжанды. Электронды микроскопия мәліметі бойынша  $PW_{12}$ -ГПК бөлшектері клиноптилолит бетінде жоғары дисперстілік дәрежесінде таралады. Цеолит бетін ПЭМ ВР әдісімен зерттегенде өлшемі 1-2 нм тұрақты кластерлі құрылымның түзілгенін көрсетті. Бұл кластерлер цеолит бетінде тепе-теңдікте таралған және әрекеттесуші заттарға қолайлы.

**Тірек сөздер:** катализдік крекинг, гетерополикқышқылдар, Шанханай кенорынының цеолиті, электронды микроскоп.

УДК 544.46; 544.47:544.344; 61.51.17; 665.63-404; 665.637.64

**Н.К.Жакирова<sup>1</sup>, Л.Р.Сасыкова<sup>1\*</sup>, Е.А.Аубакиров<sup>1</sup>,  
К.А.Кадирбеков<sup>2</sup>, А.С.Жумаканова<sup>3</sup>, С. Сендивелан<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»;

<sup>3</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»;

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт, Университет Ченнай-600095,  
Тамилнаду, Индия Алматы, Казахстан

#### **КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

**Аннотация.** Гетерополикислоты (ГПК) являются сильными бренстедовскими кислотами. ГПК 12 ряда имеют наибольшее значение для катализа. Цель работы – разработка состава катализаторов крекинга на основе природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан). Модифицирование катализаторов проводилось минеральными кислотами, органическими кислотами и ГПК. Катализаторы всесторонне исследованы комплексом физико-химических методов. По данным ИК-спектроскопии после декатионирования и деалюминирования природный цеолит не изменяет свою кристаллическую структуру. Предположительно, происходит образование связи ГПК с цеолитом при модифицировании цеолита ГПК. Данные электронной микроскопии говорят о высоких степенях дисперсности и распределения частиц  $PW_{12}$ -ГПК по поверхности клиноптилолита. Детальное изучение поверхности цеолита методом ПЭМ ВР показало образование устойчивых структур кластеров размером 1-2 нм, которые частично внедрены в объем цеолита. Эти кластеры равномерно распределены по поверхности цеолита и доступны для реагирующих веществ.

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, гетерополикислоты, цеолит Шанканайского месторождения, электронная микроскопия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 24 – 30

UDC 577.112.38

UDC 543.635.35

<sup>1</sup>Zh.A. Abilova, <sup>1</sup>A.M. Baiseitova, <sup>1</sup>J. Jenis\*

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
E-mail: janarjenis@mail.ru

## INVESTIGATION OF CHEMICAL CONSTITUENTS OF *BERGENIA CRASSIFOLIA*

**Abstract.** The roots of *Bergenia crassifolia* collected in Kazakhstan, were investigated for chemical constituent. The quantitative and qualitative analysis of the medicinal plant have been made. Biological active constituents such as organic acid (1.49 %), flavonoids (0.14%), and polysaccharides (1.74 %) together with moisture content (8.6%), total ash (8.4%), and extractives content (34.8%) of plant *B. crassifolia* were determined. In The Institute of Combustion Problems using the method of multi-element atomic emission spectral analysis in the ash of the plant was identified 7 macro-micro elements, in which the main contents were calcium (2054.10 mg/ml) and potassium (1050 mg/ml). In addition, twenty amino and eight fatty acids were analyzed from *B. crassifolia* extract. The results showed that the major contents of amino acids were glutamate (2705 mg/100g), aspartate (1216 mg/100g) and alanine (958 mg/100g), as well as fatty acids were linoleic (56.8%) and oleic acids (28.4%), respectively.

**Key words:** *Bergenia crassifolia*, bioactive constituents, macro-micro elements, amino-, fatty acids, GC-MS.

### Introduction

*Bergenia* is flowering plant of the family Saxifragaceae which named in commonly as elephant-eared saxifrage, or elephant's ears. This genus contain of 10 species, which is widespread in area of Siberia regions (including Altai) and central Asia, from vastness's of Afghanistan to north-west in China and the Himalayan mountains [1]. In territory of Kazakhstan can be found two species *Bergenia crassifolia* and *Bergenia ugamica*, where second is listed in the Red Book of Republic of Kazakhstan [2]. *Bergenia crassifolia* (L.) is commonly known as badan, Siberian tea, Mongolian tea, leather bergenia. In Altai, *B. crassifolia* is popular as a subtea and called as "Chigir Tea". Brew the overwintered leaves that have undergone natural fermentation, taking dark colored drink with taste remotely like black tea, and has a number of beneficial properties and a tonic effect [3]. *B. crassifolia* has been used for treatments of bronchitis, gastroenteritis, diarrhea, hemostasia, and metrorrhagia in Kazakh Medicine [4]. The phytochemical constituents including bergenin, tannins, flavonoids, phenols, polysaccharide, amino acids and coumarins with some pharmacological actions such as antioxidant, antimicrobial, antiviral, anti-inflammatory, diuretic, immunostimulating, and lipase inhibiting activities have also been reported [5-10].

Proteins are large, complex molecules that are critical for the normal functioning of the human body. They are essential for the structure, function, and regulation of the body's tissues and organs. Proteins are made up of hundreds of smaller units called amino acids that are attached to one another by peptide bonds, forming a long chain. First point of investigation was on amino acids, which is organic (carboxylic) acids, the molecules of them contain one or more amino groups (NH<sub>2</sub>-groups), the basic structural elements of protein molecules. In recent years, individual amino acids, their salts and mixtures have been increasingly used as highly effective, low-toxic drugs for children and adults. Drugs containing amino acids are used for a variety of diseases. So, glutamic acid is used to treat diseases of the central nervous system, methionine and histidine - the treatment and prevention of liver diseases, cysteine - eye diseases [11].



It is known that fatty acids - components of lipids exist in plants, animals, and microorganisms. Lipids are necessary for our body, because without them, metabolism cannot be carried out normally, and toxins and toxins accumulate in cells and tissues, as purification processes are slowed down. Many of fatty acids cannot be synthesized in human organism. Those fatty acids are required, however, for cellular processes and the production of other necessary omega-3 and omega-6 fatty acids. In addition fatty acids have a wide range of commercial applications, for example, they are used not only in the production of numerous food products but also in soaps, detergents, and cosmetics. Soaps are the sodium and potassium salts of fatty acids [12].

In the present study, the quantitative and qualitative analysis of bioactive constituents such as moisture, total ash, and extractives contents of *B. crassifolia* have been carried out, as well as amino-fatty acid contents were determined. In all this study, the quantitative and qualitative analysis of bioactive constituents and fatty acid contents of *B. crassifolia* which growing in Altay region of Kazakhstan were reported for the first time.

### Materials and Methods

The root of plant material *Bergenia Crassifolia* was collected at Altay region Kazakhstan in July, 2015. The botanical identification was made by pharmacist Bahargul Konirhan, Institute of Medicine Inspection Department of Altay City, Xinjiang, China. The air dried roots of *B. crassifolia* were cut into small pieces and stored at room temperature.

The quantitative and qualitative analysis of biologically active constituents of the plant were made according to methods reported in the State Pharmacopeia XI edition techniques.

In the “Center of Physico-Chemical methods of research and analysis”, Republican State Enterprise Kazakh National Al-Farabi University, MON RK using the method of multi-element atomic emission spectral analysis in the ash of *B. crassifolia* was analyzed elemental constituents. To determine the mineral composition of ashes was used Shimadzu 6200 series spectrometer.

To determine the amino acid composition was made anew [13] of the raw material used GC/MS device. GC-MS analysis: the aerial part of *B. crassifolia* were analyzed by Gas Chromatograph coupled to Mass Spectrometer using polar mixture of 0.31% carbowax 20 m, 0.28% silar 5CP and 0.06% lexan in chromosorb WA-W-120-140 mesh., column (400 x 3mm). The column temperature was programmed from 110°C (held for 20min), at 6°C/min from 110°C to 180°C, at 32°C /min from 185°C to 290°C. when it reaches to 250°C, it should stay constant till finishing of exit of all amino acids.

### Results and discussion

The quantitative and qualitative analysis of biologically active constituents together with moisture content, total ash, extractives contents were determined from roots of *B. crassifolia*. The results shown in Table-1.

The ash of plant raw materials is the balance of inorganic substances obtained after burning the raw material and then calcining the residue to a constant mass. The ash of plants consists of a mixture of various inorganic substances characteristic of the plant, and mineral impurities that can get into the raw material during collection and drying. The moisture of plant materials is the loss in the mass due to hygroscopic moisture and volatile substances detecting when plant material is dried till constant weight. The moisture content in medicinal plant raw materials serves as one of the numerical indicators characterizing its quality. Medicinal plant raw materials should not contain moisture above the permissible standards, because with high humidity, during storage conditions are created that contribute to a decrease in its quality. For most types of medicinal plant raw materials, the permissible moisture limit is usually 12-15%.

Table 1 - Quantitative and qualitative analysis of *Bergenia Crassifolia*

| Content, %       |     |             |               |            |                  |
|------------------|-----|-------------|---------------|------------|------------------|
| Moisture content | Ash | Extractives | Organic acids | Flavonoids | Polysac-charides |
| 8.6              | 8.4 | 34.8        | 1.49          | 0.14       | 1.74             |

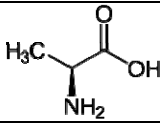
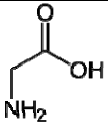
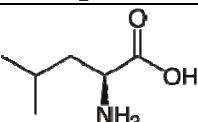
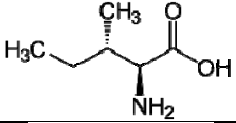
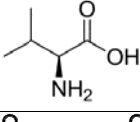
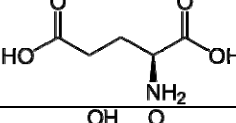
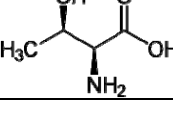
In The Institute of Combustion Problems using the method of multi-element atomic emission spectral analysis in the ash of *B. crassifolia* were determined seven macro- and microelements, showed in Table-2 and major of them are Calcium (2054.10 mg/ml) and Potassium (1050.10mg/ml). One of the main factors of nutrition, affecting health, working capacity and active longevity, are micronutrients - macro- and microelements. The body does not produce microcircuits and should receive them in ready form, for example, with food. The ability to store these substances in the body is absent. Calcium is participating on formation of bone tissue, the formation of teeth, the process of blood coagulation, neuromuscular conduction. Potassium is the most important component of intracellular fluid, controlling acid-base balance, muscular activity, and synthesis of proteins and glycogen [14].

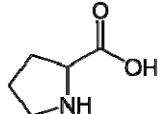
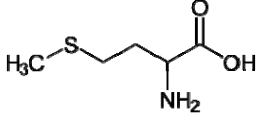
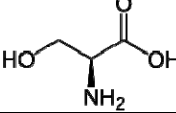
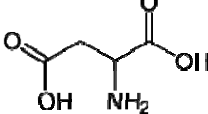
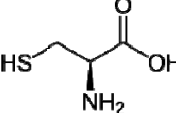
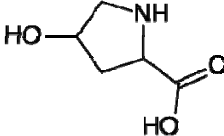
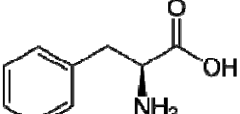
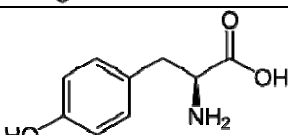
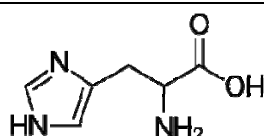
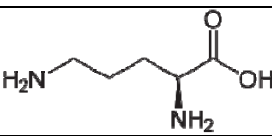
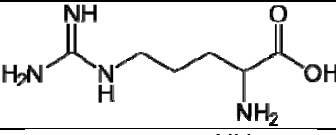
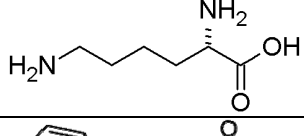
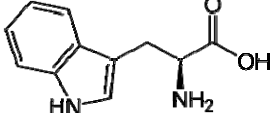
Table 2 - Composition of macro-micro elements in ash of *Bergenia crassifolia*

| Element | K        | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Zn     | Cu     |
|---------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| µg/ml   | 794.5750 | 107.73 | 440.63 | 1.3556 | 4.5005 | 1.6911 | 0.6098 |

Determination of fatty acid composition of raw material, and dried plant *B. crassifolia* extracted with a chloroform-methanol mixture (2: 1) for 5 minutes, the extract is filtered through a paper filter and concentrated to dryness. Then, to taked extract add 10 ml of methanol and 2-3 drops of acetyl chloride and further methylation at 60-70° C in a special system for 30 minutes. The methanol is removed by rotary evaporation and the samples are extracted with 5 ml of hexane and analyzed using a gas chromatograph "CARLO-ERBA-420" allocated the Kazakh Academy of Nutrition for 1 hour. As a result, chromatograms of methyl esters of fatty acids were obtained. By comparison with reliable samples by the time of exit from the column, eight fatty acids were identified.

Table 3 - Amino acids contents of *B. crassifolia*

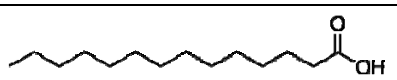
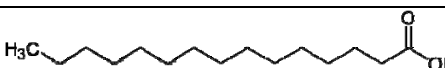
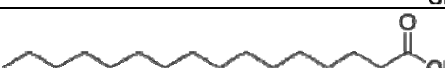
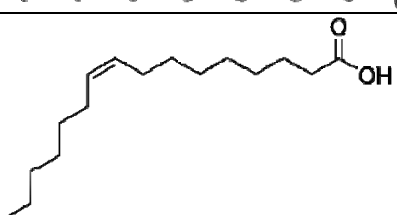
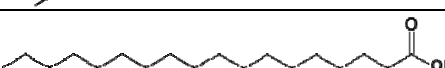
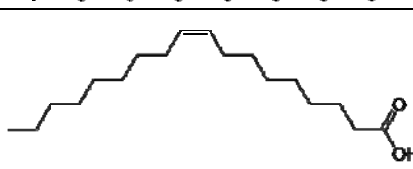
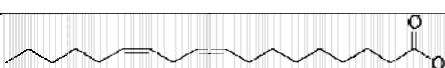

| № | Amino acids | Molecular formula                              | Structure  | MW  | Amount in plant, mg/100g |
|---|-------------|--|--|-----|--------------------------|
| 1 | Alanine     | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>  |   | 89  | 958                      |
| 2 | Glycine     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>  |   | 75  | 405                      |
| 3 | Leucine     | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> |  | 131 | 462                      |
| 4 | Isoleucine  | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> |  | 131 | 344                      |
| 5 | Valine      | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> |   | 117 | 220                      |
| 6 | Glutamate   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>  |  | 147 | 2705                     |
| 7 | Threonine   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>  |   | 119 | 232                      |

|    |               |                      |  |     |      |
|----|---------------|----------------------|--|-----|------|
| 8  | Proline       | $C_5H_9NO_2$         |     | 115 | 806  |
| 9  | Methionine    | $C_5H_{11}NO_2S$     |    | 149 | 125  |
| 10 | Serine        | $C_3H_7NO_3$         |     | 105 | 502  |
| 11 | Aspartate     | $C_4H_7NO_4$         |    | 133 | 1216 |
| 12 | Cysteine      | $C_3H_7NO_2S$        |     | 121 | 46   |
| 13 | Oxyproline    | $C_5H_9NO_3$         |    | 131 | 3    |
| 14 | Phenylalanine | $C_9H_{11}NO_2$      |   | 165 | 382  |
| 15 | Tyrosine      | $C_9H_{11}NO_3$      |  | 181 | 394  |
| 16 | Histidine     | $C_6H_9N_3O_2$       |  | 155 | 248  |
| 17 | Ornithine     | $C_5H_{12}N_2O_2$    |  | 132 | 3    |
| 18 | Arginine      | $C_6H_{14}N_4O_2$    |  | 174 | 365  |
| 19 | Lysine        | $C_6H_{14}N_2O_2$    |  | 146 | 260  |
| 20 | Tryptophan    | $C_{11}H_{12}N_2O_2$ |  | 204 | 92   |

Quantitative composition of fatty acids in *B. crassifolia* mostly contained in linoleic acid (56.8%) and Oleic acid (28.4%). Linoleic acid has received much attention in recent years because of its interesting

biological benefits. The main health effects described for linoleic acid include reduction of carcinogenesis, atherosclerosis, inflammation, obesity, diabetes, as well as growth promoting and bone formation-promoting properties [15]. Oleic acid can inhibit the progression of diseases affecting the brain and adrenal glands, as well as improve memory and reduce blood pressure, but there is evidence that the substance can provoke cancer, in particular breast cancer [16].

Table 4 - Fatty acids contents of *Bergenia crassifolia*

| № | Fatty acids                          | Molecular formula                              | Structure  | MW  | Amount in plant, % |
|---|--------------------------------------|--|--|-----|--------------------|
| 1 | Meristic acid C <sub>14:0</sub>      | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> |    | 228 | 1.2                |
| 2 | Pentadecanoic acid C <sub>15:0</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |    | 242 | 0.4                |
| 3 | Palmitic acid C <sub>16:0</sub>      | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |    | 256 | 7.2                |
| 4 | Palmitoleic acid C <sub>16:1</sub>   | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |    | 254 | 1.5                |
| 5 | Stearin acid C <sub>18:0</sub>       | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> |   | 284 | 3.4                |
| 6 | Oleic acid C <sub>18:1</sub>         | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> |  | 282 | 28.4               |
| 7 | Linoleic acid C <sub>18:2</sub>      | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |  | 280 | 56.8               |
| 8 | Linolenic acid C <sub>18:3</sub>     | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |  | 278 | 1.1                |

In the composition of amino acids mainly were glutamate (2705 mg/100g), aspartate (1216 mg/100g) and alanine (958 mg/100g). Glutamate is replaceable amino acid, which plays the role of a neurotransmitter with high metabolic activity in the brain, stimulates redox processes in the brain, the exchange of proteins. Normalizes the metabolism, changing the functional state of the nervous and endocrine systems [17]. Aspartic acid increases immunity, metabolism, deactivates ammonia, participates in the formation of ribonucleic acids, promotes the removal of chemicals, including drugs, restores working capacity. Studies conducted by scientists have proved the effectiveness of taking asparaginic acid preparations for increasing testosterone levels. Aspartic acid is taken as an additive by bodybuilding athletes to improve strength, increase libido and testosterone in the blood [18]. Alanine plays a significant role in metabolic processes, as well as to regulate the level of sugar in the bloodstream. This amino acid protects against the development of cancer of the pancreas and prostate gland, it is an important part of sports nutrition, increases physical endurance and allows to build muscle mass [19].

### Conclusion

Quantitative and qualitative analysis of bioactive constituents and the moisture, total ash, and extractives contents of roots *B. crassifolia* were determined. Besides, macro-micro elements in the ash of the medicinal plant were investigated, and total seven macro-micro elements were identified by the method of multi-element atomic emission spectral analysis. Meanwhile, twenty amino and eight fatty acids were

determined from *B. crassifolia*. The results showed that the major contents of amino acids were glutamate (2705 mg/100g), aspartate (1216 mg/100g) and alanine (958 mg/100g, and fatty acids were linoleic (56.8%) and oleic acid acids (28.4%), respectively.

The main health effects described for *B. crassifolia* constituents include reduction of carcinogenesis, atherosclerosis, inflammation, obesity, diabetes, as well as growth promoting and bone formation-promoting properties, allows to build muscle mass, normalizing the metabolism, changing the functional state of the nervous and endocrine systems regulate the level of sugar in the bloodstream. The research work on investigation of chemical constituents of the medicinal plant to be continuing.

#### REFERENCES

- [1] Borisova AG (1956), Badan (*Bergenia Moench*) its systematic and economic importance, Studies of botanical institution named by A. Komarow [Issledovanija botanicheskogo instituta imeni A. Komarova]USSR Academy of Sciences,5: 297-339. (In Russian)
- [2] Nysanbaev A (1998) «Kazakhstan» National Encyclopedia, I: 328. Kazakh Encyclopediareduction, Almaty. ISBN 5-89800-123-9
- [3] Shikov AN, Pozharitskaya ON, Makarova MN, Makarov VG, Wagner H. (2014) *Bergenia crassifolia* (L.) Fritsch – Pharmacology and phytochemistry, *Phytomedicine*, 21: 1534-1542. DOI: 10.1016/j.phymed.2014.06.009
- [4] Xu X, Konirhan B, Zakaria An B, Jin XG, Yili A, Jenis J, et al. (2009) *The Kazakh Herbal Medicine*, Ethnic publishing house, Beijing, 357.
- [5] Jenis J, Hirasawa Y, Wong ChP, Kaneda T, Burasheva GSh, Abilov ZhA, and Morita H. (2012) New galloylbergenin from *Bergenia crassifolia* with anti-lipid droplet accumulation activity, *Heterocycles*, 86(2): 1591-1595.
- [6] Bohm BA, Donevan LS, and Bhat UG. (1986) *Biochem. Syst. Ecol.*, 14, 75. DOI: 10.1016/0305-1978(86)90088-8
- [7] Popov SV, Popova GY, Nikolaeva SY, Golovchenko VV, and Ovodova RG. (2005) Immunostimulating activity of pectic polysaccharide from *Bergenia crassifolia* (L.) Fritsch. *Phytother. Res.*, 19: 1052. DOI: 10.1002/ptr.1789
- [8] Pozharitskaya ON, Ivanova SA, Shikov AN, Makarov VG, and Galambosi B. (2007) Separation and evaluation of free radical-scavenging activity of phenol components of green, brown, and black leaves of *Bergenia crassifolia* by using HPTLC-DPPH\* method. *J. Sep. Sci.*, 30: 2447. DOI: 10.1002/jssc.200700178
- [9] Pop C, Vlase L, and Tamas M. (2009) Determination of arbutin in the leaves of *Bergenia crassifolia* (L.) Fritsch. *Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj.*, 37: 129. DOI: 10.15835/nbha3713108
- [10] Ivanov SA, Nomura K, Malfanov IL, Sklyar IV, and Ptitsyn LR (2011) Isolation of a novel catechin from *Bergenia* rhizomes that has pronounced lipase-inhibiting and antioxidative properties. *Fitoterapia*, 82: 212. DOI:10.1016/j.fitote.2010.09.013
- [11] Geck RC, Toker A. (2016) Amino acid metabolism in breast cancer, *Advances in Biological Regulation*, 26: 11-17. DOI:10.1016/j.jbior.2016.01.001
- [12] Dorni C, Sharma P, Saikia G, Longvah T. (2018) Fatty acid profile of edible oils and fats consumed in India, *Food Chemistry*, 238: 9-15. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.05.072
- [13] Tulembetova AK, Jenis J. (2013) Amino acid composition of badan (*Bergenia crassifolia*), *News of Scientific-Technical Society «KACAK»*, 2: 47-49.
- [14] Szymczycha-Madeja A, Welna M, Pohl P. (2012) Elemental analysis of teas and their infusions by spectrometric methods, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 5: 165-181. DOI: 10.1016/j.trac.2011.12.005.
- [15] Yang B, Chen H, Stanton C, Ross RP, Zhang H, Chen YQ, Chen W. (2015) Review of the roles of conjugated linoleic acid in health and disease, *Journal of Functional Foods*, 15: 314-325. DOI: 10.1016/j.jff.2015.03.050
- [16] Bowen KJ, Kris-Etherton PM, Shearera GS, Westa ShG, Reddivaric L, Jones PJ. (2017) Oleic acid-derived oleoylethanolamide: A nutritional science perspective, *Progress in Lipid Research*, 67: 1-15. DOI: 10.1016/j.plipres.2017.04.001
- [17] Maechler P. (2017) Glutamate pathways of the beta-cell and the control of insulin secretion, *Diabetes Research and Clinical Practice*, 131:149-153. DOI: 10.1016/j.diabres.2017.07.009
- [18] Katane M, Kanazawa R, Kobayashi R, Oishi M, Nakayama K, Saitoh Y, Miyamoto T, Sekine M, Homma H. (2017) Structure–function relationships in human D-aspartate oxidase: characterisation of variants corresponding to known single nucleotide polymorphisms, *BBA - Proteins and Proteomics*, 1865: 1129-1140. DOI:10.1016/j.bbapap.2017.06.010
- [19] Liu L, Chen Y, Yang L. (2014) Inhibition study of alanine aminotransferase enzyme using sequential online capillary electrophoresis analysis, *Analytical Biochemistry*, 467: 28-30. DOI: 10.1016/j.ab.2014.08.035

<sup>1</sup>Ж.А. Абилова, <sup>1</sup>А.М. Байсеитова, <sup>1</sup>Ж. Жәніс \*

<sup>1</sup>әл-Фарабиатындағы ҚазҰУ, Химия және химиялық технология факультеті,  
Алматы қ., Қазақстан

### **BERGENIA CRASSIFOLIA ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ**

**Аннотация.** Қазақстанда жиналған *Bergenia crassifolia* тамырының химиялық құрамы зерттелді. Дәрілік өсімдіктің сандық және сапалық талдауы жүргізілді. Өсімдіктің ылғалдылығы (8.6%), жалпы күлділігі (8.4%) және экстрактивтілігі (34.8%), сонымен бірге органикалық қышқыл (1.49%), флавоноидтар (0.14%) және полисахаридтер (1.74%) сияқты биологиялық активті компоненттер құрамы анықталды. Жану проблемалары институтында, атомдық эмиссия спектральды талдау әдісін қолдана отырып, өсімдіктің күліндегі 7 микро және макро элементтері анықталды және оның негізгі құрамы кальций (2054.10 мг / мл) және калий (1050 мг / л) элементтерінен тұратыны анықталды. Бұдан басқа, *B. crassifolia*-ден жиырма амин және сегіз майлы қышқыл анықталды. Алынған нәтижелер бойынша амин қышқылдардың негізгі құрамы глутамат (2705 мг / 100 г), аспарат (1216 мг / 100 г) және аланин (958 мг / 100 г) және май құрамында линол (56.8%) және олеин қышқылдары (28.4%).

**Тірек сөздер:** *Bergenia crassifolia*, биоактивті құрамдастар, макро-микроэлементтер, амина-майлықышқылдар, GC-MS.

<sup>1</sup>Ж.А. Абилова, <sup>1</sup>А.М. Байсеитова, <sup>1</sup>Ж. Жәніс \*

<sup>1</sup>Факультет химии и химической технологии, Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА BERGENIACRASSIFOLIA**

**Аннотация.** Был исследован химический состав корней *Bergeniocrassifolia*, собранного в Казахстане. Сделан количественный и качественный анализ лекарственного растения. Определены биологически активные компоненты, такие как органические кислоты (1.49%), флавоноиды (0.14%) и полисахариды (1.74%), а также содержание влаги (8.6%), общая зольность (8.4%) и экстрагенты (34.8%) растения *B. crassifolia*. В Институте проблем сжигания с использованием метода многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа в золе растения было найдено 7 макро-микроэлементов, основными веществами из которых были кальций (2054.10 мг / мл) и калий (1050 мг / мл). Кроме того, из корней *B. crassifolia* были идентифицированы двадцать аминокислот и восемь жирных кислот. Результаты показали, что основным содержанием аминокислот являются глутамат (2705 мг / 100 г), аспарат (1216 мг / 100 г) и аланин (958 мг / 100 г), а среди жирных кислот - линолевые (56.8%) и олеиновые кислоты (28.4%) соответственно.

**Ключевые слова:** *Bergeniocrassifolia*, биоактивные компоненты, макро-микроэлементы, амина-, жирные кислоты, GC-MS.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 31 – 38

UDC 541.135

**G.K. Bishimbayeva<sup>1</sup>, B.A. Trofimov<sup>2</sup>, G.F. Prozorova<sup>2</sup>, D.S. Zhumabayeva<sup>1</sup>,  
A.G. Malkina<sup>2</sup>, S.A. Korzhova<sup>2</sup>, A.M. Nalibayeva<sup>1</sup>, U.O. Kydyrbayeva<sup>1</sup>**<sup>1</sup>D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;<sup>2</sup>A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

E-mail: g.bishimbayeva@ifce.kz

**ORIGINAL TECHNOLOGY OF SYNTHESIS POLYMER SULFUR  
COMPOSITES ON THE BASE OF BY-PRODUCT SULFUR  
OF THE PETROLEUM DESULFURIZATION**

**Abstract.** Technological methods for obtaining of polymer sulfur composites by redox copolymerization on the basis of by-product sulfur with electrically conductive copolymers (pyrrole, aniline) have been developed. The conditions for carrying out the reaction are established, which allow varying the sulfur content of the obtained materials. The electrochemical activity and efficiency of the use of sulfurous polymeric compositions of aniline and pyrrole as active electrode materials of lithium-sulfur batteries have been studied. It was established by physical-chemical methods that the obtained high-sulfur polymers possess electroconductive properties, oxidation-reduction activity and are promising for the development of active cathode materials of modern rechargeable lithium current sources.

The developed technology of sol-gel synthesis of copolymers of aniline and pyrrole based on nanoscale sulfur by the method of redox copolymerization to produce electrically conductive high-sulfur polymers can be recommended for use in the creation of domestic production of cathode materials for lithium-sulfur batteries.

**Key words:** polymer sulfur composites, polypyrrole, polyaniline, cathode materials, lithium-sulfur batteries.

**Introduction.** The annual growth in hydrocarbon production in Kazakhstan and the environmental requirements for the quality of petroleum products resulted in the accumulation of more than 10 million tons of sulfur at the sulfur storage site as it is a large-scale by-product of oil and gas processing. In this regard, there is an excess of world production of sulfur - the product of desulfurization of hydrocarbon raw materials over consumption. The inevitable consequence of this is the technogenic impact on the objects of the environment. The actual task is the development of modern utilization ways into new polymeric sulfur composites, possessing a number of valuable properties, which will increase the world demand for elemental sulfur.

In recent decades, special development has been given to a new direction in polymer sulfur technology: the development of electroconductive, electrochemically active polymeric sulfur composites for their use in modern lithium-sulfur batteries. Prospectivity of lithium-sulfur batteries is due to high values of their theoretical specific energy (2500 Wh / kg), low cost and environmental safety. In terms of their energy intensity, they outperform other chemical sources of current 2.5-5 times. Using rechargeable lithium cells allows to solve a purely economic problem, because their use is much cheaper than the use of relatively expensive elements of a one-time action. In this regard, particular interest is due to the peculiarities of the properties of polymeric sulfur [3-10]. Lithium-sulfur batteries were first shown to the world public by Sion Power in 2004. Even then, such batteries were much more efficient than current lithium-ion batteries. The main distinguishing features of these drives can be called a less expensive production, as well as more than double the capacity in comparison with analogues. This type of battery is called Li/S.

Despite intensive research in this field, up to the present there was practically no information on synthesis and properties high-sulfur polycondensed heterocyclic systems with oxidation-reduction

functions (S-S, S-H and C = S), which have redox activity and are promising as active cathode materials of rechargeable lithium current sources. In connection with this, the synthesis and study of new high-sulfur materials that combine in the molecule condensed aromatic heterocyclic fragments and redox-active functions are relevant.

There are various methods for obtaining polymeric sulfur [3-13], including the direct sulphuration of industrial polymers [4,7], the reverse vulcanization method [14]. Polymer sulfur with improved electrically conductive and redox activity properties for use as cathode materials of lithium-sulfur batteries is formed by using the initial nanostructured colloidal sulfur [15].

Conducting polymers such as polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), are very interesting materials for using in Li/S batteries. Polymer modification of the carbon surface facilitates a more complete reaction by providing a chemical gradient that retards diffusion of the polysulfides into the electrolyte. Reversible capacities up to 1320 mAh/g are attained with no shuttle phenomenon on the first cycle, indicating the shuttle mechanism is fully suppressed. This polymer modified composite clearly exhibits better morphological control than the unmodified composite during cycling [16]. Therefore, the development of new methods for the preparation of the sulfur-polypyrrole and sulfur-polyaniline composite by the method of redox copolymerization of elemental sulfur with aniline / pyrrole is actual.

**Materials and methods.** Used reagents: Petroleum-based sulfur was supported by TengizChevrOil LLP - S<sub>TCO</sub> (sulfur granulated), T<sub>melt</sub> 122 °C, as well as the block sulfur of the Shymkent Petroleum Refinery (**PetroKazakhstan Oil Products** LLP) S<sub>SPR</sub>, T<sub>melt</sub> 113 °C. Other chemical ingredients, namely, aniline were purchased from Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 99.5 (registration number is Beilstein 605631, density is 1,022 g / ml at 25 °C); pyrrole from Sigma - Aldrich GmbH, 98% (registration number is Beilstein 1159, density 0.967 g / ml at 25 °C); Iron trilog six water (FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O) - chemically pure, GOST (TU) 4147-74; Sodium sulfurous nine (Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O) - chemically pure for analysis, GOST (TU) 2053-77.

*Method of redox copolymerization of sulfur with aniline or pyrrole.* Colloidal cross-linked copolymers were synthesized by redox copolymerization of sulfur with monomer (aniline or pyrrole). The sulfur was introduced into the reaction mixture in a colloidal form. Colloidal activated sulfur was prepared by *in situ* from sodium polysulphides Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (x = 4.0-4.5). Sodium polysulphide was synthesized from sodium sulfide Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O (8.3 g, 34.7 mmol), preheated to 80-90 °C, to which 4.2 g (130 mmol) of powdered sulfur S<sub>TCO</sub> or S<sub>SPR</sub> (for 30-40 minutes) was added in portions. The reaction mixture was stirred at 80-90 °C for 40 minutes, then diluted with 6.7 ml of hot water (80-90 °C), left over night at room temperature and then filtered from unreacted sulfur. The resulting sodium polysulfide Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> was used subsequently for the synthesis of new high-sulfur copolymers based on aniline/or pyrrole and sulfur. The synthesis was carried out in the presence of the oxidation system H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / FeCl<sub>3</sub> / HCl, which is 7 ml of a 33% solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.2 g of FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O and 50 ml of 2 N HCl solution. In the second stage, a mixture of a water-alcohol solution of sodium polysulphide and monomer was prepared. This mixture was added with vigorous stirring to a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / FeCl<sub>3</sub> / HCl oxidation system containing 1-5 wt % gelatin, and stirring was continued for 3 hours. As a result, the high sulfur copolymers on the base of aniline or pyrrole were obtained in the form of powders of dark brown color.

**Results and discussion.** Polyaniline is among the most studied conductive polymers, mainly due to the combination of high conductivity, various different oxidations and protonation states each one exhibiting different color and electronic properties, light weight, easy preparation and low cost. Its ability to form ultra-small nanostructures, including nanowires, nanoneedles and nanofibers has been proven particularly useful in the application of the polymer in sensors applications since their extremely high specific area enables the fast detection of small molecules that can cause immediate changes in the oxidation states and as it is expected to the conductivity values and the optical absorption spectrum, the latter can exhibit from one to three absorbance bands depending on the polymer form [8-11].

Colloidal activated sulfur was prepared by *in situ* from sodium polysulphides in the first stage. Synthesis of new sulfur and aniline copolymers was carried out in the presence of oxidation systems: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / FeCl<sub>3</sub> / HCl, and K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) / HCl. In the second stage, the above oxidation system was prepared. The effect of surfactant and gelatin on the reaction process and the yield of the desired product were investigated. Gelatin (or surfactant, 0.25 g in 5 ml H<sub>2</sub>O) was placed in the flask and stirred vigorously for 15 minutes, a solution of HCl (or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was added to the emulsion and stirring was



continued for 0.4-2 hours. Next,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and the emulsion was stirred for 15 minutes before the formation of the oxidation system  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{FeCl}_3 / \text{HCl}$  as a white foam. The product was filtered off, washed with water to  $\text{pH} \sim 6$  and a negative reaction to chlorine ions, dried in vacuo at  $40^\circ\text{C}$  to constant weight (Table 1).

Table 1 - Conditions for the synthesis and yield of polymers based on aniline and elemental sulfur

| Copolymer cipher | Reaction conditions  |                               |         | Yield, % |
|------------------|--|-------------------------------|---------|----------|
|                  | Composition of the reaction mixture  | Temperature, $^\circ\text{C}$ | Time, h |          |
| SPAN-1           | polysulphide, aniline, HCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , surfactants | 25-42 (self-heating)          | 4.0     | 61.2     |
| SPAN-2           | polysulphide, aniline, HCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , gelatin     | 25-45 (self-heating)          | 2.5     | 54.6     |

As a result of redox copolymerization of aniline with sulfur, sulfur-aniline polymers are synthesized in the form of powders from light brown to black. The composition of the obtained copolymers was determined by the methods of elemental analysis (Table 2).

Table 2 - Element composition and melting temperature of polymers based on aniline and elemental sulfur

| Sample cipher | Elemental analysis |     |     |      |     | $T_{\text{melt}}$ , $^\circ\text{C}$ |
|---------------|--------------------|-----|-----|------|-----|--------------------------------------|
|               | C                  | H   | N   | S    | Cl  |                                      |
| SPAN-1        | 9.7                | 0.4 | 1.3 | 80.4 | -   | 190-240                              |
| SPAN-2        | 8.5                | 0.4 | 1.4 | 89.2 | 0.8 | 165-260                              |

Depending on the reaction conditions, the nature of the oxidation system, the addition of gelatin or surfactant to the reaction mixture, sulfur-aniline polymers with a high sulfur content were obtained: from 80.4 to 89.4 %.

The main synthesis conditions and properties of the copolymers obtained are shown in Table 3.

Table 3 - Composition of the obtained copolymers

| Copolymer cipher | Composition of the reaction mixture  | Yield, % | Sulfur content, % | $T_{\text{melt}}$ , $^\circ\text{C}$ | $\sigma$ , S / cm   |
|------------------|--|----------|-------------------|--------------------------------------|---------------------|
| SPAN-1           | polysulphide, aniline, HCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , surfactants | 81.0     | 80.4              | 190-240 (partially)                  | $2.1 \cdot 10^{-5}$ |
| SPAN-2           | polysulphide, aniline, HCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , gelatin     | 73.4     | 80.2              | 165-260 (partially)                  | $1.2 \cdot 10^{-7}$ |

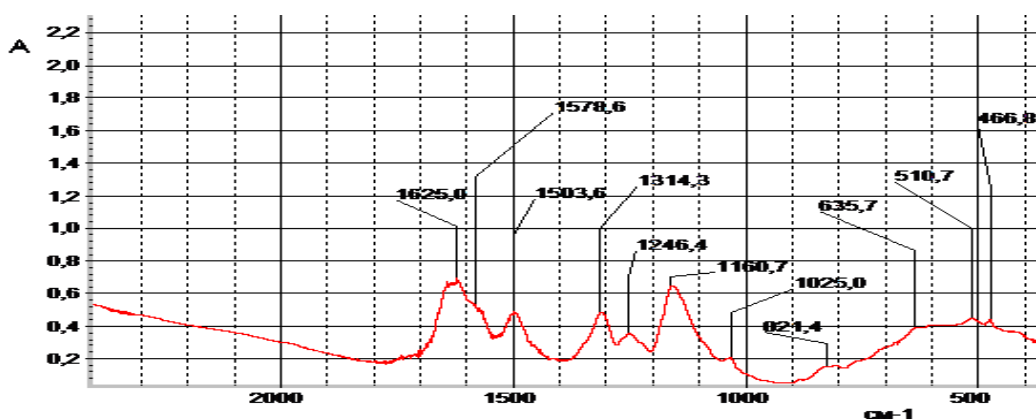


Figure 1 - IR spectra of a high-sulfur polymer based on Tengiz sulfur and aniline

Synthesized copolymers are characterized by a high sulfur content (80-89 %). In the IR spectra of copolymers there are characteristic absorption bands ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1625, 1503 ( $\nu$ , C = C of the polyaniline chain); 1314 ( $\nu$ , C = C-H); 1301 ( $\nu$ , O = S = O); 1246 ( $\nu$ , C = S,  $\nu$ , C-N); 1160 ( $\nu$ , O = S = O); 1025 ( $\nu$ , O = S); 824 ( $\nu$ , C = C-H); 635, 510 ( $\nu$ , C-S); 467 ( $\nu$ , S-S).

The composition of the obtained copolymers was determined by elemental analysis. IR spectra were recorded for all the samples, specific electrical conductivity ( $\sigma$ ) was determined, and oxidative thermal destruction was studied by thermogravimetric analysis.

Copolymers have a high resistance to thermal oxidative degradation (up to 210-230 °C) and electrical conductivity of the order of  $10^{-5}$ - $10^{-13}$  S / cm. Figure 1 shows the IR spectrum of a synthesized high-sulfur polymer based on Tengiz sulfur and aniline.

*The redox copolymerization of elemental sulfur with pyrrole.* In contrast with polyaniline that is a slightly hydrophilic polymer and can be solubilized in water upon high dilution, polypyrrole is a completely insoluble polymer in any solvent either organic or water. With respect to the above, the interfacial polymerization seems an excellent candidate for the synthesis of a thin film in the boundary of the two phases. This thin film can be easily extracted and purified. The poor solubility of polypyrrole in any solvent has been assigned to an extensive cross-linking 20 between the polymer chains. Oligomers however, tend to be easily dispersible. The polymerization of pyrrole involves oxidation of the monomer with metal cations.

For the synthesis of high-sulfur pyrrole-based polymers, the method of co-oxidation of pyrrole and polysulfone, previously generated *in situ* from an aqueous solution of sodium polysulphide in the presence of an oxidizing system and a colloidal stabilizer (gelatin), was used. The stabilizer was used as a pre-prepared aqueous solution. The oxidation system  $H_2O_2$  /  $FeCl_3$  /  $HCl$  includes 7 ml of a 33 % solution of  $H_2O_2$ , 0.2 g of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  and 50 ml of a 2 N solution of  $HCl$ .

The resulting filtrate was used subsequently to prepare colloidal sulfur-pyrrole copolymers. In the same way, colloidal activated sulfur was obtained from the associated sulfur of Shymkent refinery  $S_{SPR}$ . As a result of the variation in the nature of the initial sulfur ( $S_{TSO}$  or  $S_{CPR}$ ), sulfur-pyrrole copolymers are obtained in the form of powders of a dark brown color with a different sulfur content (Tables 4, 5).

Table 4 - Synthetic conditions and polymers yield based on pyrrole and the desulphurization product of TSP ( $SPPy_{TSO}$ ) and ( $SPPy_{SPR}$ )

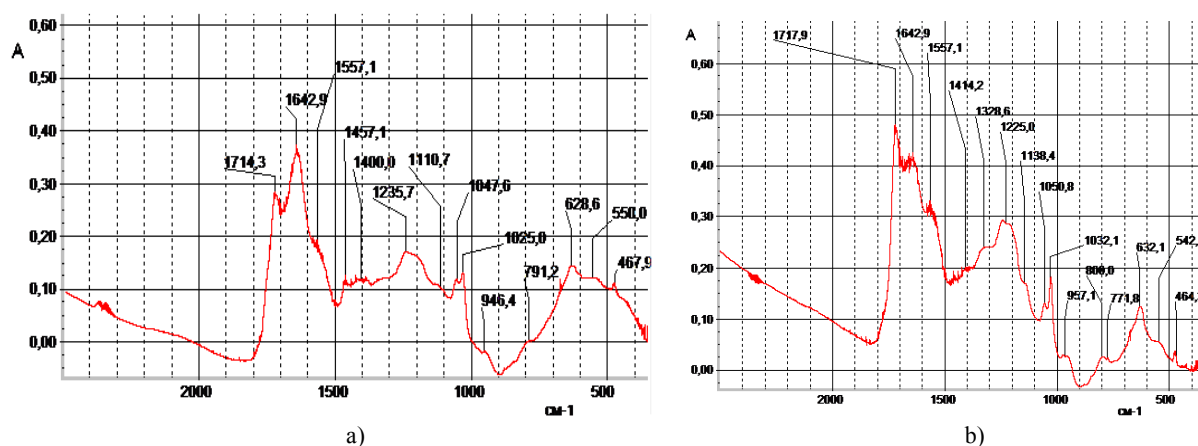
| Copolymer cipher | Composition of the reaction mixture                                     | Reaction temperature, °C | Reaction time, h | Yield, % |
|------------------|---|--------------------------|------------------|----------|
| $SPPy_{TSO}$     | polysulfide, pyrrole, $HCl$ , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , $H_2O_2$ , gelatin | 25-47<br>(self-heating)  | 4.0              | 80.3     |
| $SPPy_{SPR}$     | polysulfide, pyrrole, $HCl$ , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , $H_2O_2$ , gelatin | 25-53<br>(self-heating)  | 4.5              | 79.2     |

Table 5- Elemental composition and melting point of polymers based on pyrrole and sulfur

| Sample cipher | Elemental analysis |     |     |      |      | $T_{melt}$ , °C |
|---------------|--------------------|-----|-----|------|------|-----------------|
|               | C                  | H   | N   | Cl   | S    |                 |
| $SPPy_{TSO}$  | 6.2                | 0.6 | 1.1 | 0.58 | 72.0 | 170-255         |
| $SPPy_{SPR}$  | 10.6               | 1.5 | 1.8 | 0.38 | 80.0 | 167-210         |

Thus, as a result of redox synthesis of high-sulfur polypyrrole, sol-gel copolymerization of pyrrole with associated  $S_{TSO}$  or  $S_{SPR}$  sulfur, with other equal process conditions, depending on its origin, the sulfur content of sulfur - polipyrrole is higher than in case of succumbing associated Tengiz sulfur.

In the IR spectra of high-sulfur pyrrole-based polymers (Fig. 2 a, b), there are characteristic absorption bands ( $cm^{-1}$ ): 1714, 1718 ( $\nu$ , C-O); 1557, 1457, 1414, ( $\nu$ , C=C a polypyrrole fragment); 1328, 1235 1225, 791 ( $\delta$ , C=C-H); 1236, 1047, 1025 (12), 1225, 1138, 1051, 1032 (13) ( $\nu$ , O=S); 791, 771, 800( $\delta$ , C=C-H); 628, 632( $\nu$ , C-S); 467, 464 ( $\nu$ , S-S).



a)  $S_{TCO}$  and pyrrole; b)  $S_{SPR}$  and pyrrole  
Figure 2 - IR spectra of high-sulfur polymer based on:

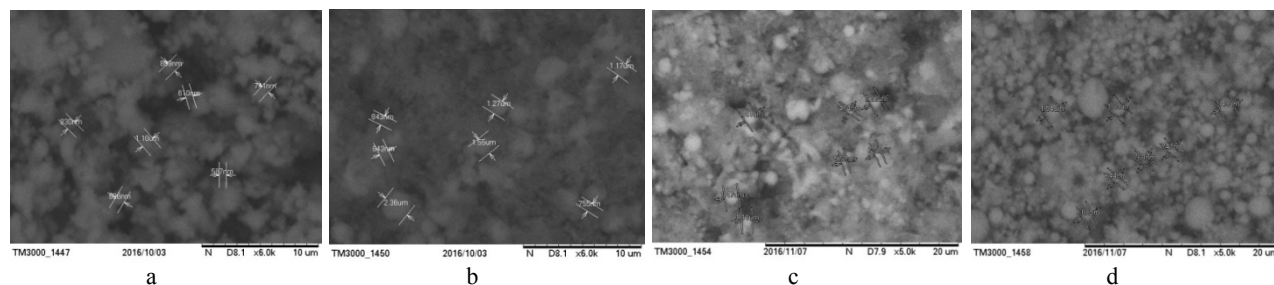
When studying the electrical conductivity of the obtained high-sulfur aniline-based polymers and also on the basis of pyrrole, they have a specific electric conductivity of the order of  $10^{-5} - 10^{-7}$  S/cm, corresponding to high-resistance organic semiconductors (Table 6).

Table 6 - Specific electric conductivity ( $\sigma$ ) and thermogravimetric analysis of high-sulfur polymers based on aniline SPAN (№ 1, № 2) and pyrrole SPPy (№ 3, № 4)

| №<br>п/п | Sample cipher | Content<br>S, % | The temperature of the onset of<br>thermooxidative degradation, °C | $\sigma$ ,<br>S/cm  |
|----------|---------------|-----------------|--|---------------------|
| 1        | SPAN-1        | 80.4            | ~210   | $2.1 \cdot 10^{-5}$ |
| 2        | SPAN-2        | 89.2            | ~210   | $1.2 \cdot 10^{-7}$ |
| 3        | SPPy -1       | 72.0            | ~220   | $8.1 \cdot 10^{-7}$ |
| 4        | SPPy -2       | 80.0            | ~210   | $4.3 \cdot 10^{-7}$ |

According to the results of thermogravimetric analysis, the polymers obtained are highly resistant to thermal-oxidative degradation (up to 210 -220 °C).

Microstructure of synthesized polymers based on elemental sulfur and aniline. For the purpose of conducting comparative studies of the microstructure of synthesized high-sulfur polymers based on aniline, and also on the basis of pyrrole, X-ray dispersive spectral microanalysis was used. Typical micrographs of synthesized sulfonated copolymers SPAN (№ 1) and SPPy (№ 2) are presented in figure 3.



a) SPAN -1 (587 nm – 1.10  $\mu$ m); b) SPAN -2 (755 nm – 2.36  $\mu$ m); c) SPPy (474 nm – 1.47  $\mu$ m); d) SPPy (644 nm – 1.54  $\mu$ m)  
Figure 3 – Micrographs of synthesized sulfonated copolymers

The obtained results indicate that the synthesized copolymers have a developed microstructure, with sufficiently small microparticles of narrow polydispersity. The SPAN-1 copolymer has the smallest

particle sizes in the range of 587 nm to 1.10  $\mu\text{m}$ , in the case of SPPy-1 in the range 474 nm - 1.54  $\mu\text{m}$ . A somewhat larger particle (up to 755 nm - 2.36  $\mu\text{m}$ ) is formed in the synthesis of an aniline-sulfur copolymer SPAN-2, also slightly larger than the particle in the case of SPPy - 2 (up to 644 nm - 1.54  $\mu\text{m}$ ) using the  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{FeCl}_3$  /  $\text{HCl}$  oxidation system and adding gelatin to the reaction mixture.

The oxidation-reduction properties and the electrochemical activity of the synthesized products, as well as the possibility of their use as active cathode material in lithium batteries, were investigated by cyclic voltammetry and charge-discharge processes of cathodes.

Electrochemical properties of synthesized cathode samples № 1 SPAN-1 and № 2 SPPy-2 (Table 6) were studied in lithium batteries. Galvanostatic measurements were carried out on a multichannel tester (BT-2000, Arbin Instruments) in the range of potentials from 0.1 to 2 V. The values of current intensity and specific capacitance were calculated taking into account the weight content of sulfur in the SPAN-1 electrode composite (80.4 %) and SPPy - 2 (80 %) (Figure 4).

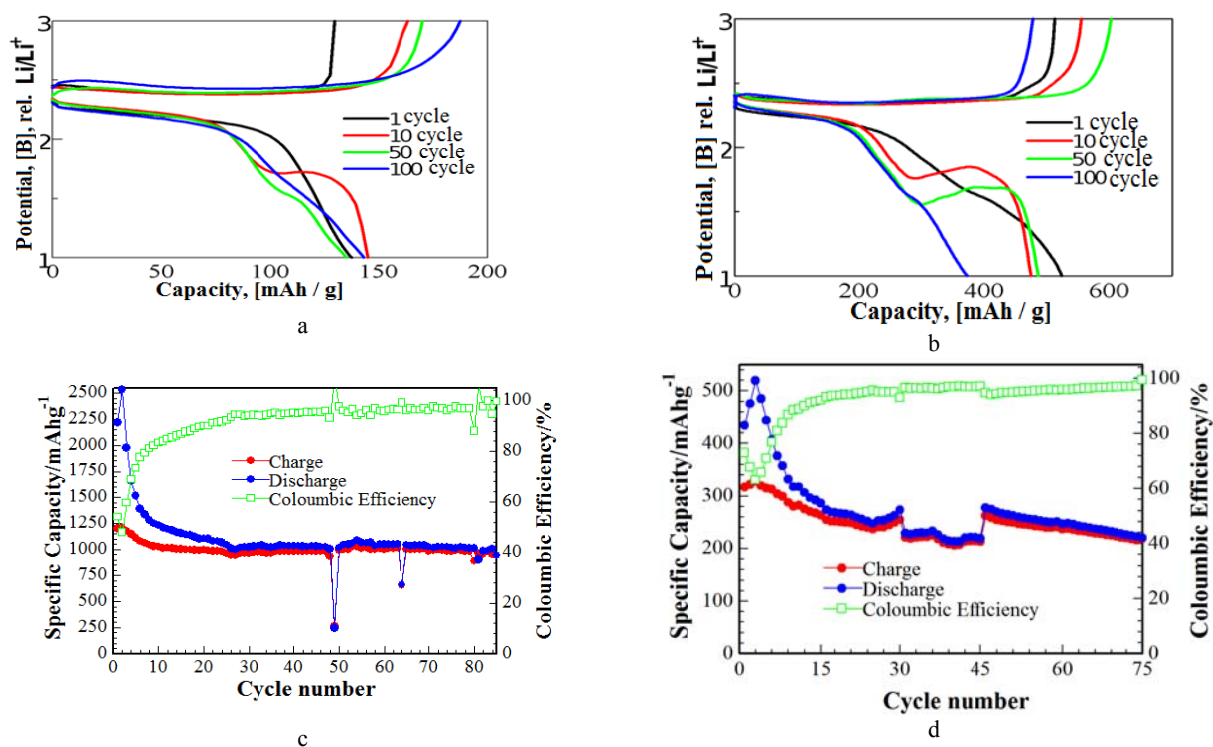


Figure 4 - Charging-discharge curves (a, c) and cycling curves (b, d) at a current density of 0.2 C of an aniline-based SPAN-1 (a, b) based aniline based polymer based on SPPy-2 (b, d)

The results of the electrochemical cycling of the SPAN-1 sample deposited on the aluminum current collector showed a low capacitance, but when deposited on carbon paper (TGP-H-030), showed a high capacitance (Fig. 4 a, b), the test samples of button batteries were high the initial discharge capacity is 2500  $\text{mAh}^{-1}$  at a current density of 0.2 C, it can be seen that the battery gradually loses its original discharge capacitance to 50 % within 15 cycles. However, the charging capacity is more stable for 15 cycles (the battery continues to cycle).

The specimen of the SPPy-2 sample was also electrochemically tested, showed a smaller charge capacity within 430-320  $\text{mAh}^{-1}$  and a maximum discharge capacitance of 520  $\text{mAh}^{-1}$ . Figure 4 c, d shows charge-discharge curves and cycling at a current density of 0.2 C.

On cyclic voltammograms one anode peak is observed at 2.5 V and two cathode at 2.4 and 1.9 B, which indicates the multistage nature of the reduction process in polymers. The electrochemical behavior of a polymer with polysulfide blocks is determined by two fundamentally different parts of it.

The first is polysulfide blocks, which give peaks of oxidation and reduction, in position close to the peaks of sulfur, and are not very dependent on the structure of the polymer. The second part is fragments

remaining on the cathode (organic or heteroorganic thiolates), which modify the cathode matrix in a certain way, accelerating or slowing down the intermediate stages of the redox process. It is possible to learn how to control this process in order to achieve its maximum reversibility and speed, by searching for the optimal structure and combination of the two specified parts of the electroactive sulfur-organic polymer.

Thus, technological methods for the synthesis of high-sulfur polymers have been developed, based on the redox copolymerization of elemental sulfur with aniline and pyrrole. Conditions for carrying out the reaction have been found, which make it possible to vary the sulfur content of the obtained materials. It has been established that synthesized high-sulfur polymers have thermal stability, semiconductor properties, developed surface morphology and are promising for the development of active cathode materials of modern rechargeable lithium current sources.

**Conclusion.** Technological methods for obtaining polymeric sulfur composites and an original sol-gel technology for the synthesis of nanoscale polymer sulfur and its composites with electrically conductive polymers (polypyrrole, polyaniline) have been developed. Conditions for carrying out the reaction have been found, allowing to vary the sulfur content in the obtained materials. The electrochemical activity and efficiency of the use of aniline and pyrrole-based gray polymer compositions as active electrode materials of lithium-sulfur batteries have been studied. It has been established by physico-chemical methods that the obtained high-sulfur polymers possess semiconductor properties, redox activity and are promising for the development of active cathode materials of modern rechargeable lithium current sources.

#### REFERENCES

- [1] Savin E. D., Frolova N. G., Nedelkin V. I. Polimernaya sera: nauchnyj i prakticheskij aspekty . Polymer sulfur: scientific and practical aspects. *Elektronnyy resurs*. Rezhim dostupa [http: www.chem. Msu. Su/rus /journals/xr/sera.html](http://www.chem.msu.ru/journals/xr/sera.html). (in Russ).
- [2] Chung W.J, Griebel, J.J. Kim, E.T. Yoon, H.S, Simmonds, A.G. Pyun. Utilization of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials: Synthesis, Processing & Electrochemistry . *Nature Chemistry*, **2012** (in Eng).
- [3] Pat. US 2013 / 0040197 A1, Appl. No US 13 / 561,701. Polymer-sulfur composite materials for electrodes in Li-S energy storage. Jun Liu, Yuliang Cao, Lifen. (in Eng).
- [4] Trofimov B.A., Myachina (Prozorova) G.F., Rodionova I.V., Mal'kina A.G., Dorofeev I.A., Vakul'skaya T. I., Sinegovskaya L.M., Skotheim T.A. Ethynedithiol-based polyeneoligo sulfides as active cathode materials for lithium-sulfur batteries . *J. Applied Polymer Science*, **2008**, 2, 784 - 787. (in Eng).
- [5] Patent RF 2275392. 2006. B.I. **2006**. № 12. Hybrid three-dimensional copolymers of sulfur, including conductive and non-conductive polymer blocks and their compositions with sulfur, used as cathode materials. Trofimov B.A., Mihaleva A.I., Myachina (Prozorova) G.F., Malkina A.G. i dr. (in Russ).
- [6] Pat. US 2013 / 0040197 A1, Appl. No US 13 / 561,701. Polymer-sulfur composite materials for electrodes in Li-S energy storage. Jun Liu, Yuliang Cao, Lifen. (in Eng).
- [7] Bishimbayeva G.K., Zhumabayeva D.S. Tekhnologichnye metody polucheniya novyh komponentov katodnyh materialov pryamym oserneniem promyshlennyh polimerov. (Technological methods of obtaining new components of cathode materials by direct sulphuration of industrial polymers). *Izvestiya NAN RK. Ser. Him. i tehnologiya*, **2016**, 5, 28-38. (in Russ).
- [8] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M.H. Engelhard, L.V. Saraf, Z. Nie, G.J. Exarhos, J. Liu. A Soft Approach to Encapsulate Sulfur: Polyaniline Nanotubes for Lithium-Sulfur Batteries with Long Cycle Life. *Adv. Mater*, **2012**, 24,1176-1181 (in Eng).
- [9] A Simple Preparation of Polyaniline-coated Sulfur Composites for use as Cathodes in Li-S Batteries. *Electrochemistry*, **2016**, 836–841 (in Eng).
- [10] Bishimbayeva G.K., Prozorova G.F., Zhumabayeva D.S., Korzhova S.A., Mazyar I.V., Nalibayeva A.M., Kydyrbayeva U.O. Synthesis of High-sulfur Polymers Based on the Tengiz Sulfur Copolymerization with Aniline. *Izvestiya NAN RK. Ser. Him. i tehnologiya*, **2017**, 4, 5-12 (in Eng).
- [11] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F.J. DiSalvo, H. D. Abrun. A Yolk– Shell Structure of Polyaniline-Coated Sulfur for Lithium – Sulfur Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16736–16743 (in Eng).
- [12] Victor Yavorsky New principles in the polymeric sulfur technology. *Chemistry & Chemical Technology*, **2008**, 2, 29-73 (in Eng).
- [13] A. Z. Rys, I. A. Abu-Yousef, D. N. Harpp. A powerful method to prepare sulfur-rich macrocycles . *Tetrahedron Letters*. Iss. 47, 6670–6673 (in Eng).
- [14] A.G. Simmonds, J. J. Griebel, J.Park, K. R. Kim, W. J. Chung, R. S. Glass, C. L. Soles, J.Pyun. Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li–S Batteries. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3, 229–232 (in Eng).
- [15] R. G. Chaudhuri, S. Paria. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, 343, 439–446 (in Eng).
- [16] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature Materials*, **2009**, 8, 500 – 506 (in Eng).

Г.К. Бишимбаева<sup>1</sup>, Б.А. Трофимов<sup>2</sup>, Г.Ф. Прозорова<sup>2</sup>, Д.С. Жұмабаева<sup>1</sup>,  
А.Г. Малькина<sup>2</sup>, С.А. Коржова<sup>2</sup>, А.М. Налибаева<sup>1</sup>, Ұ.О. Қыдырбаева

Д.В. Соколовский ат. Отын, катализ және электрохимия институты., Алматы, Қазақстан;  
<sup>2</sup>А.Е. Фаворский ат. Иркутск химия институты. Ресей ғылым академиясының  
Сібір бөлімшесі, Иркутск, Ресей

### МҰНАЙДЫ КҮКІРТСІЗДЕНДІРУДЕ АЛЫНҒАН ІЛЕСПЕЛІ КҮКІРТ НЕГІЗІНДЕ КҮКІРТ- ПОЛИМЕРЛІ КОМПОЗИТТЕРДІҢ СИНТЕЗІНІҢ ӨЗІНДІК ТЕХНОЛОГИЯСЫ

**Аннотация.** Полимерлі күкірт композиттерін электрлік өткізгіш сополимерлермен (пиррол, анилин) ілеспелі күкірт негізінде тотығу-тотықсыздану сополимерлеу арқылы технологиялық әдістер жасалынды. Алынған материалдардағы күкірттің мөлшерін өзгертуге мүмкіндік беретін реакцияны жүргізу шарттары белгіленді. Литий-күкірт аккумуляторларының белсенді электродтық материалдары ретінде анилин мен пирролдың күкіртті полимерлі композицияларының электрохимиялық белсенділігі мен тиімділігі зерттелді. Физико-химиялық әдістер бойынша алынған жоғары күкірт полимерлерінің электр өткізгіш қасиеттерімен, тотығу-тотықсыздану белсенділігімен және қазіргі заманғы қайта зарядталатын литийлі ток көздерінің белсенді катодты материалдарын әзірлеу үшін перспективалы болып табылатыны анықталды.

Литий-күкірт аккумуляторлары үшін катодты материалдарды өндіретін отандық өндірісті құру кезінде электр өткізетін жоғары күкірт полимерлерін шығаруға арналған тотығу-тотықсыздану сополимеризация арқылы наномөлшерлі күкірт негізінде анилин мен пиррол сополимерлерін золь-гель синтезінің дамыған технологиясын ұсынуға болады.

**Түйін сөздер:** полимерлі күкірт композиттері, полипиррол, полианилин, катодты материалдар, литий-күкірт батареялары.

Г.К. Бишимбаева<sup>1</sup>, Б.А. Трофимов<sup>2</sup>, Г.Ф. Прозорова<sup>2</sup>, Д.С. Жумабаева<sup>1</sup>,  
А.Г. Малькина<sup>2</sup>, С.А. Коржова<sup>2</sup>, А.М. Налибаева<sup>1</sup>, У.О. Кыдырбаева

<sup>1</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Иркутский химический институт им. А.Е. Фаворского, Сибирского отделения  
Российской академии наук, Иркутск, Россия

### ОРИГИНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА СЕРОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОПУТНОЙ СЕРЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТИ

**Аннотация.** Разработаны технологические методы получения полимерных серных композитов путем окислительно-восстановительной сополимеризации на основе попутной серы с электропроводящими сополимерами (пиррол, анилин). Установлены условия проведения реакции, которые позволяют варьировать содержание серы в полученных материалах. Изучена электрохимическая активность и эффективность использования сернистых полимерных композиций анилина и пиррола в качестве активных электродных материалов литий-серных батарей. Физико-химическими методами установлено, что полученные высокосернистые полимеры обладают электропроводящими свойствами, окислительно-восстановительной активностью и перспективны для разработки активных катодных материалов современных перезаряжаемых источников тока лития.

Разработанная технология золь-гель синтеза сополимеров анилина и пиррола на основе наноразмерной серы методом окислительно-восстановительной сополимеризации для получения электропроводящих высокосернистых полимеров может быть рекомендована для использования при создании отечественного производства катодных материалов для литий-серных аккумуляторов.

**Ключевые слова:** полимерные серные композиты, полипиррол, полианилин, катодные материалы, литий-серные батареи.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 39 – 45

G.K. Bishimbayeva<sup>1</sup>, G.F. Prozorova<sup>2</sup>, A.M. Nalibayeva<sup>1</sup>,  
S.A. Sakibaeva<sup>3</sup>, G.Z. Turebekova<sup>3</sup>, S.A. Korzhova<sup>2</sup>, U.O. Kydyrbayeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia;

<sup>3</sup>M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

E-mail: g.bishimbayeva@ifce.kz

## POTENTIAL OF USE THE MODIFIED POLYMERIC SULFUR BASED ON THE BY- PRODUCT PETROLEUM SULFUR IN THE RUBBER PRODUCTION

**Abstract.** Technological methods have been developed for the production of new polymer sulfur composites based on activated by-product sulfur and polystyrene for their use as a vulcanizing agent with improved binding and astringent properties. Optimum process conditions have been worked out, allowing to vary the sulfur content in the obtained materials. An experimental laboratory batch of new sulfur-polymer composites for testing in extended laboratory conditions as a vulcanizing agent has been gained.

Formulations, optimal conditions for mixing and vulcanization of rubber compounds have been developed. Tests of physical- mechanical and operational properties of rubbers on their basis showed the effectiveness and prospects of their application in the production of tires and rubber products.

The developed technology for the production of new sulfur-based vulcanizing agents based on activated by-product sulfur and polystyrene is promising and can be recommended for use in the production of rubber products with improved performance properties.

**Key words:** modified polymeric sulfur, polystyrene, rubber, caoutchouc, vulcanization.

**Introduction.** Vulcanization plays an important role on rubber industry by offering the rubber products containing three-dimensional net work of rubber molecules. By this mean, the significant improvement in numerous properties including tensile and tear properties, set, resilience and abrasion of rubber vulcanizates is resulted. The vulcanization could generally be divided into 3 main systems, i.e., sulfur, peroxide, and metal oxide systems [1-4]. The sulfur vulcanization system is generally preferential because of its superiority in mechanical properties and ease of cure behavior adjustment [5, 6]. Typically, the sulfur used in rubber industry originates from 2 main resources, i.e., natural resource and petroleum refinery. Basically, the sulfur from natural resource is more preferable because of its certain chemical structure in conjunction with its high sulfur content (99 %). The petroleum-based sulfur is taken as a by-product from petroleum refinery. The annual growth in hydrocarbon production in Kazakhstan and the environmental requirements for the quality of petroleum products resulted in the accumulation of more than 10 million tons of sulfur in the Tengiz field at the sulfur storage site. Our main goal of this work is to make full use of such sulfur by investigating the modification technique for enhancing the petroleum-based sulfur to match the requirement of rubber industry. Thus, the most promising direction for the creation of large-scale production of associated sulfur utilization is the production of polymer compositions of modified sulfur with improved properties for use as vulcanizers and hardeners, as well as a plasticizer of rubber compounds and bases for soft rubbers and elastomers.

This article presents the results of studies on the production of high-sulfur polymers based on the by-produced Tengiz sulfur and polystyrene (PS) and the use of the polymers obtained as the vulcanizing agent of rubber compounds.

**Results and discussion.** Studies of the using possibility a by-product of oil processing-by-sulfur as a vulcanizing agent of unsaturated rubbers compared to commercially available rhombic sulfur offer several advantages. In contrast to conventional polymeric sulfur has a complex of unique properties: high resistance to aggressive media, high impact strength, the absence of thermal shrinkage deformations in the compositions, insolubility in organic solvents and rubbers, does not "bloom" on the surface of rubbers and vulcanizates, which stabilizes the properties of the product in for long periods of storage and can be widely used as a vulcanizing agent in the tire and rubber industries [7-10].

At this study, the production of polymer sulfur was carried out by direct catalytic sulphurization of polystyrene (PS) using by-product sulfur. In order to obtain high-sulfur polymers, deep sulfurization of granular polystyrene by Tengiz sulfur was carried out, and the physical-chemical properties of the products obtained were studied. In the synthesis, activated colloidal nanosized sulfur was used, obtained by acid decomposition of calcium polysulphides [8].

The reaction was studied in the temperature range 240-330 °C at a molar ratio of PS and sulfur (16 grams of sulfur atoms per unit PC), calculated on partial or exhaustive sulfurization. The synthesized samples are powders of dark gray and black color with metallic sheen, insoluble in water and organic solvents.

The synthesized samples were analyzed for the content of S (C, H). According to the thermogravimetric analysis, the polymers obtained are heat-resistant up to 220-240 °C.

Copolymer sulfur modified with polystyrene (SPSM-PS) is formed by the catalytic copolymerization of colloidal sulfur, obtained on the basis of by-product sulfur (by using diphenylguanidine, DPHG, as a catalyst). It was expected that the reaction would proceed according to figure 1 [11-13].

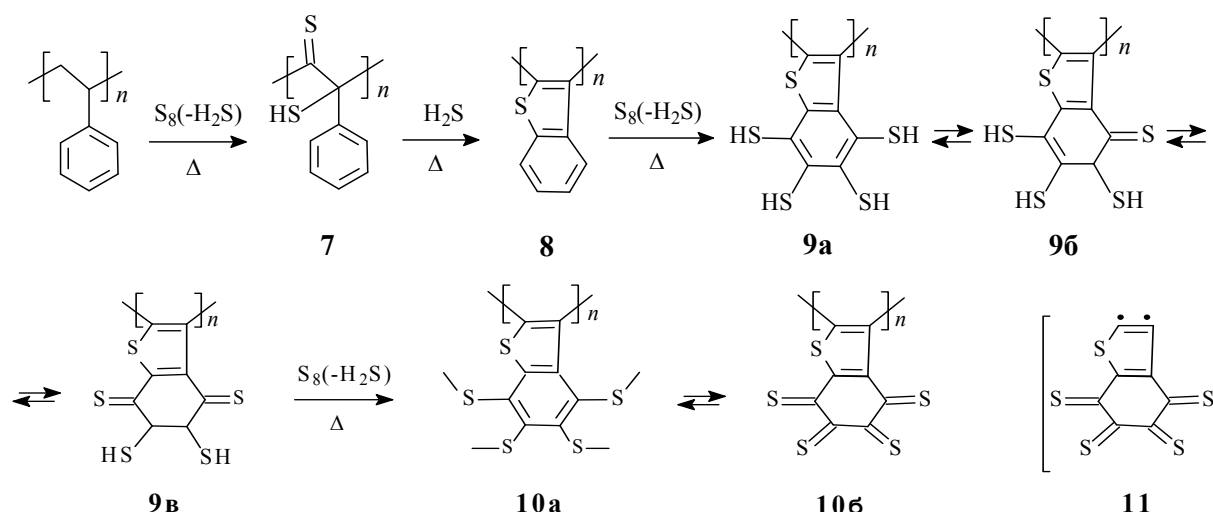


Figure 1 – Reaction scheme of copolymer sulfur modified with polystyrene

As can be seen from the scheme, in the copolymerization products there are condensed benzothiothiophenes linear and partially cross linked polymers with sulfide units. Under the studied conditions, high-sulfur polymers are formed from PS and colloidal sulfur (content S = 65.7-73.0%) (table 1).

Table 1 - Results of catalytic sedimentation of PS by elemental sulfur

| Experi-ence | PS:S, mol | T <sub>a</sub> , °C | Time, h | Catalyst, wt. % | Yield | S, % |
|-------------|-----------|---------------------|---------|-----------------|-------|------|
| 1           | 1:8       | 240                 | 2       | DPHG(1)         | 47.0  | 42.1 |
| 2           | 1:16      | 240                 | 2       | DPHG (1)        | 78.1  | 66.5 |
| 3           | 1:16      | 240                 | 3       | DPHG (1)        | 98.1  | 73   |
| 4           | 1:16      | 300                 | 3       | no              | 96.5  | 65.7 |



Analysis of the data given in table 1 shows that the molar ratio of polystyrene to sulfur of 1:16 is optimal, because the molar ratio of PS:S = 1:8 shows a low yield of the product and a low sulfur content in it (runs 1-4). It should be noted that the catalytic synthesis of the sulfurized polystyrene with activated colloidal by-product sulfur shows the best yields (98.1 %) and sulfur content (73 %, experiment 3) compared to elemental sulfur (experiments 1, 2).

In the IR spectra of the compounds obtained (figure 2), the absorption peak with a maximum at  $471\text{ cm}^{-1}$  refers to the  $\nu$  (S-S). Absorption in the  $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  region (maxima of  $1639\text{-}1403\text{ cm}^{-1}$ ) is apparently due to the vibrations of the skeleton of the exhausted sulfurized benzothiophene skeleton 10a (figure 1). The peak of  $1108\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the oscillations of  $\nu(\text{C}=\text{S})$  in structures 9 b, c and 10 b. The triplet  $757, 729, 707\text{ cm}^{-1}$  may be due to the mixed vibrations of the aromatic bonds C-C and C-S, in this case in the structure 10 a.

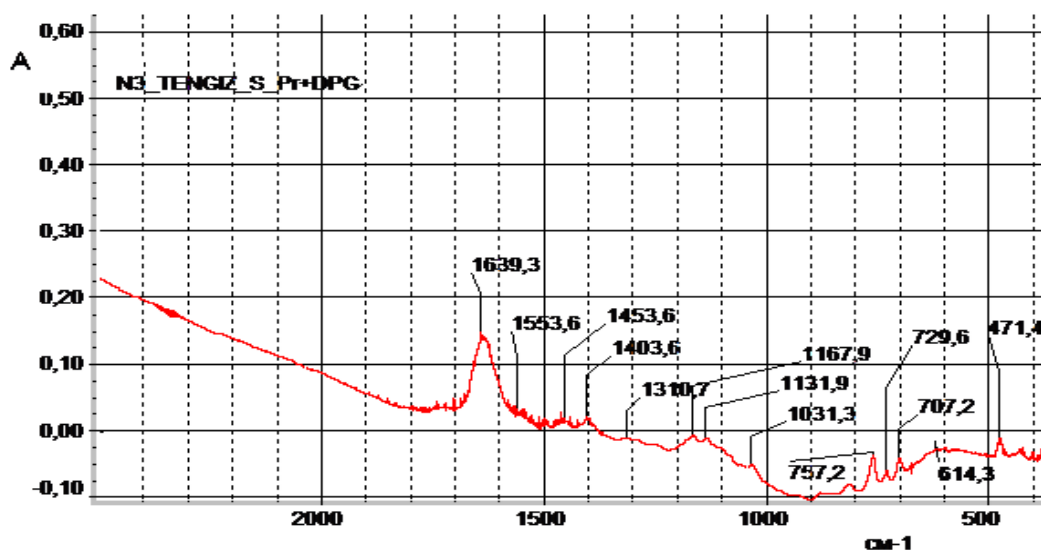


Figure 2 – IR spectrum of sulfurized polystyrene

*Development of formulations, optimal conditions for mixing and vulcanization of rubber compounds.*

The resulting high-sulfur polymers on the basis of associated sulfur and polystyrene were tested during vulcanization of rubbers.

The tests were carried out in the enlarged laboratory conditions on the serial formulations of rubber compounds for the insulation of the bead wire of truck tires containing various amounts of high-sulfur polymer.

The necessary amount of colloidal sulfur preparation depends to a large extent on the compounding formula. As a rule, with an increase in its content for the same composition in the rest of the mixture, the degree of vulcanization increases to a certain optimum. With a further increase in the sulfur dosage, hardness continuously increases, but the overall technological properties deteriorate. For the production of rubber products, 0.2-5.0 wt. h. sulfur (based on 100 parts by weight of rubber); Conversely, for ebonite mixtures, the sulfur content must be increased to 25-40 wt.h. The dosage sulfur in rubber mixtures depends on the rubber type and the number of vulcanization accelerators taken. In mixtures based on sodium-divinyl rubbers, sulfur is taken in an amount of up to 2.5 %, in mixtures with divinyl-styrene rubbers up to 2 %. Rubber is a complex multicomponent system, consisting of 10-15 or more ingredients.

SKMS-30 ARKM-15 (GOST 11138-78 E) - synthetic methylstyrene rubber with a methylstyrene content of 30 %. This rubber refers to the "oil" with an average content of highly aromatic oil. Properties of butadiene-methylstyrene rubbers SKMS largely depend on the content of  $\alpha$ -methylstyrene in them.

To establish the curing activity of the obtained SPSM-PS, laboratory samples of copolymer sulfur were tested on model filled rubber compounds based on SKMS-30 ARK rubber of insulation of the bead wire in comparison with the standard (table 2), where a different content of the modified polymer sulfur SPSM- PS (2, 3, 4, 6 mph).

Table 2 - Formulation card. Cipher 3 - 111. Assignment: Insulation of the bead wire

|                           | At 100 m.ch. rubber, m.ch. |         |         |         |         |
|---------------------------|----------------------------|---------|---------|---------|---------|
|                           | Standard                   | 1 var   | 2 var   | 3 var   | 4 var   |
| SKMS-30 ARC               | 70,0                       | 100,0   | 100,0   | 100,0   | 100,0   |
| SKI-3 2 gr.               | 30,0                       |         |         |         |         |
| Technical sulfur          | 4,0                        |         |         |         |         |
| Sulfur modified polymeric |                            | 2 m.ch. |         |         |         |
| Sulfur modified polymeric |                            |         | 3 m.ch. |         |         |
| Sulfur modified polymeric |                            |         |         | 4 m.ch. |         |
| Sulfur modified polymeric |                            |         |         |         | 6 m.ch. |
| Sulfenamide M             | 1,2                        | 1,2     | 1,2     | 1,2     | 1,2     |
| Santograd                 | 0,2                        | 0,2     | 0,2     | 0,2     | 0,2     |
| Zinc White                | 4,0                        | 4,0     | 4,0     | 4,0     | 4,0     |
| Stearic acid              | 2,0                        | 2,0     | 2,0     | 2,0     | 2,0     |
| Pinerosin                 | 6,0                        | 6,0     | 6,0     | 6,0     | 6,0     |
| Softener ASMG             | 7,0                        | 7,0     | 7,0     | 7,0     | 7,0     |
| Oil PN - 6SH              | 4,0                        | 4,0     | 4,0     | 4,0     | 4,0     |
| Technical carbon P-514    | 70,0                       | 70,0    | 70,0    | 70,0    | 70,0    |
| Total                     | 198,4                      | 197,4   | 195,4   | 198,4   | 200,4   |

As the temperature and degree of vulcanization increase, the solubility of sulfur in rubber increases significantly. In natural rubber, during the mixing process at a temperature of 55-56 °C, its solubility reaches 3-4 % of the mass of the rubber.

In the production of soft rubber, where the sulfur content usually does not exceed 3%, during the mixing of the rubber compound, all sulfur can dissolve in the rubber. At the vulcanization temperature, the solubility of sulfur reaches 10%.

When the rubber mixture is cooled, supersaturated solutions can form, from which, due to diffusion, excess sulfur partially crystallizes onto the surface of the rubber mixture. Such a crystallization of sulfur on the surface of a rubber compound or vulcanizate is called "blooming" of sulfur.

Crystallization of sulfur on the surface of rubber unvulcanized parts reduces stickiness, which causes difficulties in assembling rubber products. Reduction of sulfur fading is observed when:

1) introduction of some softeners (stearic acid and pine resin into the rubber mixture, obviously, because these softeners are sulfur dispersants that promote a more even distribution of it in the rubber compound;

2) introduction of a regenerate and carbon black into the rubber mixture, which is explained by the high solubility of sulfur in the regenerate and the adsorption of sulfur by a gas black;

3) conducting the mixing process at the lowest possible temperatures, at which part of the sulfur remains in the undissolved state;

4) the use of small amounts of sulfur during vulcanization, as well as the use of mixtures of sulfur with selenium. The fading of sulfur in rubber is one of the signs of the rubber's lack of vulcanization, and also the consequence of the excess content of free sulfur in rubber. Mixing of rubber compounds was carried out in two stages on laboratory rollers PD 320 160/160. The temperature of the front rollers is 50-60 °C, the rear temperature is 60-70 °C. Duration 25 minutes in the first stage; on the second - 6 min. Vulcanization of the samples was carried out on a vulcanizing press RDE 800x800, at a temperature of 1550 °C, for 20 minutes (table 3). Difficulties were not observed during the mixing process, high-sulfur polymers are easily introduced into the rubber mixture. The distribution of polymer sulfur in rubber is satisfactory, which does not require a change in the rolling and vulcanization regime. The production of a rubber compound for the insulation of the bead wire of trucks was carried out in the following mode (table 3):

Equipment: Laboratory rollers PD 320 160/160

Roller temperature: Front 50-60 °C; Rear 60-70 °C

Table 3 - Mode of manufacturing of a rubber compound for insulation of the bead wire of truck tires

| Name of operation   | Time, min              |                  |
|---|------------------------|------------------|
|   | Beginning of operation | End of operation |
| 1 mixing stage  |                        |                  |
| Loading of rubbers, SKMS-30, ARC, SKI-3, plasticization   | 0                      | 3                |
| Load loose ingredients (zinc white, pine rosin, stearic acid, santograd, softener ACMG) and 1 / part of the carbon tetrachloride P-514, mix, rolling rolls on both sides 8 times (4 times on the left side, 4 times on the right)       | 3                      | 8                |
| Cut 1/3 part of the mixture, load 1/2 part of technical sulfur P-514, insert the cut 1/3 part of the mixture, mix, rolling rolls on both sides 8 times (4 times on the left side, 4 times on the right)                                 | 8                      | 12               |
| Cut 1/3 part of the mixture, load the plasticizer PN-6SH, load 1/2 part of the technical sulfur P-245, insert the cut 1/3 part of the mixture, mix, roll rolls on both sides 8 times (4 times on the left side, 4 times with the right) | 12                     | 17               |
| Table 3 continue  |                        |                  |
| Cut 1/3 part of the mixture, load 1/2 part of technical sulfur P-245, add cut 1/3 of the mixture, mix, roll rolls on both sides 8 times (4 times on the left side, 4 times on the right)  | 17                     | 23               |
| Remove the mixture from the rollers   | 23                     | 25               |
| Total   |                        | 25               |
| 2 mixing stage  |                        |                  |
| Load the mixture of the first stage, heat   | 0                      | 2                |
| Cut 1/3 part of the mixture, load the Sulfenamide M accelerator, insert the cut 1/3 part of the mixture, mix, rolling rolls on both sides 4 times (2 times on the left side, 2 times on the right side)                                 | 2                      | 4                |
| Cut 1/3 part of the mixture, load the modified sulfur, insert the cut 1/3 part of the mixture, mix, rolling rolls on both sides 4 times (2 times on the left side, 2 times on the right)  | 4                      | 5                |
| Remove the mixture from the rollers   | 5                      | 6                |
| Total   |                        | 6                |

After the first operation, the rubber mixture was aged for at least 2 hours, the mixture was cooled to room temperature not higher than 250 °C. Vulcanization of the plates was carried out at a temperature of 1550 °C for 20 minutes. At the same time the equipment was used: vulcanization press RDE 800x800.

Thus, as a result of the research, new high-sulfur polymers based on colloidal Tengiz sulfur and polystyrene have been synthesized.

Technological parameters of obtaining sulfur-enriched polymeric composites have been worked out.

It is shown that polystyrene is sulfurized by excess sulfur at temperatures of 240-330 °C. Conditions for carrying out the reaction have been found, which make it possible to vary the sulfur content of the obtained materials. At the same time, the product contains 63.7-73% sulfur.

The resulting composites have been studied as a vulcanizing agent for rubber compounds. Developed recipes, the optimal conditions for mixing and vulcanizing rubber compounds.

In accordance with the developed prescription map (table 3), high-sulfur polymer compositions based on associated sulfur and polystyrene on the physico-mechanical properties of rubbers as a result of vulcanization were also studied.

To establish the curing activity of copolymer sulfur modified with polystyrene-SPCM-PS, laboratory samples of copolymer sulfur were tested on model filled rubber compounds based on SKMS-30 ARK rubber on board wire insulation in comparison with the reference (table 2), where different technical contents were used instead of technical sulfur modified polymer sulfur SPSM-PS (2, 3, 4, 6 m.ch).

Properties of rubber compounds and vulcanizates based on rubbers of general purpose for manufacturing insulation of bead wire of truck tires with additives of polymer sulfur are given in table 4.

Calculation of rheometric curves recorded on a Monsanto rheometer given in table 5.

Table 4 - Physical and mechanical properties of rubbers using modified sulfur

| Name of indicators                       | Control standards | Standard of sulfur tech-4m.ch. | Modified sulfur |                  |                  |                  |                  |
|--|-------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|  |                   |                                | 1 var<br>2 m.ch | 2 var<br>3 m.ch. | 3 var<br>4 m.ch. | 4 var<br>5 m.ch. | 5 var<br>6 m.ch. |
| Plasticity, conv. units                  | 0,23-0,33         | 0,30                           | 0,37            | 0,34             | 0,31             | 0,30             | 0,34             |
| Breaking strength, kgf / cm <sup>2</sup> | n/m 112           | 140                            | 120             | 120              | 135              | 140              | 140              |
| Relative elongation,%                    | 180-350           | 345                            | 367             | 367              | 350              | 355              | 335              |
| Tear resistance, n / cm                  | n/m 60            | 65                             | 55              | 55               | 62               | 63               | 63               |
| Hardness, conv. units                    | 65-75             | 71                             | 65              | 65               | 67               | 68               | 70               |

Table 5 - Calculation of rheometric curves recorded on a Monsanto rheometer. Mode: 1550C x 20 minutes

| Indicator name                   | Standart             | 1 variant | 2 variant            | 3 variant            | 4 variant            | 5 variant            |
|----------------------------------|----------------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| M <sub>1</sub><br>τ <sub>1</sub> | 10 units<br>1'22"    | damp      | 10,5 units<br>1'35"  | 11units<br>1'25"     | 11 units<br>1'25"    | 12 units<br>1'22"    |
| M <sub>2</sub><br>τ <sub>2</sub> | 12 units<br>2'15"    | -         | 11,5 units<br>2'20"  | 11,5 units<br>2'20"  | 11,5 units<br>2'20"  | 12 units<br>2'15"    |
| M <sub>3</sub><br>τ <sub>3</sub> | 35,2 units<br>18'00" | -         | 36,1 units<br>17'30" | 36,2 units<br>17'20" | 36,2 units<br>17'20" | 37,2 units<br>17'10" |
| M <sub>4</sub><br>τ <sub>4</sub> | 38 units<br>19'15"   | -         | 39 units<br>19'20"   | 39 units<br>19'20"   | 39 units<br>19'20"   | 40 units<br>19'27"   |

The positive influence of the investigated high-sulfur polymers on the technological properties of the obtained rubber mixtures was established. The results given in Table 4 indicate that the use of polymer-modified polymeric sulfur as the vulcanizing agent improves such physico-mechanical characteristics of rubber products as plasticity, elongation and hardness.

The tests carried out showed that, compared to the standard sample, the plasticity index at a polymer sulfur content of 3 parts by weight are improved by 23 %, a further increase in the content of polymeric sulfur to 6 m.ch. leads to a decrease in this indicator. The value of the relative elongation is maximum at a content of 3 m.p. polymeric sulfur, an improvement of 22 % of the standard sample. The optimum sulfur content is 3-4 parts by weight by 100 parts by mass. rubber.

**Conclusion.** Thus, based on the results of the conducted studies, it can be concluded that the use of polymeric sulfur as a curative agent has a positive effect on the properties of rubbers based on SKI-3, SKMS-30, ARKM-15.

Based on the results of enlarged laboratory tests on the use of polymer sulfur obtained during the vulcanization of rubber compounds, optimum amounts of polymer sulfur were determined to produce vulcanizates with the best performance properties.

The developed technology for the production of new sulfur-based vulcanizing agents based on activated by-pass sulfur and polystyrene is promising and can be recommended for use in the production of rubber products with improved performance properties.

#### Acknowledgements

Financial support from Ministry of Education and Sciences of the Republic of Kazakhstan (5354/GF4 2015-2017) is greatly acknowledged

#### REFERENCES

- [1] Hofmann W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, New York, **1980**.
- [2] Nagdi K., *Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users*, Hanser Publishers, New York, **1993**.
- [3] Blow C.M. and Hepburn C., *Rubber Technology and Manufacture*, 2<sup>nd</sup> Edn., Butterworth Scientific, London, **1982**.
- [4] Coran A.Y., Mark J.E., Erman B. and Eirich F.R., eds., *The Science and Technology of Rubber*, 3<sup>rd</sup> Edn., *Elsevier Academic Press*, New York, **2005**, 321-366. (in Eng).
- [5] Vergnaud J.M. and Rosca L.D., *Rubber Curing and Properties*, CRC Press, New York, **2009**. (in Eng).
- [6] J. J. Griebel, R.S. Glass, K.Char, J. Pyun, Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high-sulfur content polymers for sustainability, energy and defense. *Progress in Polymer Science*, **2016**, 58, 90–125. (in Eng).

- [7] Andrzej Z. Rys, Imad A. Abu-Yousef, David N. Harpp.; A powerful method to prepare sulfur-rich macrocycles. *Tetrahedron Letters*, **2008**, 6670–6673. (in Eng).
- [8] Mohnatkin A. M. Copolymers of sulfur and unsaturated compounds - substitutes for polymeric sulfur in tire rubber formulations. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata. *Tekhnicheskikh nauk.* – Kazan, **2003**. (in Russ).
- [9] Patent RK. 16667 Modified additive for tire rubber compounds 019.05. **2004**. Dzhakipbekova N.O., Sakibaeva S. A. i dr. (in Russ).
- [10] Pat. US **2013** / 0040197 A1, Appl. No US 13 / 561,701. Polymer-sulfur composite materials for electrodes in Li-S energy storage. Jun Liu, Yuliang Cao, Lifen. (in Eng).
- [11] Trofimov B.A., Myachina (Prozorova) G.F., Rodionova I.V., Mal'kina A.G., Dorofeev I.A., Vakul'skaya T.I., Sinegovskaya L.M., Skotheim T.A. Ethynedithiol-based polyeneoligo sulfides as active cathode materials for lithium-sulfur batteries. *J. Applied Polymer Science*. **2008**, 107, 2, 784 - 787. (in Eng).
- [12] Bishimbayeva G.K., Zhumabayeva D.S. Tekhnologichnye metody polucheniya novykh komponentov katodnykh materialov pryamym osermeniem promyshlennykh polimerov. (Technological methods of obtaining new components of cathode materials by direct sulphuration of industrial polymers). *Izvestiya NAN RK. Ser. Him.i tehnologiya*, **2016**, 5, 28-38. (in Russ).
- [13] Bishimbayeva G., Zhumabayeva D., Umbetova Sh. Perspective applications of sulfur polymer composites. *Industrial Technology and Engineering*, **2016**, 2(19), 16-23. (in Eng).

**Г.Қ. Бишимбаева<sup>1</sup>, Г.Ф. Прозорова<sup>2</sup>, А.М. Налибаева<sup>1</sup>,  
С.А. Сакибаева<sup>3</sup>, Г.З. Туребекова<sup>3</sup>, С.А. Коржова<sup>2</sup>, Ұ.О. Қыдырбаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Д.В. Сокольский ат. Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

<sup>2</sup>А.Е. Фаворский ат. Иркутск химия институты, Ресей ғылым академиясының  
Сібір бөлімшесі, Иркутск, Ресей

<sup>3</sup>М.Әуезов ат. Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті., Шымкент, Қазақстан

#### **МҰНАЙ-ГАЗ ӨНДЕУІНІҢ ІЛЕСПЕЛІ КҮКІРТ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН ПОЛИМЕРЛІ КҮКІРТТІҢ РЕЗЕҢКЕ ӨНДІРІСІНДЕ ҚОЛДАНУ МҰМКІНДІКТЕРІ**

**Аннотация:** Белсендірілген ілеспелі күкірт пен полистирол негізінде өңделген, олардың ары қарай жақсартылған байланыстырушы және тұтқырлаушы қасиеттері бар вулканизацияланатын агент ретінде пайдалану үшін полимерлі күкірттің жаңа композицияларының технологиялық әдістерінің өндірісі дайын-далды. Алынған материалдардың күкірт құрамын өзгертуге мүмкіндік беретін оңтайлы технологиялық шарттар жасалды. Вулканизацияланған агент ретінде кеңейтілген зертханалық жағдайларда тестілеу үшін жаңа күкірт-полимерлік композиттердің эксперименталды зертханалық партиясы әзірленді.

Оның негізінде құрамдар, резекелі қосылыстарды араластыру және вулканизациялаудың оңтайлы шарттары жасалды. Резекелердің физика-механикалық және пайдалану қасиеттерін сынау олардың негізінде шиналар мен резенке бұйымдарын өндіруде қолдануды одан әрі зерттеудің тиімділігі мен келешегін көрсетті.

Белсендірілген ілеспелі күкірт пен полистиролға негізделген жаңа вулканизацияланатын заттарды өндірудің дамыған технологиясы келешекті болып табылады және жақсартылған пайдалану сипаттамалары бар резенке өнімдерін өндіруде пайдалануға ұсынылуы мүмкін.

**Тірек сөздер:** жетілдірілген полимерлі күкірт, полистирол, резенке, каучук, вулканизация.

**Г.К. Бишимбаева<sup>1</sup>, Г.Ф. Прозорова<sup>2</sup>, А.М. Налибаева<sup>1</sup>, С.А. Сакибаева<sup>3</sup>,  
Г.З. Туребекова<sup>3</sup>, С.А. Коржова<sup>2</sup>, Ұ.О. Қыдырбаева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

<sup>3</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

#### **ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОПУТНОЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ СЕРЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАУЧУКА**

**Аннотация:** Разработаны технологические методы производства новых композиций полимерной серы на основе активированной попутной продукции серы и полистирола для их использования в качестве вулканизирующего агента с улучшенными связующими и вяжущими свойствами. Разработаны оптимальные условия процесса, позволяющие варьировать содержание серы в полученных материалах. Нарботана экспериментальная лабораторная партия новых серно-полимерных композитов для испытаний в расширенных лабораторных условиях в качестве вулканизирующего агента.

Разработаны составы на их основе, оптимальные условия для смешивания и вулканизации резиновых смесей. Испытания физико-механических и эксплуатационных свойств каучуков на их основе показали эффективность и перспективы их дальнейших исследований для применения в производстве шин и резиновых изделий.

Разработанная технология производства новых вулканизирующих веществ на основе активированной попутной серы и полистирола является многообещающей и может быть рекомендована для использования при производстве резиновых изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Ключевые слова:** модифицированная полимерная сера, полистирол, резина, каучук, вулканизация.

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 46 – 54

UDC 541.128:678.744

**A.S. Darmenbayeva<sup>1</sup>, A.K. Zharmagambetova<sup>1</sup>, A.S. Auyezkhanova<sup>1</sup>,  
A.I. Jumekeyeva<sup>1</sup>, El-Sayed Negim<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>JSC "Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky", Almaty

<sup>2</sup>University of Wolverhampton, United Kingdom

E-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru)

**SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF SUPPORTED  
POLYACRYLAMIDE-STABILIZED Pd-Ag CATALYSTS**

**Abstract.** Low-percentage mono- and bimetallic polyacrylamide-stabilized Pd and Ag nanoparticles fixed on the surface of zinc oxide have been synthesized. Catalysts without treatment of zinc oxide with polymer have been prepared to determine the effect of polyacrylamide on the catalytic properties of palladium and silver monometallic systems. Preliminary treatment of inorganic oxide with polyacrylamide leads to an increase in the dispersion of palladium particles. The formation of palladium and silver nanoparticles on the surface of zinc oxide have been confirmed by transmission electron microscopy. A palladium catalyst stabilized with PAA is characterized by the formation of fine metal particles with a size of 10-15 nm. The catalytic activity of polymer-stabilized mono- and bimetallic catalysts in the hydrogenation of 2-propyn-1-ol and propen-2-ol-1 at 40°C and atmospheric pressure of hydrogen have been studied. The obtained bimetallic catalyst during the hydrogenation of alkynol to alkenol exhibits high activity and a selectivity of 97.0% with a conversion of 98.6%. The resulting propen-2-ol-1 was hydrogenated to propanol on palladium-silver catalyst, in contrast to the processes occurring in the presence of a monometallic palladium catalyst. Analysis of the results confirms that the bimetallic catalyst is optimal, at which the reaction rate and selectivity for the alkenol are maximal. The introduction of silver helps to suppress a significant increase in selectivity.

**Key words:** polymer-metal complexes, bimetallic catalyst, hydrogenation, 2-propyn-1-ol, palladium catalysts.

**Introduction**

In recent decades, a significant interest of researchers working in the field of catalysis is aimed at the design of new types of catalysts that have high activity, selectivity and stability. Approaches used in nanotechnology, materials science, achievements in macromolecular and coordination chemistry, many other branches of knowledge are used for these purposes. Thus, the structure, size and homogeneity of the supported active phase are of great importance for the catalysts most demanded in industry [1-4]. Reducing the particle size contributes to an increase in the number of catalytic sites involved in the process, and, consequently, to an increase in the activity of the catalyst with a low metal content. In recent years, polymers with various functional groups have been actively used to create such systems. Their main functions are stabilization of metal nanoparticles, fixation of the latter on the surface of supports.

Various approaches in the creation of such catalysts are presented in the literature [5-8]. In many cases, the nanoscale metal particles are formed on the surface of the supports in the preparation of supported catalysts, their further calcination and reduction, the polymer, as a rule, not involved in the catalytic process as part of the active phase. These works are mainly devoted to palladium catalysts. At the same time, interest in gold and silver nanoparticles has increased with the development of nanotechnology. There have appeared papers on their application in catalytic processes [9-10].

We have developed a simple and sufficiently reliable method of preparation of polymer-metal catalysts fixed on oxides [11-12], consisting in the sequential adsorption of functional polymers, and then the metal on the surface of the oxides. High catalytic activity of such palladium and nickel catalysts in the

hydrogenation reaction was demonstrated. In this paper, we consider the methods for the preparation of bimetallic palladium-silver catalysts for the hydrogenation of 2-propyn-1-ol as a model compound.

### Experimental

*Reagents.* The 2-Propyn-1-ol of chemically grade was purified by distillation, the purity was determined by chromatography. The ethanol (reagent grade), PdCl<sub>2</sub> (reagent grade), HCl (reagent grade,  $\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$ ), AgNO<sub>3</sub> (pure for analysis) and polyacrylamide ( $M_w = 500 \text{ kDa}$ , "Sigma Aldrich") were used without further purification. The zinc oxide (reagent grade) with a specific surface area of about  $10.2 \text{ m}^2/\text{g}$  was used as an inorganic support.

*Preparation of 1%Pd-PAA/ZnO, 1%Ag-PAA/ZnO and 1%Pd-Ag(3:1)-PAA/ZnO catalysts.* The catalysts were prepared by the adsorption method according to the procedure proposed in [13]. An aqueous solution of polymer (5 ml) containing 0.0067 g of PAA was added to the aqueous suspension of the support (1 g of zinc oxide in 5 ml of water) by dropping. The mixture was stirred continuously for 2 hours at room temperature. The amount of used polymer to prepare the catalyst was taken from a calculation of one transition metal atom per one macromolecular unit. Then, to the suspension of the polyacrylamide-modified zinc oxide were added a solution of palladium chloride (silver nitrate) (5ml) dropwise, which contains 0.0101g of metal(s) and the mixture was further stirred for 3 hours until the metal was completely bound with polymer-modified system. The obtained catalysts kept in the mother liquor for 16 hours and then were washed with distilled water and dried in air.

In the case of obtaining bimetallic systems, metals were supported sequentially - first silver, then palladium. The amount of metals was taken from a calculation for the preparation of 1% catalysts with the ratio of metals Pd:Ag = 3:1.

*The analysis of catalysts.* The extent of attachment of the components was determined by the difference of metal ions concentration in mother liquor before and after sorption. The palladium ions concentration was determined on an SPh-2000 spectrophotometer at wavelength  $\lambda_{\text{Pd}} = 410 \text{ nm}$ . The silver ions concentration was determined on an ANION-4100 ionometer using ion-selective electrodes (Elis131Ag, Elis131Cu). The ionometer was calibrated using a series of standard solutions of silver nitrate with a concentration of  $10^{-2}$ - $10^{-7} \text{ mol/l}$ . Analysis of mother liquors after sorption showed that the supported metals amount is about 99.0%.

The electron-microscopic studies were performed on a "EVO 50 XVP" (Carl Zeiss) scanning electron microscope (SEM).

TEM (transmission electron microscopy) patterns of samples were obtained on a JEM-1011 transmission electron microscope with a Morada (OLYMPUS) CCD-digital camera from Geol (Japan) by method of suspensions.

*Hydrogenation of 2-propyn-1-ol.* Hydrogenation were carried out in thermostatic glass vessel with constant shaking (600-700 oscillations per minute). The reaction was carried out in ethanol (20ml) at 40°C and atmospheric pressure of hydrogen. The weight of the catalyst was 0.05 g. Catalysts were treated with hydrogen during 0.5 hour before reactant was added into the reactor. The substrate concentration was 0.11 mol/l. The volume of the introduced substrate calculated for the absorption of 100 mL hydrogen. The reaction rate was calculated from the change of hydrogen absorption per unit time.

The analysis of hydrogenation products was carried out on Khromos GKh-1000 ("Khromos", Russia) using a flame ionization detector in an isothermal mode and a capillary column BP21 (FFAP) with 50 m length and 0.32 mm inner diameter polar phase (PEG modified with nitroterephthalate). The column was maintained at 90°C, the temperature in the evaporation chamber was 200°C. Helium was used as a carrier gas. The sample volume was set to 0.2  $\mu\text{l}$ . Reaction mixture samples were taken 4-5 times during the experiment. The selectivity of the catalyst was defined as the proportion of the main product among all reaction products at a given conversion rate.

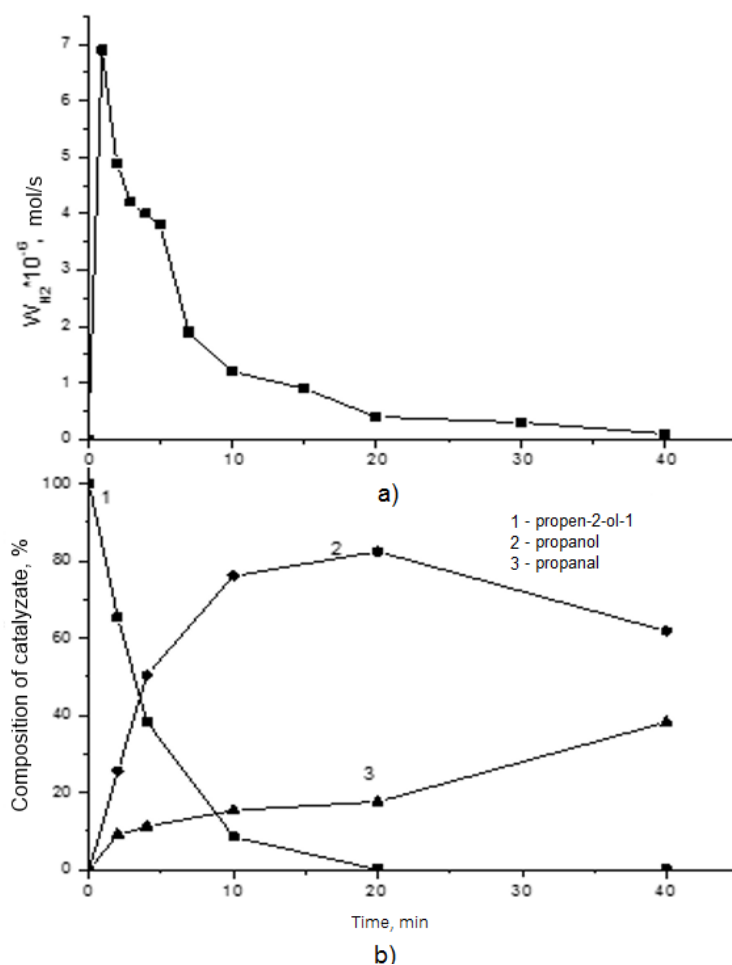
### Results and discussion

Hydrogenation of 2-propyn-1-ol is carried out with formation of propene-2-ol-1 (1) and the latter is converted into the propanol (2). Depending on the nature of the catalyst also may be formed propanal (3) [14-17]:





Hydrogenation of propen-2-ol-1 on 1%Pd-PAA/ZnO have been carried out in comparison (Figure 2). The reaction rate drops sharply from the first minutes. The process ends with the full conversion of the alkenol to the reaction products.



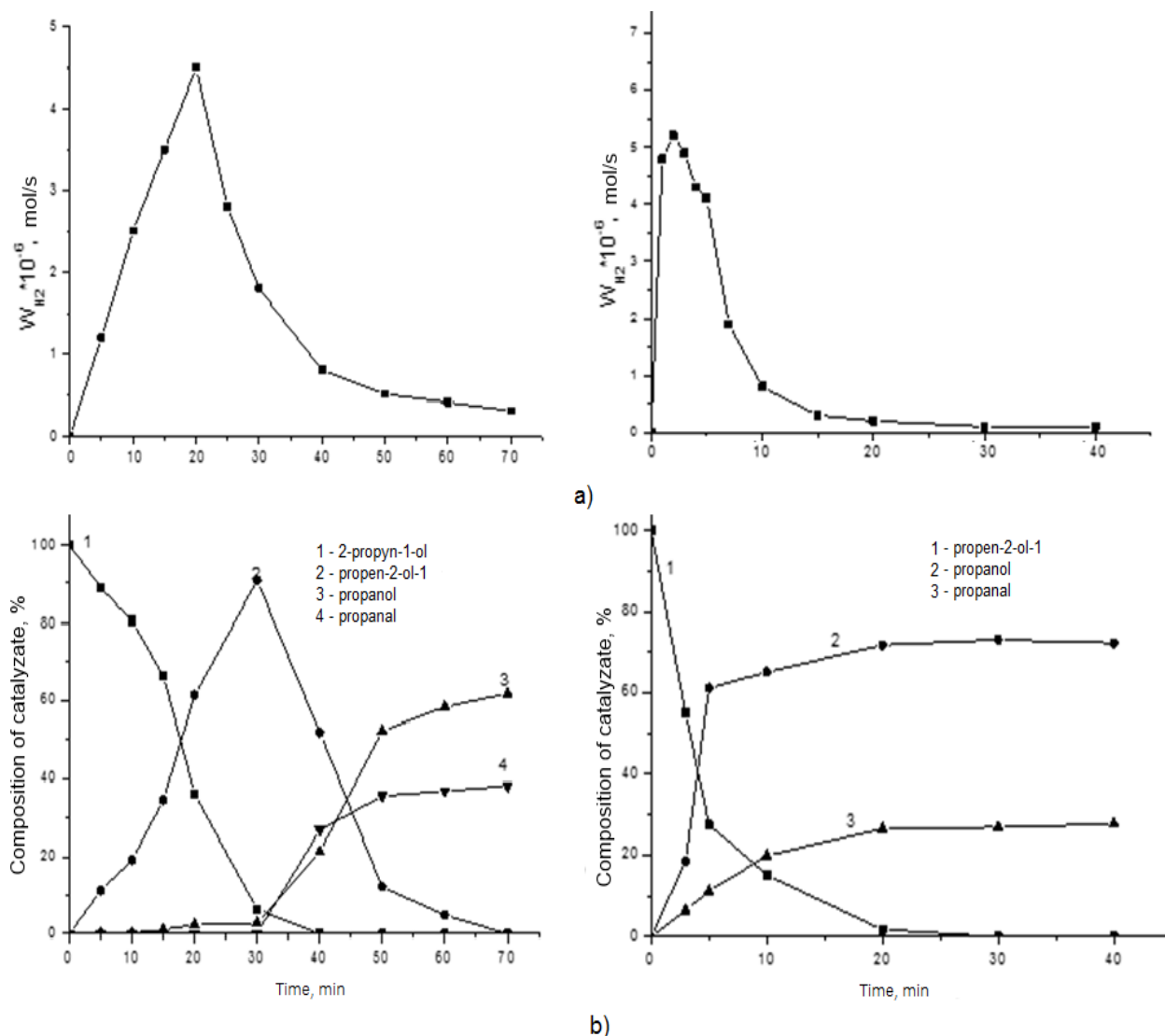
Experimental conditions: catalyst weight 0.05 g, temperature 40°C, pressure  $H_2$  0.1 MPa, solvent - ethyl alcohol

Figure 2 – Rate (a) and the diagram of the composition of formed reaction products (b) of the hydrogenation of propen-2-ol-1 on 1%Pd-PAA/ZnO catalyst

It should be noted that, as in the case of hydrogenation of propen-2-ol-1, formed during the reduction of 2-propyn-1-ol, propanol predominantly accumulates in the reaction products, the amount of which decreases after complete conversion of the initial alkyne, and the propanal increases. (Figure 2, b).

It should be noted that, the propanol is mainly accumulated as in the case of hydrogenation of propen-2-ol-1, formed during the reduction of 2-propyn-1-ol in the reaction products. The amount of propanol decreases after full conversion of the initial alkyne, and the propanal increases (Figure 2, b).

The rate of hydrogenation of 2-propyn-1-ol increases gradually when silver was added to the catalyst composition in the ratio Pd:Ag = 3:1 and reaches the maximum value ( $4.5 \cdot 10^{-6}$  mol/s) after ~ 25 minutes after the reaction initiation, and then falls sharply (Figure 3, a). According to chromatographic analysis, at this time, the reaction medium was observed accumulation of substantially only the olefinic alcohol – 2-propen-1-ol (Figure 3, a). I.e. the selective hydrogenation of alkyne to alkenol occurs, the yield of which on this catalyst reaches 87.2%, and then sharply decreases, which is associated with the formation of both propanol and propanal as the reaction product. The resulting propen-2-ol-1 was hydrogenated to propanol on palladium-silver catalyst, in contrast to the processes occurring in the presence of a monometallic palladium catalyst. This catalyst does not show a decrease in propanol content. It can be assumed that propen-2-ol-1 is predominantly isomerized to the aldehyde.



Experimental conditions: catalyst weight 0.05 g, temperature 40°C, pressure H<sub>2</sub> 0.1 MPa, solvent - ethyl alcohol

Figure 3 – Rates (a) and the diagrams of the composition of formed reaction products (b) of the hydrogenation of 2-propyn-1-ol and propen-2-ol-1 on 1%Pd-Ag(3:1)-PAA/ZnO catalyst

When hydrogenating propene-2-ol-1 (Figure 3, b), the course of the kinetic curve, also the change in the composition of the reaction mixture in time, almost completely corresponds to the results obtained during the hydrogenation of 2-propyn-1-ol starting from 25-30 minutes, when the alkanol was completely converted to alkenol.

Thus, the correlation between the change in the composition of the reaction mixture and the rate of the hydrogenation reaction of both the tested alkyne and the alkenol on all the studied catalysts was found.

The hydrogenation of 2-propyn-1-ol on synthesized catalysts is presented in Table 1. The catalysts have been prepared without polymer treatment with zinc oxide to determine the effect of polyacrylamide on the catalytic properties of palladium and silver monometallic catalysts. It was found that the introduction of polyacrylamide in the catalysts leads to a significant improvement in their catalytic properties. Thus, the reaction rate on palladium and silver catalysts without a polymer is more than 2-4 times lower than for similar polymer-containing catalysts. The yield of propen-2-ol-1 and, accordingly, the selectivity of the process were increased. The reaction rate is low on both monometallic silver catalysts and the process spontaneously stops. The maximum conversion did not exceed 11%. At the same time, propanal did not form on the silver catalyst (Table 1).

Analysis of the results confirms that the bimetallic catalyst is optimal, at which the reaction rate and selectivity for the alkenol are maximal. The introduction of silver helps to suppress the isomerization process and a significant increase in selectivity, which is consistent with the data in [18-19].

Table 1 – Hydrogenation of 2-propyn-1-ol in the presence of one-percent monometallic Pd, Ag and bimetallic Pd-Ag catalysts

| Catalysts          | Reaction rate, $W \cdot 10^{-6}$ , mol/s | Composition of catalyzate, % |          |          | Selectivity of C=C, % |
|--------------------|--|------------------------------|----------|----------|-----------------------|
|                    |  | propen-2-ol-1                | propanol | propanal |                       |
| Pd /ZnO            | 2.1                                      | 34.6                         | 13.4     | 7.5      | 62.3                  |
| Pd-PAA/ZnO         | 4.5                                      | 50.8                         | 1.4      | 0.4      | 96.6                  |
| Ag /ZnO            | 0.3                                      | 8.7                          | 2.3      | 0        | 79.9                  |
| Ag-PAA/ZnO         | 1.2                                      | 9.2                          | 1.5      | 0        | 86.0                  |
| Pd-Ag(3:1)-PAA/ZnO | 4.5                                      | 95.7                         | 2.8      | 0.1      | 97.0                  |

Conditions: T= 80°C; P = 1atm;  $m_{\text{kat}} = 0.05\text{g}$ ; solvent -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

The increase in activity and selectivity of catalysts in the modification of their polyacrylamide is probably due to the formation of a layer of polymer with embedded particles of the active phase (palladium, silver or their mixture) on the zinc oxide surface, which was confirmed by electron microscopy.

Thus, when comparing the photomicrographs of 1%Ag/ZnO and 1%Ag-PAA/ZnO samples obtained by scanning electron microscopy (SEM), it was found that the aggregates in the form of thin coiled needle-like films of the polyacrylamide compound with silver ions was formed on the PAA-modified surface of ZnO in contrast to a catalyst without a polymer (Fig. 4, b).

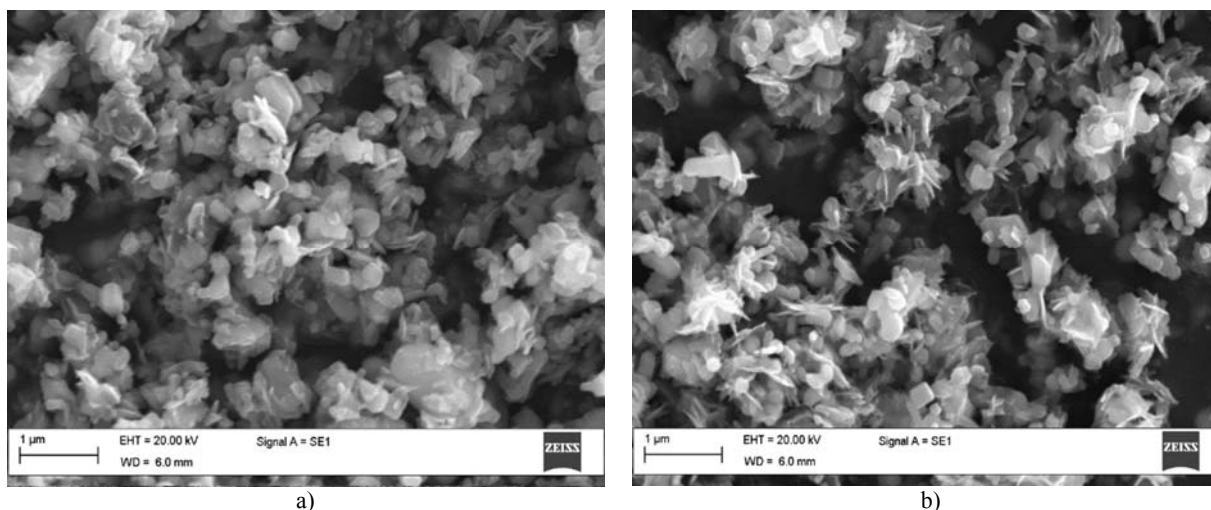


Figure 4 - Micrograph (SEM) of 1% Ag/ZnO (a) and 1%Ag-PAA/ZnO (b)

The formation of the polymer-metal complex on the surface of zinc oxide was confirmed by transmission electron microscopy (TEM). Thus, the polyacrylamide film with impregnations of silver nanoparticles (30-40 nm) uniformly distributed in the polymer matrix was observed on a microphotography of 1%Ag-PAA/ZnO catalyst (Fig. 5).

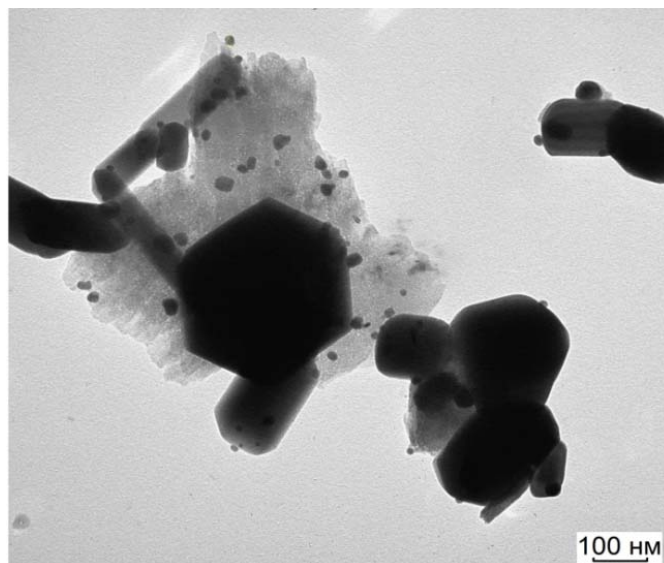


Figure 5 - Micrograph (TEM) of 1% Ag-PAA/ZnO

A palladium catalyst prepared with the participation of PAA is also characterized by the formation of fine metal particles with a size of 10-15 nm, which uniformly covered the surface of the support (Figure 6).

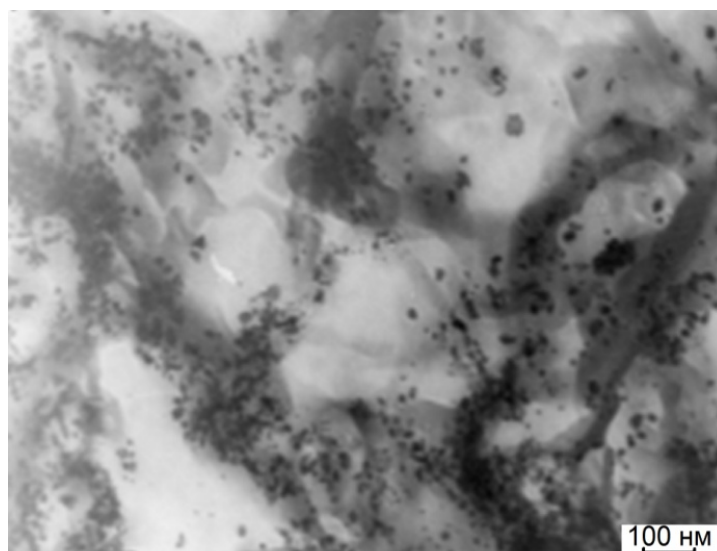


Figure 6 - Micrograph (TEM) of 1%Pd-PAA/ZnO

Earlier, we showed that in the polymer-free system obtained by supporting an aqueous solution of palladium chloride to zinc oxide, the active phase of the catalyst is a particle size of 30-35 nm, which is quite randomly distributed on the surface of zinc oxide [20]. Thus, pretreatment of inorganic oxide with polyacrylamide leads to an increase in the dispersion of palladium particles, which is probably due to complexation and stabilization of palladium by polyacrylamide.

The bimetallic catalyst was characterized by the formation of active phase particles with sizes of 30-40 nm, as in monometallic silver (Figure 7). Probably, both metals enter into the composition of such particles, since during the hydrogenation of 2-propyn-1-ol in propen-2-ol-1 showed the highest selectivity on these catalysts.



Figure 7 - Micrograph (TEM) of 1%Pd-Ag(3:1)-PAA/ZnO

According to the data of [21-22], bimetallic clusters are formed on the surface of the catalyst by successive deposition of palladium and then silver onto supports, followed by their calcination and reduction; they are possibly responsible for the selective hydrogenation of acetylene to ethylene. It is possible to form nanoparticles by the Core-Shell type [23] with the use of polymer-stabilizer.

Thus, the method for the preparation of polyacrylamide-stabilized palladium-silver catalyst on zinc oxide has been developed. The obtained composite exhibits high activity and selectivity in the hydrogenation of 2-propyn-1-ol to propen-2-ol-1 with the yield of the desired product of 95.7% and 97% selectivity. High-temperature stages of calcination and reduction are eliminated in the preparation of the catalyst, which greatly simplifies the procedure for their synthesis.

#### REFERENCES

- [1] Pomogailo A.D., Kalinina K.S., Golubeva N.D., Dzhardimaliyeva G.I., Pomogaylo C.I., Knerel'man Ye.I., Protasova S.G., Ionov A.M. Polymer-immobilized rhodium complexes forming in situ: preparation and catalytic properties. // *Kinetics and Catalysis*. - 2015. - Vol. 56, №5. - P. 694-702 (in Russ.).
- [2] Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2001. - Vol. 173, №1. - P. 75-98.
- [3] Song J. R. et al. Preparation and characterization of novel Pd/SiO<sub>2</sub> and Ca-Pd/SiO<sub>2</sub> eggshell catalysts with porous hollow silica // *Applied Surface Science*. - 2006. - Vol. 253, №5. - P. 2678-2684.
- [4] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges // *ACS Catalysis*. - 2011. - Vol.7, №1. - P. 819-835.
- [5] Pomogailo A.D., Rozenberg A.S, Uflyand I.Ye. Nanoparticles of metals in polymers. - M.: Chemistry, 2000. - 672 p. (in Russ.).
- [6] Pomogailo A.D., Dzhardimaliyeva G.I. Hybrid Polymer-Immobilized Nanosized Pd Catalysts for Hydrogenation Reaction Obtained via Frontal Polymerization // *Journal of Catalysis*. - 2012. - Vol. 2013. - 12 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/276210>
- [7] Somorjai G. A., Song H., Rioux R. M., Hoefelmeyer J. D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties // *American Chemical Society*.-2006. -Vol. 128.-P. 3027-3037.
- [8] Sidorov A.I., Sul'man E.M., Bronshteyn L.M., Ankudinova G.V., Avtushenko Y.Y., Mirzoyeva Y.Sh., Baukova Y.Y., Valetskiy P.M. Hydrogenation of 6,10,14-trimethylpentadeca-3,5-dien-2-one on rhodium-containing polymer catalysts // *Kinetics and catalysis*. - 1993. - Vol.34, №1. - P.87-89 (in Russ.).
- [9] Ayyappana S., Gopalana R.S., Subbanna G.N., Rao C.N. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts // *Journal of Mat. Res*. - 1997. - Vol. 12, №02. - P. 398-401.
- [10] Gupta S., Uhlmann P., Agrawal M., Chapuis S., Oertel U., Stamm M. Immobilization of Silver Nanoparticles on Responsive Polymer Brushes // *Macromolecules*. - 2008. - Vol. 41, № 8. - P. 2874-2879.
- [11] Zharmagambetova A.K., Kutsevol N.V., Auyezkhanova A.S., Talgatov E.T. Supported polymer-stabilized palladium catalysts for hydrogenation // *Bulletin of NAS RK. Series of chem*. - 2015. - №2. - P. 95-99 (in Russ.).
- [12] Bekturov Ye.A., Kudaybergenov S.Ye., Zharmagambetova A.K., Iskakov R.M., Ibrayeva ZH.Ye., Shmakov S.N. Polymer-Protected Nanoparticles of Metals. - Almaty, 2010. - 274p. (in Russ).

- [13] Zharmagambetova A.K. Catalyst for the hydrogenation of C<sub>15</sub> acetylene alcohol and the process for its preparation. Prepatent of the Republic of Kazakhstan №12356 (in Russ.).
- [14] Zharmagambetova A., Mukhamedzhanova S., Selenova B and etc. 2-Propen-1-ol hydrogenation and isomerization on polymer-palladium complexes: effect of polymer matrix // *Journal of Mol. Catal.* - 2001. - Vol.177, №1. - P. 165-170.
- [15] Leung D.H., Bergman R.G., Raymond K.N. Highly Selective Supramolecular Catalyzed Allylic Alcohol Isomerization // *Journal of American Chemical Society.* - 2007. – Vol. 129, №10. - P. 2746-2747.
- [16] Musolino M.G., Caia C.V., Mauriello F., Pietropaolo R. Hydrogenation versus isomerization in the reaction of cis-2-butene-1, 4-diol over supported catalysts: The role of Group VIII transition metals in driving the products selectivity // *Applied Catalysis A: General.* - 2010. - Vol. 390, №1. - P. 141-147.
- [17] Sadeghmoghaddam E., Gaieb K., Shon Y.-S. Catalytic Isomerization of Allyl Alcohols to Carbonyl Compounds using Poisoned Pd Nanoparticles // *Applied Catalysis A: General.* - 2011. - Vol. 405, №1. - P. 137-141.
- [18] Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Ismagilov Z.R. Properties of Pd–Ag/C Catalysts in the Reaction of Selective Hydrogenation of Acetylene // *Kinetics and Catalysis.* – 2017. - Vol. 58, № 5. – P. 649–654.
- [19] Aich P., Wei H., Basan B., Kropf A.J., Schweitzer N.M., Marshall Ch.L., Miller J.T., Meyer R.I. Single Atom Alloy Pd-Ag Catalyst for Selective Hydrogenation of Acrolein // *Journal of Physical Chemistry C.* - 2015. - Vol.119, №32. - P.18140-18148.
- [20] Zharmagambetova A.K., Seytkaliyeva K.S., Talgatov E.T., Auyezkhanova A.S., Dzhardimaliyeva G.I., Pomogailo A.D. Polymer-modified supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene compounds // *Kinetics and Catalysis.* - 2016. - Vol.57, №3. - P.362-369 (in Russ.).
- [21] Pachulski A., Schödel R., Claus P. Performance and regeneration studies of Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Applied Catalysis A: General.* - 2011. - Vol. 400, №1-2. - P. 14-24.
- [22] Jin Y., Datye A., Rightor Ed., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. The Influence of Catalyst Restructuring on the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene // *Journal of Catalysis.* - 2001. - Vol. 203, №2. - P. 292-306.
- Mitsudome T., Urayama T., Yamazaki K., Maehara Y., Yamasaki J., Gohara K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes // *ACS Catal.* - 2016. - Vol. 6. - P.666–670.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 55 – 61

UDC 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

Zh.K. Shomanova<sup>1</sup>, R.Z. Safarov<sup>2</sup>, A. Auezhanova<sup>3</sup>,  
A.S. Zhumakanova<sup>3</sup>, Yu.G. Nosenko<sup>4</sup>, A.K. Tleulesov<sup>5</sup>, V.V. Larichkin<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Pavlodar State Pedagogical Institute, Pavlodar, Kazakhstan;

<sup>2</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan;

<sup>3</sup>D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electro chemistry, Almaty, Kazakhstan;

<sup>4</sup>Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan;

<sup>5</sup>S. Toraigyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Kazakhstan;

<sup>6</sup>Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

e-mail: [ruslanbox@yandex.ru](mailto:ruslanbox@yandex.ru)

## STUDY OF COMPOSITE CATALYSTS CONTAINING SLUDGE OF FERROALLOY PRODUCTION IN THE PROCESS OF CYCLOHEXANE OXIDATION

**Abstract.** Wastes from metallurgical production contain a significant amount of valuable elements such as iron, chromium, manganese, titanium, aluminum. The introduction of small and dispersed fractions in the smelting furnace leads to disturbances in the technological regime. Therefore, these wastes are accumulated in various types of storages. To increase the efficiency of the use of resources, it is necessary to utilize these wastes. The main ways of utilization are agglomeration, as well as the addition in building materials as additives. It is proposed to combine these ways with a new approach to utilization – the production of catalysts for processing hydrocarbon raw materials. We have obtained catalysts using sludge from the system of wet gas cleaning (WGCS) as an active phase and inorganic oxides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO as carriers. Elemental analysis has shown significant presence of chromium – 6-12% and iron 1.5-3.2% (5.7% in initial WGCS). Mn was found in trace amounts in clear WGCS. Surface analysis has shown significant increasing in value of specific surface approximately in two times in case of using SiO<sub>2</sub> as a carrier. So, it was shown that using of carriers of various nature can lead to change some surface properties in given direction. In the studied process of cyclohexane oxidation over the obtained catalysts in the given conditions (temperature - 40 °C, the reaction duration - 240 min) the conversion of cyclohexane achieved 6-9%. Finally, it was found that there is a notable dependence between the value of specific surface and catalytic activity of studied samples.

**Keywords:** cyclohexane, oxidation, ferroalloys, waste, catalyst.

### Introduction

It is known, that approximately 700 million tons of industrial waste are produced in Kazakhstan every year. According to the Ministry of environmental protection, «in our country more than 22 billion tons of waste are accumulated. More than 16 billion tons from them are technogenic mineral concretion and about 6 billion tons are dangerous waste» [1].

The problem of industrial waste utilization is actual not only for Kazakhstan, but for the wide range of other countries, which has developed industry [2]. The waste of metallurgical industry have great importance because of content. It is known, that a number of valuable elements, especially transitional metals, such as chromium, iron, manganese, vanadium, titanium are in the content of ashes and slimes of metallurgical industry. The content of some of these elements in metallurgical waste achieves such level, that waste storages can be considered as a secondary mine for mining of these valuable metals.

Utilization of metallurgy industry waste is necessary for creation of a closed-loop production with maximal economic and ecological efficiency [3]. A closed-loop production in metallurgy is mainly based on using of the waste in building materials production [4]. However, the valuable elements presented in the waste are used without enough effectiveness at production of building materials. It is much more effective to obtain catalysts from that kind of waste.

At ferroalloy plants, ferromanganese, ferrosilicon, ferrochromium are produced. Industrial products determine the composition of waste. Thus, in sludge of ferroalloys production, significant amounts of manganese and chromium are contained in addition to iron [5]. These elements are catalytically active and are included in the active phases of many catalysts [6-10]. Waste of aluminum production besides iron compounds also contains valuable components - aluminum and titanium. These metals are also actively involved in catalytic processes [11-14].

The preceding discussion points that utilization of industrial waste of ferroalloy plant by obtaining of catalysts for various chemical processes is a prospective and actual way. We have researched the wastes of ferroalloy plants of Kazakhstan (Aksu ferroalloy plant, Aktobe ferroalloy plant). In our work, we offer another way of utilization of ash and sludge wastes of ferroalloy production – obtaining of catalysts for various processes of hydrocarbon-containing raw materials refining. The way is characterized by high economic efficiency because it is offered not just to utilize the waste, but obtain on their basis of new profitable product.

### **Experimental**

*Preparation of catalysts.* Samples of wet gas cleaning sludge (WGCS) were dried in drying oven at the temperature of 100 °C within 1 hour and grinded in a mortar. Composite catalysts were prepared based on WGCS and oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO. To obtain a catalyst of the type WGCS/X, where X is the carrier we took sample of WGCS – 1,0 g, sample of carrier – 1,0 g, then placed it in a weighing bottle with a ground cover, poured 10 ml. of distilled water and stirred for 3 hours. After mixing, excess water was poured off, the remaining suspension was air dried for 24 hours.

*Elemental analysis.* Analysis was performed using energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy with energy dispersive system for microanalysis INCA Energy 450, set on scanning electron microscope JSM-6610LV ("JOEL", Japan). Spectra were obtained three times with calculation of average value.

*The surface investigation.* The surface investigation was performed by low-temperature nitrogen adsorption using method BET on "AccuSorb" unit ("Micromeritics", USA). A charge of sample (0.1 g) was placed in a special vial, then vacuumed at 200 °C within 3 – 4 hour. The definition of the surface of a catalyst was performed with measurement of nitrogen adsorption at the temperature of –196 °C. Calculation of porosity by isotherms of nitrogen adsorption and desorption in the pores of the sample was performed with kit software.

#### *Cyclohexane oxidation*

The oxidation of cyclohexane was carried out on the installation, composed from magnetic stir, thermostatic three-neck glass reactor and volumetric burette. Acetonitrile as a solvent (1.2 ml), sample of catalyst (0.03 g), cyclohexane (0.3 ml), and hydrogen peroxide (0.9 ml of 30% aqueous solution) as an oxidant were consistently placed into the reactor. Stirring of reaction mixture was conducted using magnetic stir. Temperature - 40 °C. The pressure - atmospheric. Duration of the reaction – 240 minutes.

#### *Chromatographic analysis*

Reaction products were analyzed using GLC. Analysis was carried out on chromatograph Chromos GC-1000 (Russia).

### **Results and discussion**

*Elemental analysis* of catalysts showed redistribution of elemental composition with characteristic increase of containing of elements dominating in supporter in comparison with initial sample of WGCS



(Tables 1-4). Catalyst WGCS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows increased containing of aluminium, WGCS/SiO<sub>2</sub> – silicon, WGCS/ZnO – zinc. The results are quite natural. As well in the case of supported catalysts in comparison with the initial WGCS some elements, presented in small amounts (Zn, Mn, S, K), are disappeared. This can be explained by the sensitivity of the device to the elements present in negligible concentrations.

Table 1 – Results of elemental analysis of WGCS

|            | Containing of element (wt.%) |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |        |
|------------|------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
|            | C                            | O     | Mg    | Al   | Si   | S    | K    | Ca   | Cr   | Mn   | Fe   | Zn   | Total  |
| Spectrum 1 | 15.55                        | 31.84 | 29.35 | 1.32 | 7.15 | 1.22 | 0.08 | 0.29 | 6.95 | 0.30 | 5.73 | 0.22 | 100.00 |
| Spectrum 2 | 15.42                        | 32.68 | 29.58 | 1.21 | 7.25 | 1.25 | 0.11 | 0.34 | 6.23 | 0.21 | 5.52 | 0.21 | 100.00 |
| Spectrum 3 | 14.62                        | 31.94 | 29.90 | 1.09 | 7.35 | 1.21 | 0.08 | 0.34 | 7.05 | 0.28 | 5.85 | 0.27 | 100.00 |
| Average    | 15.20                        | 32.15 | 29.61 | 1.21 | 7.25 | 1.23 | 0.09 | 0.32 | 6.74 | 0.26 | 5.70 | 0.23 | 100.00 |

Table 2 – Results of elemental analysis of catalyst WGCS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

|            | Containing of element (wt.%) |      |       |      |      |       |      |        |
|------------|------------------------------|------|-------|------|------|-------|------|--------|
|            | O                            | Mg   | Al    | Si   | Ca   | Cr    | Fe   | Total  |
| Spectrum 1 | 40,67                        | 5,59 | 36,70 | 3,26 | 0,15 | 10,84 | 2,80 | 100,00 |
| Spectrum 2 | 38,06                        | 7,97 | 27,46 | 3,32 | 0,35 | 18,27 | 4,57 | 100,00 |
| Spectrum 3 | 41,53                        | 7,97 | 33,40 | 5,59 | 0,25 | 8,92  | 2,35 | 100,00 |
| Average    | 40,08                        | 7,17 | 32,52 | 4,06 | 0,25 | 12,68 | 3,24 | 100,00 |

Table 3 – Results of elemental analysis of catalyst WGCS/SiO<sub>2</sub>

|            | Containing of element (wt.%) |      |      |       |      |      |      |        |
|------------|------------------------------|------|------|-------|------|------|------|--------|
|            | O                            | Mg   | Al   | Si    | Ca   | Cr   | Fe   | Total  |
| Spectrum 1 | 44,77                        | 5,98 | 1,00 | 35,54 | 0,30 | 9,68 | 2,72 | 100,00 |
| Spectrum 2 | 47,15                        | 5,00 | 0,68 | 38,03 | 0,20 | 6,88 | 2,06 | 100,00 |
| Spectrum 3 | 45,86                        | 6,42 | 0,99 | 34,65 | 0,15 | 9,42 | 2,51 | 100,00 |
| Average    | 45,92                        | 5,80 | 0,89 | 36,07 | 0,22 | 8,66 | 2,43 | 100,00 |

Table 4 – Results of elemental analysis of catalyst WGCS/ZnO

|            | Containing of element (wt.%) |      |      |      |      |      |      |       |        |
|------------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|
|            | O                            | Mg   | Al   | Si   | Ca   | Cr   | Fe   | Zn    | Total  |
| Spectrum 1 | 22,86                        | 6,10 | 1,01 | 2,25 | 0,12 | 7,51 | 1,82 | 58,33 | 100,00 |
| Spectrum 2 | 22,01                        | 5,44 | 0,82 | 2,13 | 0,14 | 5,12 | 1,57 | 62,78 | 100,00 |
| Spectrum 3 | 22,53                        | 6,75 | 0,95 | 2,77 | 0,24 | 5,44 | 1,52 | 59,79 | 100,00 |
| Average    | 22,47                        | 6,10 | 0,93 | 2,39 | 0,16 | 6,02 | 1,64 | 60,30 | 100,00 |

#### *The surface investigation*

Results of analysis are shown in figures 1-4. Calculated values of pore volume and specific surface are given in table 5.

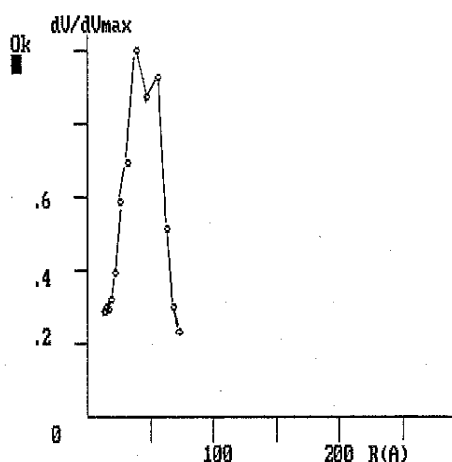


Figure 1 – BET analysis of WGCS

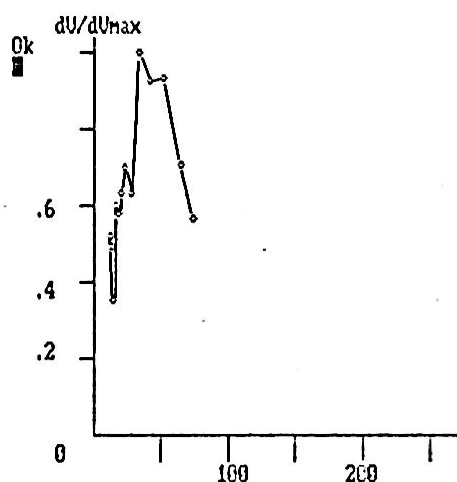


Figure 2 – BET analysis of catalyst WGCS/SiO<sub>2</sub>

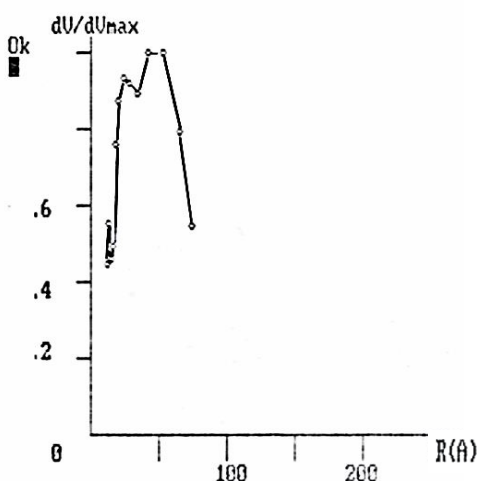


Figure 3 – BET analysis of catalyst WGCS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

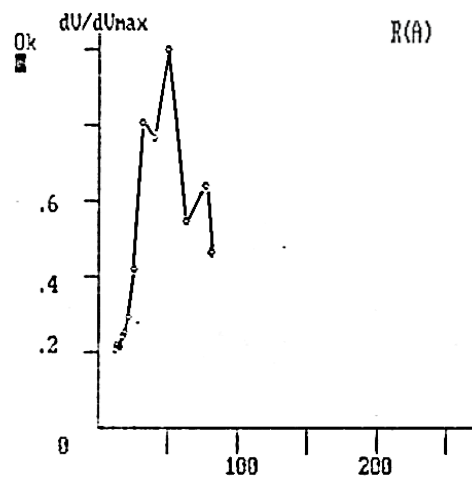


Figure 4 – BET analysis of catalyst WGCS/ZnO

Table 7 – Results of BET method analyses of composite catalysts based on FPW

| Sample                              | Total pore volume $V_{ads\ max}$ , ml/g | Specific surface $S_w$ , m <sup>2</sup> /g |
|-------------------------------------|---|--|
| WGCS                                | 149,19                                  | 23,81                                      |
| WGCS/ZnO                            | 89,45                                   | 17,55                                      |
| WGCS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 155,88                                  | 43,58                                      |
| WGCS/SiO <sub>2</sub>               | 166,04                                  | 56,08                                      |

Thus, as a result of comparing analysis of composite catalysts with active phase – WGCS it was found significant increase in surface properties when using as a supporter aluminium and silicon oxides. Using WGCS as an active phase of composite catalyst it is possible to improve structural properties of developed catalyst.

#### Cyclohexane oxidation

Powder catalysts WGCS/ZnO, WGCS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WGCS/SiO<sub>2</sub> were tested in the reaction of liquid phase oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide. In the process cyclohexanone (C-one) and cyclohexanol (C-ol) are produced.

When using powdered composite catalysts based on WGCS and inorganic oxide carriers as catalysts in the given conditions, the conversion of cyclohexane as well as selectivity of the process was sufficiently low. However, it has been observed that catalysts using silica and aluminum oxides as a

carrier showed higher activity in this process than the catalyst containing zinc oxide. This result agrees with the results of the investigation of surface properties obtained by the BET method. The BET method has shown that when using SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as carriers, the total pore volume and the specific surface area are significantly higher than when using ZnO. Thus, in this example, the dependence of the activity of the catalyst on its surface properties is clearly traced. Low yields of products may be due to the fact that during the preparation of this type of catalysts, high-temperature catalyst treatment has not been carried out, which, as previously shown [15], leads to an increase in the porosity and specific surface area of the catalyst. Therefore, this process appears to have a significant activating effect on the catalyst. The results of the experiments are given in Table 8.

Table 8 – The results of the oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide on powdered catalysts, based on the wet gas cleaning sludge of ferroalloy production

| № | Catalyst                             | Products |         | Conversion, % | Selectivity, %                                      |
|---|--------------------------------------|----------|---------|---------------|---|
|   |                                      | C-one, % | C-ol, % |               |   |
| 1 | WGCS /SiO <sub>2</sub>               | 4,9      | 4,4     | 9,3           | S <sub>C-one</sub> –52,7<br>S <sub>C-ol</sub> –47,3 |
| 2 | WGCS /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,8      | 4,8     | 8,6           | S <sub>C-one</sub> –44,2<br>S <sub>C-ol</sub> –55,8 |
| 3 | WGCS /ZnO                            | 3,7      | 2,3     | 6,0           | S <sub>C-one</sub> –61,7<br>S <sub>C-ol</sub> –38,3 |

### Conclusion

Thus, we have obtained catalysts using waste of ferroalloy production – sludge from the system of wet gas cleaning – as an active phase and inorganic oxides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO as supporters. Elemental analysis has shown significant presence of chromium – 6-12% and iron 1.5-3.2% (5.7% in initial WGCS). Mn was found in trace amounts in clear WGCS. Surface analysis has shown significant increasing in value of specific surface approximately in two times in case of using SiO<sub>2</sub> as a carrier. So, it was shown that using of carriers of various nature can lead to change some surface properties in given direction. In the studied process of cyclohexane oxidation over the obtained catalysts in the given conditions (temperature - 40 °C, the reaction duration - 240 min) the conversion of cyclohexane achieved 6-9%. Finally, it was found that there is a notable dependence between the value of specific surface and catalytic activity of studied samples.

### Acknowledgements

Financial support from Ministry of Education and Sciences of the Republic of Kazakhstan (5354/GF4 2015-2017) is greatly acknowledged

### REFERENCES

- [1] Abdinov R.Sh. *Vestnik KazNTU*. **2010**, 6, 72–76. (in Russ)
- [2] Nazarbayev N.A. Strategy of resource saving and transition to market. *M.: Mashinostroenie*, **1992**, 352 p. (in Russ)
- [3] Malikov A.N., Chupis V.N. *Povolzhskiy trgovno-ekonomicheskij zhurnal*. **2011**, 5, 19–25. (in Russ)
- [4] Khobotova E.B., Ukhanova M.I., Grayvoronskaya I.V., Kalmykova Yu.S. *Collection of scientific articles of 3<sup>rd</sup> Ukrainian meeting of ecologists with international participation. Vinnica, Ukraine*. **2011**, 114–116. (in Russ)
- [5] Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Y., Leont'ev L.I. *Steel in Translation*. **2014**, 3, 236–242. (in Eng)
- [6] Li Y., Zhou R.-X., Lai G.-H. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. **2006**, 1, 105–110. (in Eng)
- [7] Saeidi M., Hamidzadeh M. *Research on Chemical Intermediates*. **2017**, 4, 2143–2157. (in Eng)
- [8] Nikoorazm M., Ghorbani-Choghamarani A., Noori N. *Research on Chemical Intermediates*. **2016**, 5, 4621–4640. (in Eng)
- [9] Rayati S., Sheybanifard Z. *Journal of the Iranian Chemical Society*. **2016**, 3, 541–546. (in Eng)
- [10] Yang T., Chen W., Chen L., Liu W., Zhang D. *Proceedings of the conference Energy Technology 2016. Cham*. **2016**, 173–180. (in Eng)
- [11] Lavrenov A. V., Saifulina L.F., Buluchevskii E.A., Bogdanets E.N. *Catalysis in Industry*. **2015**, 3, 175–187. (in Eng)
- [12] Lizama L.Y., Klimova T.E. *Journal of Materials Science*. **2009**, 24, 6617–6628. (in Eng)
- [13] Zhang H., Li X., Jiao Y., Wang Z., Zhu Q., Wang J., Li X. *Petroleum Chemistry*. **2017**, 8, 666–672. (in Eng)
- [14] Yashnik S.A., Salnikov A. V., Kerzhentsev M.A., Saraev A.A., Kaichev V. V., Khitsova L.M., Ismagilov Z.R., Yamin J., Koseoglu O.R. *Kinetics and Catalysis*. **2017**, 1, 58–72. (in Eng)

[15] Shomanova Z.K., Safarov R.Z., Nosenko Y.G., Tashmukhambetova Z.K., Zharmagambetova A.K. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2016, 10, 1148–1152. (in Eng)

**Ж.К. Шоманова<sup>1</sup>, Р.З. Сафаров<sup>2</sup>, А. Ауезханова<sup>3</sup>,  
А.С. Жумаканова<sup>3</sup>, Ю.Г. Носенко<sup>4</sup>, А.К. Тлеулесов<sup>5</sup>, В.В. Ларичкин<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты, Павлодар, Қазақстан;

<sup>2</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразиялық ұлттық университеті, Астана, Қазақстан;

<sup>3</sup>Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан;

<sup>4</sup>Еуразия инновациялық университеті, Павлодар, Қазақстан;

<sup>5</sup>С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар, Қазақстан;

<sup>6</sup>Новосибирск мемлекеттік техникалық университеті, Новосибирск, Ресей

### **ФЕРРОКОРЫТПА ӨНДІРІСІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРДАН ҚҰРАСТЫРЫЛҒАН КОМПОЗИТТІК КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ ЦИКЛОГЕКСАН ТОТЫҒУЫ ПРОЦЕСІ НЕГІЗІНДЕ ЗЕРТТЕУ**

**Аннотация.** Металлургия өндірісінің қалдықтары темір, хром, марганец, титан, алюминий сияқты пайдалы элементтерден бірқатар мөлшерінде құрастырылған. Ұсақ және дисперстік фракцияларды қорыту пештерге енгізіуі технологиялық тәртібін бұзуына келтіреді. Сондықтан, осы қалдықтары әртірлі қоймаларда жиналып қалады. Ресурстар қолдану тиімділігін көтеру үшін осы қалдықтарды кәдеге жарату керек. Агломерация және құрылыс материалдырға қосымшалар ретінде қолдануы кәдеге жаратудын басты жолдары боп есептеледі. Кәдеге жарату үшін осы жолдарды жаңа көмірсутекті шикізат ұқсату үшін катализаторларды дайындау тәсілімен қиыстыруға ұсыныс жасалып тұр. Біз сулы газдан тазалау (СГТ) жүйесінен алынған қалдықтарды қолдану арқылы активтік фаза ретінде катализатор дайындадық және  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$  органикалық емес оксидтерді тасушы ретінде дайындадық. Элементтік талдыуы хромдін 6-12 % маңызды мазмұнын, темірдің 1,5-3,2% (алғашқы СГТ-да 5,7%) мазмұнын көрсетті. Алғашқы СГТ-да Mn іздік құрамында табылған. Сыртқы талдауы меншікті беттін маңызды көбеуінін көрсетті, мысалы, екі есе көбеуі  $SiO_2$  тасушы ретінде пайдалынған кезде көрсетілінген. Сонымен, әрлүрлі табиғатты тасушыларды қолдануы кейбір сырттын қасиеттерінін берілген бағытта өзгеруіне әкелу мүмкін. Зерттелген циклогексан тотығуы процесінін дайындалынған катализаторлар бойынша берілген шарттарымен (температурасы - 40 °С, реакцияның ұзақтылығы - 240 мин) циклогексаннын конверсиясы 6-9% жетті. Ақыр аяғында, меншікті беттін көлемінін және зерттелген үлгілердің каталикалық белсенділігінін арасында маңызды тәуелділік бар боп табылған.

**Кілт сөздер:** циклогексан, тотығуы, феррокорытпа, қалдықтар, катализатор.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

**Ж.К. Шоманова<sup>1</sup>, Р.З. Сафаров<sup>2</sup>, А. Ауезханова<sup>3</sup>, А.С. Жумаканова<sup>3</sup>,  
Ю.Г. Носенко<sup>4</sup>, А.К. Тлеулесов<sup>5</sup>, В.В. Ларичкин<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Павлодарский государственный педагогический институт, Павлодар, Казахстан;

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан;

<sup>3</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан;

<sup>4</sup>Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан;

<sup>5</sup>Павлодарский государственный университет им. С. Торайғырова, Павлодар, Казахстан;

<sup>6</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

### **ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОДЕРЖАЩИХ ШЛАМ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА**

**Аннотация.** Отходы металлургического производства содержат значительное количество ценных элементов, таких как железо, хром, марганец, титан, алюминий. Введение мелких и дисперсных фракций в

печи выплавки приводит к нарушениям технологического режима. Поэтому эти отходы накапливаются в хранилищах различного типа. Для повышения эффективности использования ресурсов необходимо утилизировать эти отходы. Основные пути утилизации это агломерация, а также введение в строительные материалы в качестве добавок. Предлагается комбинировать эти пути с новым подходом к утилизации - получением катализаторов для переработки углеводородного сырья. Мы получили катализаторы с использованием шлама из системы мокрой газоочистки (ШМГ) в качестве активной фазы и неорганических оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  в качестве носителей. Элементный анализ показал значительное присутствие хрома - 6-12% и железа 1,5-3,2% (5,7% в исходном ШМГ). Mn был обнаружен в следовых количествах в исходном ШМГ. Поверхностный анализ показал значительное увеличение удельной поверхности, примерно в два раза, в случае использования  $\text{SiO}_2$  в качестве носителя. Таким образом, было показано, что использование носителей различной природы может привести к изменению некоторых свойств поверхности в заданном направлении. В изученном процессе окисления циклогексана по полученным катализаторам в данных условиях (температура - 40 ° C, продолжительность реакции - 240 мин) конверсия циклогексана достигала 6-9%. В конечном счете, было обнаружено, что существует заметная зависимость между величиной удельной поверхности и каталитической активностью исследованных образцов.

**Ключевые слова:** циклогексан, окисление, ферросплавы, отходы, катализатор.

**Information about authors:**

Zhanat Kairollinova Shomanova – doctor of technical sciences, professor of the Geography and chemistry department, Pavlodar state pedagogical institute, zshoman@yandex.ru;

Ruslan Zairovich Safarov – candidate of chemical sciences, the Acting Associate Professor of the Department of Management and engineering in the field of environmental protection, vice-dean in science at Natural Sciences Faculty, L.N. Gumilyov Eurasian national university, ruslanbox@yandex.ru;

Asemgul Auezhanova - candidate of chemical sciences, researcher, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, a.assemgul@mail.ru;

Ardak Sydykovna Zhumakanova – candidate of chemical sciences, scientist secretary, D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, a.jumakanova@ifee.kz;

Yuri Gennadievich Nosenko – Candidate of Chemical Sciences, acting Associate Professor of the Department of Chemical and Biological Technologies, Innovative University of Eurasia, nosenko1980@yandex.ru;

Askar Karimzhanovich Tleulesov - master of engineering and technology, senior lecturer, S. Toraigrov Pavlodar State University;

Larichkin Vladimir Viktorovich - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Engineering Problems of Ecology, Director of the Independent Test Center of the Novosibirsk State Technical University.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 62 – 69

UDC 622.342.1

**B.K. Kenzhaliev<sup>1</sup>, A.K. Koizhanova<sup>1</sup>, G.V. Sedelnikova<sup>2</sup>,  
T.Yu. Surkova<sup>1</sup>, E.M. Kamalov<sup>1</sup>, M.B. Erdenova<sup>1</sup>, D.R. Magomedov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation» Joint-stock company, Almaty, Kazakhstan, E-mail:

[bagdaulet\\_k@mail.ru](mailto:bagdaulet_k@mail.ru), [aigul\\_koizhan@mail.ru](mailto:aigul_koizhan@mail.ru);

Federal State Unitary Enterprise «Central Research Geological Prospecting Institute of Non-Ferrous and Precious Metals», Moscow, Russia

E-mail: [gselelnikova@mail.ru](mailto:gselelnikova@mail.ru)

## EXTRACTION OF GOLD FROM FLOTATION TAILS OF GOLD-PROCESSING PLANT

**Abstract.** A representative sample of dump flotation tailings is selected and its chemical, phase and mineralogical composition is studied. It is shown that gold is in association with quartz, and is present mainly in a finely dispersed form in the intergrowths, which requires a careful choice of conditions and the way it is extracted. In the course of the studies, a direct cyanidation of the tailings was carried out, as well as with the preliminary action of the oxidants. Oxidation with chemical reagents - sodium peroxide and calcium hypochlorite and various strains of biocultures was used. Studies have shown that preliminary re-grinding and oxidation of tailings makes it possible to increase the degree of leaching of gold at the subsequent cyanidation stage by 2.34% compared to direct cyanidation.

The most effective oxidizer is calcium hypochlorite, then the biocultures and sodium peroxide follow the oxidation state, the bioculture strain isolated from the one with the flotation tailings of the deposit is the most active oxidizer, so that the microorganisms adapt quickly to the material composition of the object under study and the biooxidation process takes place much more intensively, than when using bacterial cultures isolated from other deposits.

The results of the cake study after biooxidation by the method of electron-raster microanalysis (SEM) showed a visible change in its structure relative to the initial feedstock: after biooxidation, the gaps and openings formed are clearly visible on the topographic image. The result of such a change in structure is the destruction of the bonds of gold with rock-forming minerals and, as a consequence, an increase in the degree of leaching of gold during cyanidation.

The conducted researches established that the use of oxidizing agents as intensifiers allows to increase the degree of gold recovery from man-made waste, bio-oxidation should be considered the most environmentally safe.

**Key words:** gold, flotation tails, biooxidation, cyanidation, hydrometallurgy.

### Introduction

In connection with the depletion of gold ore reserves, low-grade, off-balance raw materials are increasingly involved in production, and as a result, the amount of man-made waste is growing. Tailings of flotation are one type of such waste. As a rule, it is a stubborn, difficult-to-hide raw material that did not lend itself to opening during the processing of the original ore. However, the content of precious metals in such raw materials is often higher than in low-grade mineral.

The development and development of technology for extracting gold from accumulated technogenic and mineral objects, first of all from dumps, tailings of gold recovery factories and industries, acquires special significance for many gold mining enterprises, where the raw stock of conditioned ore is close to depletion. In this connection, researchers pay great attention to the development of new methods that can be competitive and effective in extracting precious metals from low-grade and technogenic raw materials.

The youngest and most promising direction is biotechnology, which mainly provides for biooxidation. Bio-oxidation of gold and related metals from technogenic raw materials is considered as the most acceptable, less expensive and environmentally safe method [1-20].

### The experimental part

In the process of research, the tailings of the flotation of the gold recovery plant (ZIF) Altynau Kokshetau were used as a raw material, their chemical, mineralogical and phase composition was studied.

According to the chemical analysis the composition of the feedstock is the following, %: Fe - 1.578; S is 0.2; Cu - 0.002; Pb 0.0001; Zn = 0.001; Bi-0.0006; As is 0.108; MgO: 1.100; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 14.60; SiO<sub>2</sub> = 66.98; CaO = 3.765; So<sub>4</sub>-2 - 0.0196; Au - 0.43 g / t.

The phase composition of flotation tailings tailings presented in Table 1.

Table 1 - Phase composition of flotation tailings tailings

| Name                         | Formula  | S-Q, % |
|------------------------------|--|--------|
| Albite                       | Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )  | 29,4   |
| Microcline                   | (K <sub>95</sub> Na <sub>05</sub> )AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  | 27,8   |
| Quartz, syn                  | SiO <sub>2</sub>   | 19,5   |
| Magnesiohornblende           | Ca <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> (AlFe-3)Si <sub>7</sub> AlO <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>                    | 11,2   |
| Calcium Iron Aluminium Oxide | Ca <sub>4</sub> Fe <sub>1,5</sub> Al <sub>17-67</sub> O <sub>32</sub>  | 9,1    |
| Clinochlore                  | Mg <sub>4-88</sub> Fe <sub>0,22</sub> Al <sub>1-881</sub> Si <sub>2-96</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> | 1,7    |
| Cristobalite                 | SiO <sub>2</sub>   | 1,3    |
| Total:                       |  | 100,0  |

It can be seen from the table that, in general, the phase composition is represented by minerals of silicon, iron and aluminum, calcium and magnesium are less present.

The results of the mineralogical analysis confirm these conclusions and point to the minerals with which gold is associated.

According to mineralogical research, the associated ore components are:

- sulphides: arsenopyrite (FeAsS) - 46%, chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) - 10%, pyrite (FeS<sub>2</sub>) - 9%, marcasite (FeS<sub>2</sub>) and bismuthine (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) are very rare.

- iron oxides and hydroxides: magnetite (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) - 35%, in small amounts there are hematite (αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethite / hydrogoethite (HFeO<sub>2</sub> / HFeO<sub>2</sub> • ag).

Of the rock-forming minerals, quartz, feldspar, and less often mica are noted.

It can be seen from the above results that in the flotation tailings tailings, gold is in association with quartz, and is present mainly in a finely dispersed form in the intergrowths, which requires a careful choice of conditions and the way it is extracted.

In the course of the studies, the flotation tailings were further ground on a ball mill with a yield of 92% of the -0.044 mm class and their direct cyanidation was carried out. In fine material, gold is more fully disclosed, which provides maximum access to cyanide solution during agitation.

Direct cyanidation conditions (variant 1): sample mass 100 g (90% -0.044 mm), alkaline cyanide solution with concentration 0.2%, time 24 h, T: F = 1: 3 with air supply. During the cyanidation Au- 0.1 mg / l passed into the solution; Cu- 2.2 mg / l; Fe 6.1 mg / l.

At the next stage of the study, the influence of preliminary influence of chemical and biological oxidants on the cyanidation process of pre-ground tails of flotation was studied (experiments 1 and 2). Sodium peroxide and calcium hypochlorite were used as chemical oxidants. Various strains of thionic bacteria *A.ferrooxidans* isolated from the initial ore of the Vasilkovsky deposit - strain 1 (experiment 3), heap leaching of the same deposit - strain 2 (experiment 4) and a laboratory strain - strain 3 (experiment 5) served as a biological oxidizer. In the process of biooxidation, the biological properties of these strains were studied in parallel, which directly determine their activity: changes in the pH of the medium, cell density, oxidizing properties (oxidation of Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup>).

Conditions for preliminary chemical oxidation:

Experiment 1: sample mass 100 g (90% -0.044 mm), time 10 h, T: F = 1: 3, sodium peroxide - 10 g / l (in the presence of sulfuric acid 5%). The content of gold and impurities in the liquid phase after 10 hours: Cu - 0.14 mg / l; Fe-0.53 mg / l, oxidation-reduction potential (ORP) - 305 mV, pH = 1.85.

experiment 2: sample mass 100 g (90% -0.044 mm), time 10 h, T: F = 1: 3, calcium hypochlorite 10 g / l (in the presence of sulfuric acid 5%). The content in the liquid phase after 10 hours: Cu - 0.55 mg / l; Fe - 1.23 g / l, ORP - 310, pH = 1.8.

The conditions of preliminary biological oxidation for the three strains are the same:

- experiments 3,4,5: sample weight 100 g (90% -0,044 mm), preliminary flushing tailings washing out of traces of impurities (T: Ж = 1: 4; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1-2%; temperature 25 ° C; h); bacterial oxidation of the washed cake (T: F = 1: 5, pH - 1.8-2.5, Fe<sup>3+</sup> + - 8.5 g / dm<sup>3</sup>, concentration of bacterial cells of A. ferrooxidans - 106 cells / ml, duration of biooxidation - 240 h with by continuous stirring on a shaker at 230 rpm). After biooxidation, the obtained cake was neutralized with an alkaline solution to pH-10.

- cyanide leaching of the pre-ground flotation tailings after preliminary chemical and biological oxidation was carried out under the following conditions: NaCN concentration 0.2%, T: F = 1: 3, duration 24 h. The process was accompanied by air supply.

As mentioned above, during the biooxidation process, the properties of the strains were studied in parallel, the following parameters were determined: pH change of the medium, bacterial cell density, and oxidation of the two-iron iron to the trivalent state. It should be noted that all three cultures were cultivated on synthetic medium 9K (Silverman and Lundgren). The results of the studies are shown in Figures 1, 2.

Figure 1 - The degree of iron oxidation (Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup>) by thiobacteria in the process of biological recovery

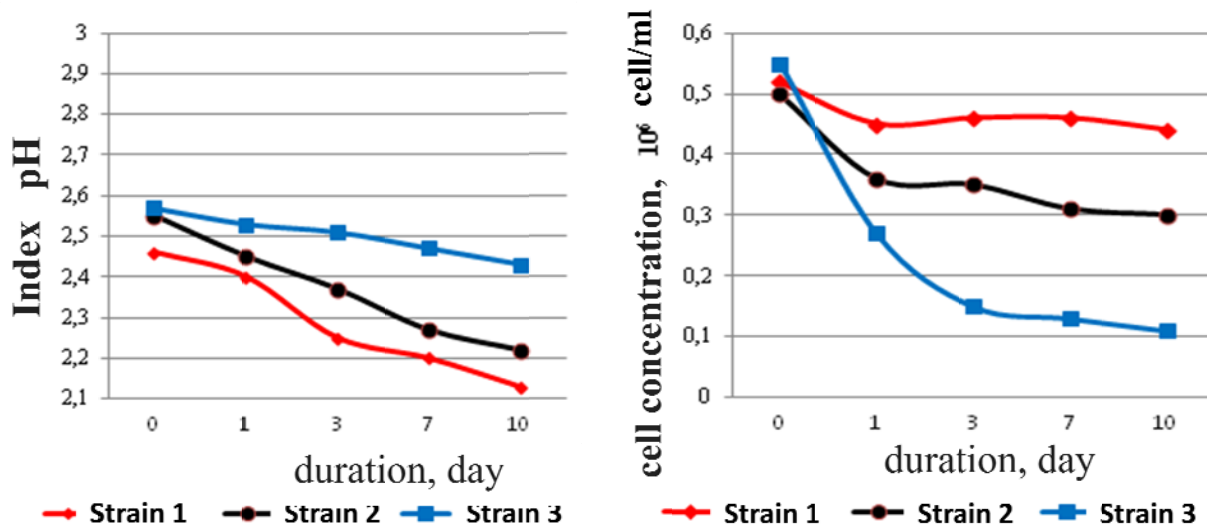


Figure 2 – pH change of medium and cell concentration during biological recovery



It follows from figure 2 that the oxidative properties of different strains, the criterion of which is the oxidation of Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup>, differ from each other. The most active is strain 1. Oxidation of ferrous iron to the trivalent state with this strain is observed from the first day and further, as the process proceeds, almost complete oxidation of iron occurs on day 10. The residual concentration of bivalent iron after 10 days was 0.05 g / dm<sup>3</sup>. In the remaining strains on day 10, this indicator was equal to: strain 2 - 0.3 g / dm<sup>3</sup> and strain 3 - 1.9 g / dm<sup>3</sup>.

It follows from Fig. 3 that in the process of biooxidation in solutions with strains 1 and 2 active medium is acidified. Initially, the pH of the medium was 2.46-2.56, after 10 days the pH was 2.13-2.14. The most active is strain 1. In strain 3, the pH value for the 10th day was 2.53. The process of cell growth and oxidation of iron for strain 3 is less active.

By the concentration of cells in solutions (Figure 3b), it can be concluded that strains 1 and 2 adapt well to flotation tailings: during the biooxidation process there were no abrupt contractions in the concentration of cells, a change in their concentration is very slow. The decrease in cell density in strains 1 and 2 is 15.4 and 40%, respectively, and the residual cell concentration in the solution is 84.6% in strain 1 and 60% in strain 2, which indicates the resistance of these strains to the test substrate.

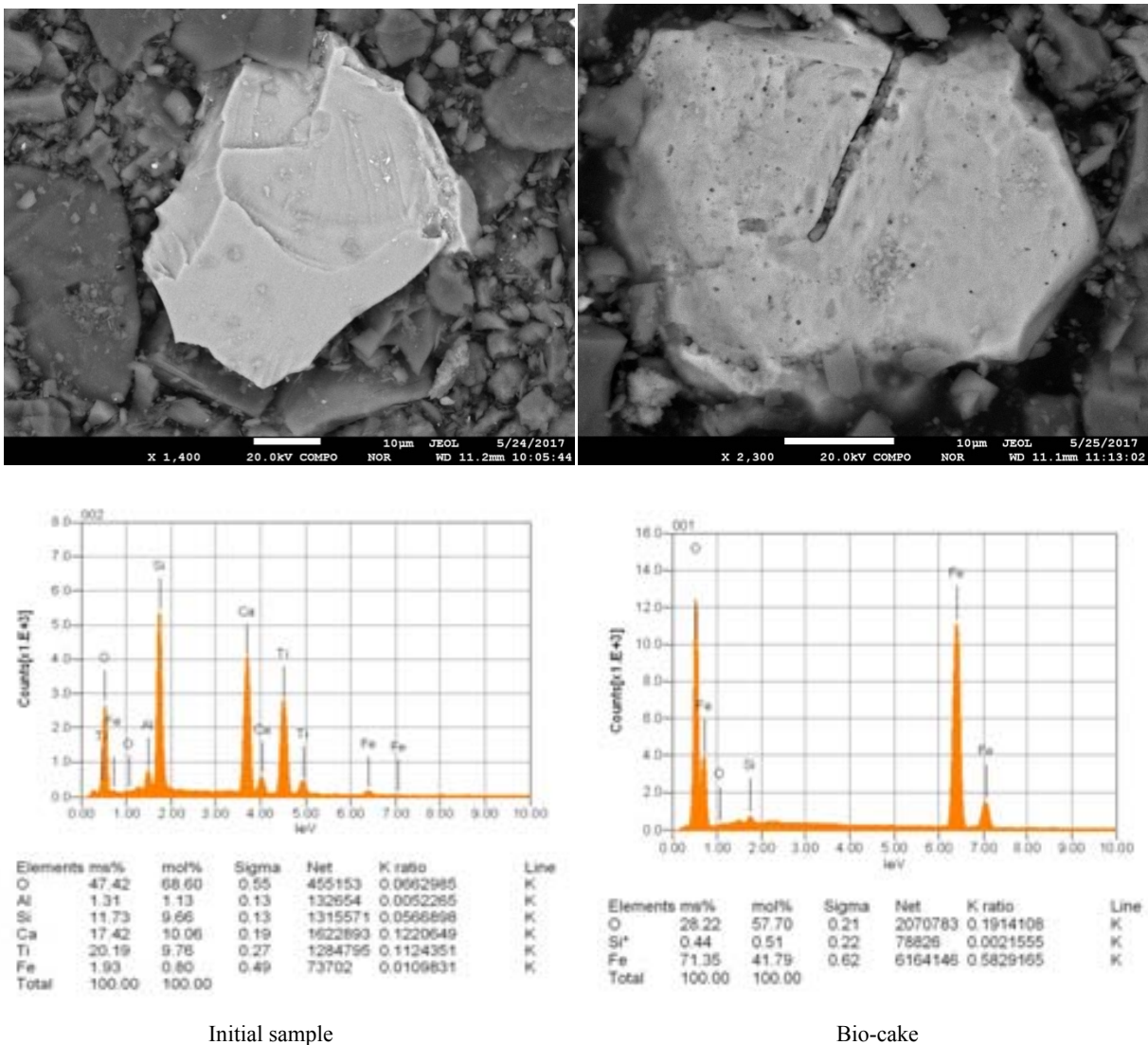


Figure 3 - REM analysis of the initial sample and bio-cake

In laboratory strain 3, the density of cells decreases sharply after the first day of contact with the flotation tail, then after 3 days the number of cells gradually decreases. When the concentration of cells

decreases, the process of biooxidation of tailings of flotation proceeds at a very slow rate, which subsequently adversely affects the process of leaching of gold.

Thus, as a result of the biooxidation experiments, it was found that the most active among the studied cultures is strain 1 isolated from the Vasilkovsky ore, which showed rapid adaptation to the object under investigation-flotation tailings-in all respects.

Physicochemical studies of cake after biooxidation in the presence of strain 1, in particular X-ray phase analysis, showed that, compared to the initial sample, the microcline content in the cake was reduced (7.7 instead of 20.0%), and the resulting hydroxonium jarosite compound in the amount of 9.9%, the product of the vital activity of microorganisms formed in the process of biooxidation of the bivalent iron to the trivalent state. The content of other minerals entering the composition of the initial sample, such as anorthite, muscovite, riebeskite, clinocllore after biooxidation has not changed.

The results of the cake study after biooxidation by the SEM method are shown in figure 3.

As we can see in Figure 3, the structural morphological modifications took place in bio-cake in the form of the appearance of gaps and holes on the surface of a solid residue. It can be seen that the surface structure of the initial sample is smooth, without any morphological modifications, whereas in contrast, the topographic image of the bio-cake allows us to see the apparent structural modifications that were the result of the contact of bacteria with minerals, where in the subsequent, micro-destructions of crystal lattices occurred, where residual refractory gold is centralized.

After biological recovery, bio-cake was subjected to cyanide leaching in parallel in comparison with chemical oxidants. Table 2 shows parameters and indicators of experiments, as well as the results of tests for the determination of the effect of chemical and biological oxidants of regrinded samples on cyanidation parameters. The final results are comparatively shown in Figure 4.

Table 2 - Results for the determination of the effect of oxidants

| Name of indicators                          | Control (without oxidation) | Test 1 | Test 2 | Test 3 | Test 4 | Test 5 |
|---|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Gold content in the initial sample, g/t     | 0.43                        | 0.43   | 0.43   | 0.43   | 0.43   | 0.43   |
| Quantity of solid phase of the sample, kg   | 0.1                         | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    |
| Volume of liquid phase of pulp, L           | 0.3                         | 0.3    | 0.3    | 0.3    | 0.3    | 0.3    |
| NaCN concentration, %                       | 0.2                         | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2    |
| Sodium cyanide consumption, kg/t            | 6.6                         | 6.58   | 6.48   | 6.48   | 6.48   | 6.48   |
| Consumed cyanide, kg/t                      | 6.6                         | 6.58   | 6.48   | 6.48   | 6.48   | 6.48   |
| Gold content in leached tailings, g/t       | 0.13                        | 0.12   | 0.11   | 0.12   | 0.14   | 0.265  |
| Gold extraction from solid residue (cake),% | 69.76                       | 72.1   | 74.4   | 72.1   | 67.4   | 38.3   |

Experiment 1 - preliminary oxidation with hydrogen peroxide.

Experiment 2 - preliminary oxidation with calcium hypochlorite.

Experiments 3,4,5 - preliminary biooxidation in the presence of strains 1,2 and 3.

It follows from Figure 4 that the use of chemical oxidants prior to cyanidation increases the recovery of gold (72.1 and 74.4%) compared to direct cyanidation (69.76%). The result analogous to the preliminary oxidation with hydrogen peroxide (72.1%) demonstrates the biooxidation experiment with strain 1. The degree of gold recovery from cyanidation with pre-oxidation in the presence of strain 2 is lower than for direct cyanidation (67.4%), laboratory strain 3, showed the lowest gold recovery result (38.3). This fact is explained by the fact that strains 1 and 2 were extracted from the same field, where our objects - flotation tailings - were taken for research, so they quickly adapted to the material composition of the investigated object and the biooxidation process is much more intensive than with the use of bacterial cultures, extracted from other deposits.

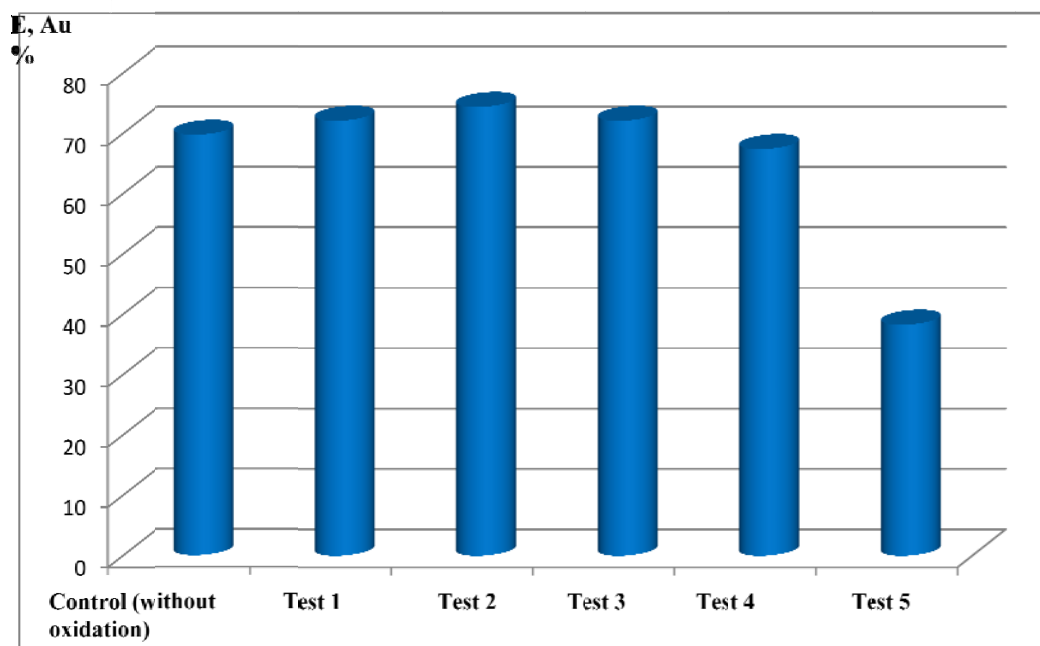


Figure 4 – (Biological and chemical) influence of various oxidants on the extraction degree of gold from flotation tailings

For the purpose of comparative study of gold recovery from tails of flotation, studies were conducted on cyanidation of tailings of enrichment tailings in the mineral processing department of the Federal State Unitary Enterprise "Central Research Geological Prospecting Institute of Nonferrous and Noble Metals" (FSUE TsNIGRI), Moscow, Russia.

In order to set up the experiments, a preliminary assay for gold was carried out from three parallel determinations from a sample material of initial size 0.074 mm. Analysis of the data obtained in the Institute for Determining the Gold Content in the Test Sample shows that the gold content in them is close to our data and is 0.367 g / t, whereas according to our results of the assay the initial sample contains 0.32 g / t gold .

Experimental conditions for sorption cyanidation of flotation tailings were carried out in the following mode: T: F = 1: 2, sodium cyanide concentration 0.1 %, pH = 10.5-11.0; loading resin AM-2B 5% by volume, temperature 20-25 ° C, duration 24 hours.

Analysis of the results of the study showed that the sample in question is poor and contains 0.367 g / ton of gold (average values of gold content in three parallel determinations by the assay method). The extraction of gold from poor flotation tailings by the method of sorption cyanidation is quite acceptable - 67.3% with a gold cyanide tailing loss of 0.12 g / t gold.

## Conclusions

Thus, in the study of the cyanidation of pre-ground (0.044 mm) flotation tailings, it was established that with the preliminary oxidation by sodium peroxide, the degree of gold recovery during subsequent cyanidation is increased by 2 %, calcium hypochlorite - by 4.64 %, with bio-oxidation by an active strain of 1 bacterial culture this The indicator is higher by 2.34 % compared to direct cyanidation.

The conducted researches have shown that the use of oxidizing agents as intensifiers allows to increase the degree of pre-extraction of gold from man-made waste, bio-oxidation should be considered the most environmentally safe.

*The work was performed under the research grant "Development of technology of gold development from drawing tails of flotation of gold-entertaining factory" LLP "Altyntau Kokshetau" (0139/PCF).*

REFERENCES

- [1] Chanturia V.A. *Mining magazine*, **1995**, 1, 50-54 (in Rus).
- [2] Loleyt SI, Meretukov MA, Strizhko LS, Gurin K.K. *Textbook. allowance. - Moscow: Izd.-in House MISiS*, **2012**, 196 (in Rus).
- [3] Morozov Yu.P. *Author's abstract. dis. . Doct. tech. Sciences / UGGAA, - Ekaterinburg*, **2001**, 34 (in Rus).
- [4] Karmazin VV, Rybakova OI, Izmalkov VA, Tataurov SB *Mining magazine*. **2002**, 2, 76-82 (in Rus).
- [5] Rybakova *Mining Information and Analysis Bulletin*. **2003**, 10, 75-79 (in Rus).
- [6] MM Holmatov, V.P. Kalinin. *Gorny Vestnik of Uzbekistan* **2003**. 4, 10-11 (in Rus).
- [7] Tuovinen O.H., Kelly D.P. *Z.Allg. Micribiol*. **1972**, 12, 4, 311-396 (in Eng).
- [8] Rudoy GN, Volkova NA, Shadrunkova IV, Zelinskaya IV *Materials of the International meeting "New technologies of enrichment and complex processing of hard-enriching natural and technogenic mineral raw materials" (Plaksin Readings - 2011, Russia, Verkhnyaya Pyshma*, **2011** 6-12 (in Rus).
- [9] Bocharov 3. V Ignatkina VA, Abryutin DV *Moscow: Izd. House MISiS*, **2011**, 328 (in Rus).
- [10] Kanaev AT, Kanaeva ZK, Myrzakhanova IA, Urazbekova GE, SatybaldievaG.K., Musaev KL *Progresses of modern natural science*. **2013**, 6, 115-120 (in Rus).
- [11] Chanturia VA, Krasnov GD *Plaksinsky readings, M., October 9-11, 1990 - Moscow: Nauka*, **1992**, 192 (in Rus).
- [12] Rudnev B.P. *dis. Dr. of those. Sciences: 25.00.13 / Rudnev Boris Petrovich; Moscow*, **2004**, 193 (in Rus).
- [13] Karmazin V.V. *Mining Journal*, **1997**, 7, 56-57 (in Rus).
- [14] Loleit SI, Meretukov MA, Strizhko LS, Gurin K.K. *textbook. - Moscow: Izd.-in House MISiS*, **2012**, 196 (in Rus).
- [15] Strizhko LS, Bobokhonov BA, Rabiev BR, Boboev IR *Mining magazine* **2012**, 7, 45-50 (in Rus).
- [16] Bykhovsky LZ, Mashkovtsev GA, Samsonov BG, Epstein EM *Review. ZAO GeoinformMark. M.*, **1997**, 42 (in Rus).
- [17] Enbaev IA, Rudnev BP, Shamin AA, Kachevsky AI *M*. **1998**, 60 (in Rus).
- [18] Golik VI, Logachev AV, Luzin BS *Int. scientific and practical conference "Improving the quality of education and research". - Ekibastuz*, **2009**, 342-347 (in Rus).
- [19] Turin KK, Bashlykova TV, Ananyev PP, Boboev IR, Gorbunov EP *Non-ferrous metals* **2013**, 5. 39-43 (in Rus).
- [20] Knipe S. W., Chryssoulis S. L., Clements B. *JOM* **2004**, 7, 58-62 (in Eng).

ӘОЖ: 622.342.1

**Б.К. Кенжалиев<sup>1</sup>, А.К. Койжанова<sup>1</sup>, Г.В. Седельникова<sup>2</sup>, Т.Ю. Суркова<sup>1</sup>,  
Э.М. Камалов<sup>1</sup>, М.Б. Ерденева<sup>1</sup>, Д.Р. Магомедов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Металлургия және кен байыту институты, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Орталық ғылыми-зерттеу геологиялық барлау және түсті металдар институты, Мәскеу қ., Ресей

**АЛТЫН ӨНДІРУ ФАБРИКАЛАРЫНЫҢ ФЛОТАЦИЯ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН  
АЛТЫНДЫ БӨЛІП АЛУ**

**Аннотация.** Флотация қалдықтарын өкілдік үлгісі алынып оның химиялық, фазалық және минералогиялық құрамы тексерілді. Алтынның кварцпен байланысы бар екендігі көрсетіліп, негізі дисперсті түрде, ол жағдайдың мұқият іріктелуін және оны қалай алу керектігін талап етеді. Зерттеулер барысында қалдықтардың тікелей цианидтеу, сондай-ақ, оксиданттардың алдын-ала қолданылуы жүзеге асырылды. Химиялық реагенттермен тотығу - натрий пероксиді және кальций гипохлориті және әртүрлі биототамдары қолданылды. Зерттеулер көрсеткендей, қалдықтарды алдын-ала қайта өңдеу және қышқылдау тотығу кейінгі цианидация сатысында алтынның шаймалау дәрежесін тікелей цианидпен салыстырғанда 2,34% -ға арттыруға мүмкіндік береді.

Ең тиімді тотықтырғыш кальций гипохлориті болып табылады, содан кейін биоксынамалар мен натрий пероксидінің тотығу күйін бақылап отырады, минералды шөгінді кен орнының флотациялық қалдықтарымен окшауланған, ең белсенді тотықтырғыш болып табылады, сондықтан микроорганизмдер зерттелетін заттың материалды құрамына жылдам бейімделіп, басқа кен орындарынан окшауланған бактериялық сынамаларды пайдалануға қарағанда биототықтыру процесі әлдеқайда қарқынды жүреді.

Электронды-растрлық микроанализ әдісімен биототығудан кейінгі зерттеу нәтижелері (РЭМ) бастапқы құрылымға қатысты өзінің құрылымында көрінетін өзгерісті көрсетті: биототығудан кейін пайда болған

тесіктер мен тесіктер топографиялық кескінде анық көрінеді. Құрылымдағы осындай өзгерістердің нәтижесінде тау жыныстарының минералдары бар алтынның облигацияларының бұзылуы және соның салдарынан цианидтеу алтынның шаймалау деңгейін жоғарлатады.

Жасалған зерттеулердің нәтижесінде интенсификатор ретінде қолданылған тотықтырғыштар техногенді қалдықтардан алтын алу көрсеткішін жоғарлатады және биототықтыру экологияға зардапсыз.

**Тірек сөздер:** алтын, флотация қалдықтары, биототықтыру, цианидтеу, гидрометаллургия.

УДК 622.342.1

**Б.К. Кенжалиев<sup>1</sup>, А.К. Койжанова<sup>1</sup>, Г.В. Седельникова<sup>2</sup>,  
Т.Ю. Суркова<sup>1</sup>, Э.М. Камалов<sup>1</sup>, М.Б. Ерденова<sup>1</sup>, Д.Р. Магомедов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие (ФГУП) «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ)».

### **ДОИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНЫХ ФАБРИК**

**Аннотация.** Отобрана представительная проба отвальных хвостов флотации и изучены ее химический, фазовый и минералогический состав. Показано, что золото находится в ассоциациях с кварцем, и присутствует, в основном, в тонкодисперсном виде в сростках, что требует тщательного выбора условий и способа его извлечения. В ходе исследований было проведено прямое цианирование хвостов, а также с предварительным воздействием окислителей. Применяли окисление химическими реагентами - пероксидом натрия и гипохлоритом кальция и разными штаммами биокультур. Исследования показали, что предварительное доизмельчение и окисление хвостов позволяет повысить степень выщелачивания золота на стадии последующего цианирования на 2,34 % по сравнению с прямым цианированием.

Наиболее эффективным окислителем является гипохлорит кальция, далее по степени окисления следуют биокультуры и пероксид натрия, причем более активным окислителем является штамм биокультур, выделенный из одного с хвостами флотации месторождения, ввиду чего микроорганизмы быстро адаптируются к вещественному составу исследуемого объекта и процесс биоокисления происходит намного интенсивнее, чем при использовании бактериальных культур, выделенных из других месторождений.

Результаты исследования кека после биоокисления методом электронно-растрового микроанализа (РЭМ) показали видимые изменения в его структуре относительно исходного сырья: после биоокисления на топографическом снимке явно видны образовавшиеся щели и отверстия. Результатом такого изменения структуры является разрушение связей золота с пороодообразующими минералами и как следствие – повышение степени выщелачивания золота при цианировании.

Проведенными исследованиями установлено, что применение окислителей в качестве интенсификаторов позволяет повысить степень доизвлечения золота из техногенных отходов, наиболее экологически безопасным следует считать биоокисление.

**Ключевые слова:** золото, хвосты флотации, биоокисление, цианирование, гидрометаллургия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 70 – 74

G. K. Shambilova<sup>1</sup>, B. K. Abdykadyrov<sup>2</sup>, M. N. Azhgaliev<sup>3</sup>, N. K. Amanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dosmukhamedov Atyrau State University, Atyrau, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Higher Technical School APEC Petrotechnic, Atyrau, Kazakhstan

E-mail: [shambilova\\_gulba@mail.ru](mailto:shambilova_gulba@mail.ru)

## PHASE EQUILIBRIUM AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF POLYMER-N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE SYSTEMS

**Abstract.** The processes of dissolution of thermotropic liquid crystal (LC) alkylbenzyl aromatic copolyesters and isotropic poly-*meta*-phenylene isophthalamide (PMPIA) in a highly polar solvent of the donor type N-methylmorpholine-N-oxide (MMO) have been studied. It has been found that MMO has a high dissolving power with respect to hydrophobic synthetic polymers, here with the dissolution of polymers is associated with the formation of crystalline solvates of various compositions. Using the methods of polarization microscopy, DSC and X-ray diffraction analysis, the stages of formation of crystal solvates were analyzed and the phase equilibrium in systems containing crystal solvates was considered. Particular attention is paid to the structural and morphological features of such heterophase systems.

**Key words:** poly-*meta*-phenylene isophthalamide, N-methylmorpholine-N-oxide, crystalline solvate, phase equilibrium, heterophase systems, thermogram, scattering.

УДК 541.64: 536.7: 539.3

Г. К. Шамбилова<sup>1</sup>, Б. К. Абдыкадыров<sup>2</sup>, М. Н. Ажгалиев<sup>3</sup>, Н.К. Аманов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова, Атырау, Казахстан;

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Высшая техническая школа АРЕС Petrotechnic, Атырау, Казахстан

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМ ПОЛИМЕР - N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИД

**Аннотация.** В работе исследованы процессы растворения термотропных ЖК алкилбензильных ароматических сополиэфиров и изотропного поли-*мета*-фениленизофталамида (ПМФИА) в высокополярном растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Обнаружено, что ММО обладает высокой растворяющей способностью по отношению к гидрофобным синтетическим полимерам, при этом растворение полимеров сопряжено с образованием кристаллосольватов различного состава. С помощью методов поляризационной микроскопии, ДСК и РСА проанализированы стадии формирования кристаллосольватов и рассмотрено фазовое равновесие в системах, содержащих кристаллосольваты. Особое внимание уделено структурно-морфологическим особенностям таких гетерофазных систем.

**Ключевые слова:** поли-*мета*-фениленизофталамид, N-метилморфолин-N-оксид, кристаллосольват, фазовое равновесие, гетерофазные системы, термограмма, рассеяние.

**Введение.** Исследование фазового состояния жесткоцепного ароматического полиамида дополняют и проливают свет на природу фазовых переходов в полужесткоцепных алифатических полиамидов, рассмотренных в работе [1].

Ароматический полиамид ПМФИА подобно термотропным алкиленароматическим (со) полиэфирам, достаточно легко растворяется в моногидрате ММО. Об этом говорят данные, представленные в статье [2].

### Экспериментальная часть

Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в стеклянных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Полноту растворения контролировали визуально и с помощью поляризационного микроскопа по фиксации температуры перехода системы в полностью изотропное состояние.

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер - ММО изучали на поляризационном микроскопе «Voetius» (VEB Kombinat Nadema, ГДР).

ДСК исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler-822e» при скорости нагревания 10 град/мин.

Для проведения рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), снабженные высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры  $\pm 1^\circ$ ), и установка ИРИС-3.0 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы и фоторентгенограммы исследуемых образцов получены при съемке на просвет.

### Результаты и их обсуждение

Исследование процесса растворения ПМФИА методом ДСК позволило установить, что при сохранении общих тенденций, выявленных при растворении сополиэфиров в ММО [2], а, именно, формировании в процессе растворения аддитивных соединений - кристаллосольватов, процессы образования сольватов, протекающие при растворении ПМФИА в ММО, носят более сложный характер. Так на ДСК термограммах смесей, содержащих 5-10% ПМФИА в моногидрате ММО, так же как и на ДСК термограммах смесей СПЭ - моногидрат ММО, наряду с эндотермическими пиками плавления бигидрата ММО ( $T_{nl}=36^\circ\text{C}$ ) и моногидрата ММО ( $T_{nl}=78^\circ\text{C}$ ) присутствуют экзотермические пики с максимумом при температурах 86-94 $^\circ\text{C}$ , свидетельствующие об образовании новых аддитивных соединений ПМФИА с моногидратом ММО.

Проведенные рентгеноструктурные исследования 5-20% растворов ПМФИА в моногидрате ММО и в высокоплавком ММО дали возможность заключить, что в зависимости от гидратной формы используемого ММО возможно образование упорядоченных сольватных систем различных типов.

На рис. 1 приведены сравнительные дифрактограммы 5 и 15 % растворов ПМФИА в моногидрате ММО, а также индивидуальных компонентов этой системы при различных температурах.

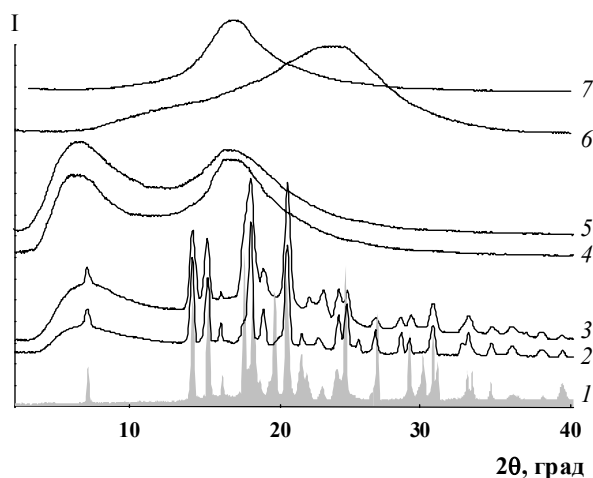


Рисунок 1 - Дифрактограммы моногидрата ММО (1), 5% (2) и 10% (3) растворов в нем ПМФИА при 20 $^\circ\text{C}$ ; 5% (4) и 15% (5) растворов ПМФИА в моногидрате ММО при 90 $^\circ\text{C}$ , а также расплава моногидрата ММО при 95 $^\circ\text{C}$  (7).

Как видно, дифрактограмма ПМФИА (кривая 6) содержит два перекрывающихся аморфных гало с максимумами при  $2\theta^* \sim 13.9$  и  $23.3^\circ$ , интегральные интенсивности которых соотносятся как 1:5 ( $I_1:I_2 = 1:5$ ). Дифрактограмма индивидуального моногидрата ММО при  $20^\circ\text{C}$  (рис.1, кривая 1) содержит набор рефлексов, которые отвечают известной структуре кристаллов этого вещества.

Картина рассеяния расплава моногидрата ММО (рис.1, кривая 7) характеризуется наличием одного аморфного гало при  $2\theta^* \sim 16.9^\circ$ . Для растворов ПМФИА в моногидрата ММО картины рассеяния качественно иные (рис.1, кривые 2 и 3). Они характеризуются вновь появившимся аморфным пиком в области  $2\theta_1 \sim 6.8^\circ$ , и определенным набором достаточно хорошо разрешимых рефлексов в области  $2\theta_2 = 17-30^\circ$ . При нагреве растворов до  $95^\circ\text{C}$  аморфное гало при  $2\theta_1$  сохраняется с небольшим смещением в сторону малых углов (до  $6.5^\circ$ ), а в области  $2\theta_2$  все рефлексы пропадают и появляется аморфное гало с максимумом при  $2\theta_2 \sim 16.8^\circ$ . Сравнивая распределение интенсивности аморфного рассеяния для индивидуального ПМФИА и моногидрата ММО, а также их растворов можно предположить, что образующиеся растворы не являются однофазными системами. При этом, аморфная фаза раствора образована преимущественно макромолекулами ПМФИА, сольватированными вследствие специфических взаимодействий с молекулами растворителя. Другая, кристаллическая фаза раствора обогащена молекулами растворителя и характеризуется рассеянием при  $2\theta_2 \sim 16.8^\circ$ .

Структурная неоднородность раствора подтверждается особенностью его кристаллизации при охлаждении, а также зависимостью относительной интегральной интенсивности аморфного гало при  $2\theta_1$  ( $I_{от1}$ ) от содержания ПМФИА в растворе. Действительно, как видно из рис.1 (кривые 2 и 3), кристаллизуется только та фаза растворов, которая обогащена молекулами моногидрата ММО. При этом угловые положения основных рефлексов практически не зависят от концентрации раствора. Следует также отметить, что угловые положения некоторых рефлексов на дифрактограммах закристаллизованной фазы находятся в определенном соответствии с рефлексами моногидрата ММО, но полуширина рефлексов новой фазы существенно больше, чем у индивидуального ММО.

Эти экспериментальные факты можно было бы объяснить с позиции обычного уменьшения размеров кристаллитов моногидрата ММО и наличием дефектных кристаллических областей. Увеличение дефектности кристаллов моногидрата ММО непременно должно было бы привести к депрессии  $T_{пл}$  системы. Однако наблюдается обратная картина:  $T_{пл}$  закристаллизованной системы «ПМФИА – моногидрат ММО» более чем на  $10^\circ$  превышает  $T_{пл}$  растворителя.

Тогда можно принять, что закристаллизовавшаяся фаза представляет собой кристаллосольватный комплекс, основой которого являются кристаллы ММО, с встроенными в них в определенных мольных отношениях макромолекулами ПМФИА. Включение макромолекул гидрофобного полимера в кристаллическую ячейку МГ ММО неизбежно приведет к отрыву молекул воды от моногидрата ММО и перемещению ее в фазу полимерного аморфного сольвата ПМФИА с ММО. Факт перераспределения воды в растворах «гидрофобный полимер – моногидрат ММО» был обнаружен и впервые описан в процессе формирования кристаллосольватов [2] и имеет общее значение для систем такого рода.

Исследования, проведенные с помощью поляризационной микроскопии, позволили более наглядно проследить за процессами фазово-структурных превращений в системе ПМФИА – моногидрат ММО в режимах «нагрев – охлаждение». Согласно наблюдениям, все исследуемые образцы анизотропны и плавятся, переходя в изотропное состояние, при  $86-87^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре, превышающей  $T_{пл}$  индивидуального моногидрата ММО более чем на  $10^\circ\text{C}$ . При охлаждении изотропных растворов вначале появляются анизотропные сферолиты (рис. 2А), на которых формируется вторая фаза, образуя оптически прозрачные экваториальные кольцевые текстуры (рис. 2Б). Изменяя условия охлаждения раствора можно сформировать только одну фазу, морфология которой характеризуется ярко выраженными кольцевыми текстурами (рис. 2В). В



случае более концентрированных 15% растворов на образующихся сферолитах формируются кольцевые полосы (кольцевые картины погасания) регулярной периодичности (рис. 2Г).

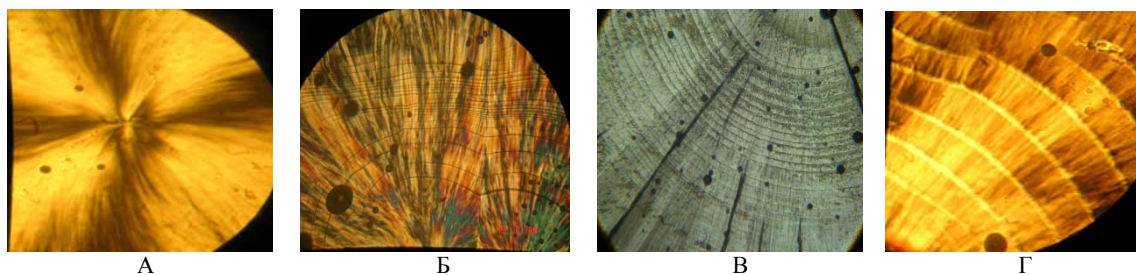


Рисунок 2 - Микрофотографии, полученные при различных условиях охлаждения 5% (А–В) и 15% (Г) растворов ПМФИА в моногидрате ММО

То, что полимеры способны образовывать кристаллосольваты хорошо известно [3, 4]. Однако большинство известных из литературы полимеров, образующих кристаллосольваты, относятся к классу ЖК-полимеров [5, 6]. В этой связи ММО, являясь новым высокоэффективным растворителем как по отношению к полиэфирам, так и полиамамидам, позволило не только существенно расширить круг кристаллосольватов, но и более детально определить роль растворителя в их формировании.

Важной особенностью исследованной системы ПМФИА–ММО, является то, что ПМФИА является аморфным гидрофобным полимером. Высокая подвижность макромолекул ПМФИА в термодинамически хорошем растворителе, каким является ММО, определенным образом влияет на кинетику процесса формирования КС и осложняет возможность получения равновесной кристаллосольватной фазы. Так, при морфологическом описании процессов формирования кристаллосольватов ПМФИА с ММО было установлено, что в зависимости от гидратной формы растворителя, предыстории системы, а также времени выдерживания раствора при температурах выше температуры плавления кристаллосольвата и скорости охлаждения, структурные элементы морфологии могут претерпевать столь существенные изменения, что их морфологическая идентификация становится практически невозможной.

Наличие двух кристаллосольватных форм ПМФИА с ММО и определенные экспериментальные трудности получения равновесных кристаллосольватов чрезвычайно осложняют определение границ фазовых переходов и рассмотрение фазового равновесия в этих системах. В силу этого не удастся построить фазовую диаграмму этой системы, а приходится говорить лишь об определенных особенностях ее поведения при нагревании и охлаждении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д. Методы построения фазовых диаграмм систем полимер-растворитель //Известия НАН РК, Сер. химии и технологии, Алматы, 2015, № 6(414), С.126-132.
- [2] Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д. Исследование процесса растворения алкиленароматических полимеров и сополимеров //Известия НАН РК, Сер. химии и технологии, Алматы, 2015, № 6(414), С.114-122.
- [3] Иовлева М.М., Папков С.П. // Высокомогл. соед. Сер. А, 1982.- Т. 24, №2.- С.233
- [4] Папков S.P. (1984) Liquid crystalline order in solutions of rigid-chain polymers, *Adv. Polym. Sci.*, 59: 75-102 (in Eng)
- [5] Cohen Y., Adams W.W. (1996) Crystal-solvate phases of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole), *Polymer*, 37, 13: 2767-2774 (in Eng).
- [6] Cohen Y., Saruyama Y., Thomas E.L. (1991) Crystal solvates in the poly[*p*-phenylene(benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazole-2,6-diyl)]/poly(phosphoric acid)/water system, *Macromolecules*, 24, 5: 1161-1167 (in Eng).

#### REFERENCES

- [1] Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D. The method of constructing phase diagram of the system polymer – solution. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2015**, 6, 126–132 (In Russ).

[2] Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D. Study of the process of dissolving of alkylaromatic polymers and copolymers. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2015**, 6, 114–122 (In Russ).

[3] Iovleva M.M., Papkov S.P., *Vysokomolekulyarnye. Comm., Ser. A*, **1982**, 24, 233 (in Russ.)

[4] Papkov S.P., Liquid crystalline order in solutions of rigid-chain polymers, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 59, 75-102 (in Eng).

[5] Cohen Y., Adams W.W., Crystal-solvate phases of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole), *Polymer*, **1996**, 37, 13, 2767-2774 (in Eng).

[6] Cohen Y., Saruyama Y., Thomas E.L., Crystal solvates in the poly[*p*-phenylene(benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazole-2,6-diyl)]/poly(phosphoric acid)/water system, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5, 1161-1167 (in Eng).

**Г. Қ. Шамбилова<sup>1</sup>, Б. К. Абдықадыров<sup>2</sup>, М. Н. Ажғалиев<sup>3</sup>, Н.К. Аманов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау, Қазақстан

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>АРЕС Petrotechnic жоғары техникалық мектебі, Атырау, Қазақстан

### **ПОЛИМЕР- N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИД ЖҮЙЕСІНІҢ ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕҢДІГІ МЕН МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ЕРЕКШКЛІКТЕРІ**

**Аннотация.** Жоғарыполярылы донорлы типті еріткіш N-метилморфолин-N-оксидте (ММО) термотропаралық СК алкиленароматты сополиэфирлердің және изотропты поли-*мета*-фениленизофталамидтің (ПМФИА) ерігіштігі зерттелген. Гидрофобты синтетикалық полимерлердің ММО-да жақсы еритіндігі және еру процесінде әртүрлі құрамдағы кристаллосольваттардың түзілетіндігі анықталды. Дифференциальды сканерлік калориметрия (ДСК) және рентген структуралық анализ (РСА) көмегімен кристаллосольватты жүйенің фазалық тепе-теңдігі, кристаллосольваттардың түзілу сатылары талданды. Осындай гетерофазалық жүйелердің құрылымдық-морфологиялық ерекшелітеріне баса көңіл бөлінді.

**Тірек сөздер:** поли-*мета*-фениленизофталамид, N-метилморфолин-N-оксид, кристаллосольват, фазлық тепе-теңдік, гетерофазалық жүйелер, термограмма, таралуы.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 75 – 80

**A.K. Zharmagambetova<sup>1</sup>, A.S. Auyezkhanova<sup>1</sup>, S.N. Akhmetova<sup>1</sup>, G.I. Jardimalieva<sup>2</sup>**<sup>1</sup>D. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, KazakhstanE-mail: [a.assemgul@mail.ru](mailto:a.assemgul@mail.ru);<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia**OXIDATION OF CYCLOHEXANE AND N-OCTANE TO KETONES  
AND ALCOHOLS UNDER MILD CONDITIONS**

**Abstract.** PHMG-containing iron, chromium and manganese catalysts fixed on montmorillonite of the Taganskii support (MMT) were synthesized for the liquid-phase oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide under mild conditions. The surface of the support was modified with water-soluble polymer - polyhexamethyleneguanidine (PHMG). Method of preparing the catalysts excludes step of reduction and calcination. By spectrophotometry the fixing of the active phase on the surface of the polymer-modified support was shown.

Previously, the process of hydrogen peroxide decomposition on the developed supported polymer-metal complexes was carried out. The synthesized catalysts showed activity in the decomposition reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under mild conditions. Liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide was carried out at a reaction temperature of 40°C and atmospheric pressure. Analysis data on the oxidation of hydrocarbons on the developed PHMG-modified bimetallic catalysts showed that the highest degree of hydrocarbon conversion observed on 10%Fe-Cr(1:1)-PHMG-MMT catalyst. By varying the nature of the solvent (acetonitrile + water and acetone + water), an increase in hydrocarbon conversion and selectivity of the process was achieved. When a water-acetone mixture is used as a solvent, the conversion of cyclohexane to cyclohexanol (COL) and cyclohexanone (CON) on 10%Fe-Cr(1:1)-PHMG-MMT reaches a maximum value and is 51.4%. The degree of n-octane conversion is 48.7%.

**Key words:** polymer-modified catalysts, hydrogen peroxide, oxidation, cyclohexane, montmorillonite.

**Introduction**

Oxidation reactions constitute an important group of processes in organic chemistry, but the toxicity of many commonly used oxidants and the need for the solvent are the main obstacles for further development of the technology [1-5]. One disadvantage of the process is the low selectivity. The search for new methods of oxidation in organic chemistry, and the use of "friendly" to the environment of solvents and oxidizing agents is relevant [6, 7]. In this regard, heterogenizing oxidation on catalysts with non-toxic hydrogen peroxide as the oxidant is a promising method of converting of hydrocarbons to a specific product [8-20].

The use of metal complexes immobilized on polymer-modified supports, as catalysts in oxidation of hydrocarbons is of great interest. The catalyst chemically tied with the support has improved stability and relieve the separation of the products after the reaction. The role of polymer is to stabilize the active phase.

In this regard, in the present work the catalytic properties of supports PHMG-modified catalysts of transition metals (iron, chromium and manganese) in the liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide were studied.

The oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide conducted in a mixture of acetonitrile or acetone with water at a temperature of 40°C and atmospheric pressure.

**The experimental part**

Method of catalysts preparation based on the modification of the natural support (montmorillonite) the polymer with subsequent consolidation of the active phase. To obtain the active phase of the catalysts

were used salts of manganese ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), iron ( $\text{FeCl}_2$ ), and chromium ( $\text{KCrO}_4$ ). The polymer-modifier – polyhexamethyleneguanidine (PHMG).

Catalysts were synthesized by the developed technique by mixing an aqueous solution of the polymer with the support, with the addition of aqueous solutions of metal salts. The resulting catalyst was dried at room temperature in air.

The concentration of metal ions in the catalyst was determined on spectrophotometer SF-2000 (Russia, 2015) from the calibration curve. Calibration was performed using a series of standard solutions of iron, chromium and manganese.

The activity of prepared catalysts in the decomposition of hydrogen peroxide was studied by the volumetric method at the rate of release of oxygen. A portion of the catalyst (0.03 g) in 5 ml of acetonitrile (acetone) and 5 ml of water were placed in a thermostated glass flask connected to a burette. In their experiments, the supply of  $\text{H}_2\text{O}_2$  was carried out by a one-step introduction of the calculated amount of 0.9 ml of a 30% aqueous solution. The hydrogen peroxide concentration was determined with refractive index.

The oxidation reaction was carried out in a mixture of acetonitrile or acetone with water. In the catalysate obtained after decomposition of hydrogen peroxide, catalyst (0.03 g), a solution of water with acetonitrile or acetone in the ratio of 50:50, cyclohexane or n-octane (0.3 ml), 30% hydrogen peroxide (0.9 ml) were added to the initial reagents. The reaction temperature of 40 ° C, pressure - atmospheric. The reaction duration 240 minutes for cyclohexane and 360 min for n-octane.

Analysis of the reaction products was performed on a chromatograph Khromos GC-1000 (“Khromos”, Russia) with a flame ionization detector in isothermal mode, using a capillary column BP21 (FFAP) with a polar phase (PEG modified nitroterephthalate) of length 50 m and internal diameter 0.32 mm. The column was maintained temperature of 40°C, the temperature in the evaporation chamber was 200°C, the support gas was the helium, the volume of injected sample 0.2 mkl.

### **Results and discussion**

10% bimetallic PGMG-modified Mn-Cr and Fe-Cr systems supported on montmorillonite (MMT) were synthesized.

The fullness of the deposition of the active phase on PHMG-modified support were recorded on a spectrophotometer SF-2000 at a calibration curve. It was shown the formation of the catalytic systems with the content of the active phase of ~ 10%.

Liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide includes two parallel competing reactions – catalytic oxidation of activated hydrocarbons with oxygen with the formation of the desired products and the stoichiometric decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  into water and inactive molecular oxygen which leaves the system in the form of gas.

The data of chromatographic analysis showed the formation in the case of cyclohexane – cyclohexanone and cyclohexanol, in the case of n-octane – ketones and alcohols.

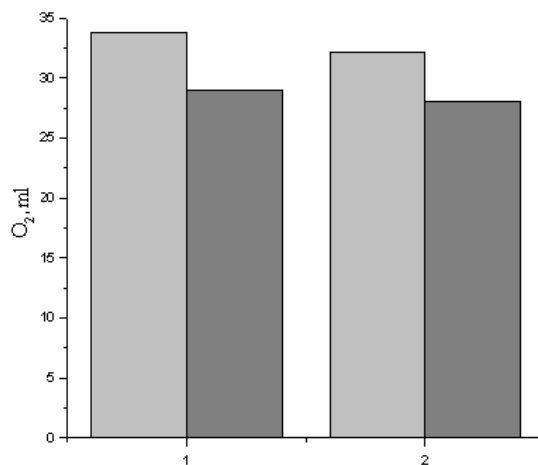
The first stage the process of decomposition of hydrogen peroxide on the developed catalysts was carried out (figures 1 and 2).

It should be noted that the amount of oxygen released in the process of oxidation of cyclohexane on PHMG-modified catalysts is lower than in the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (figures 1 and 2). This fact implies a process of oxidation of cyclohexane at atmospheric pressure on the developed catalysts.

When comparing the influence of the solvent response to the output products of the oxidation reaction it has been shown that the application of acetone as solvent increases the conversion of cyclohexane and n-octane more than 2 times. That is associated with the presence of acetic acid, acting as promoter of the reaction when carrying out the oxidation of acetone.

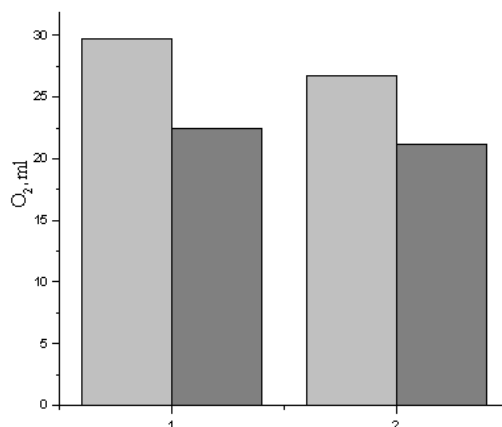
From the literature it is known that the presence in the solvent of acetic acid (which was discovered during studies of the oxidation process) contributes to the suppression of the competitive reaction of recombination of atomic oxygen in molecular, at the cost by increasing the rate of formation of oxidation products of cyclohexane.

The oxidation of cyclohexane optimal values of conversion obtained for 10% Fe-Cr(1:1)-PHMG-MMT catalyst and is 51.4%. The selectivity of the process by ketone ranges is 63,8%-88,6%.



Conditions of the experiments: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.9 ml, Acetonitrile - 5 ml, m<sub>kat</sub> = 0.03 g, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> – 0.3 ml, T=40°C, P= 1 atm, 240 min.

Figure 1 - Number of released oxygen during the decomposition of hydrogen peroxide and in the oxidation of cyclohexane on synthesized catalysts in acetonitrile: 1 – 10% Fe-Cr(1:1)-PHMG/MMT; 2 – 10% Mn-Cr(1:1)-PHMG/MMT



Conditions of the experiments: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.9 ml, Acetone - 5 ml, m<sub>kat</sub> = 0.03 g, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> – 0.3 ml, T=40°C, P= 1 atm, 240 min.

Figure 2 - Number of released oxygen during the decomposition of hydrogen peroxide and in the oxidation of cyclohexane on synthesized catalysts in acetone:

1 – 10% Fe-Cr(1:1)-PHMG/MMT; 2 – 10% Mn-Cr(1:1)-PHMG/MMT

In the case of n-octane, has a smaller reactivity, were obtained lower values of conversion. The degree of conversion of hydrocarbons in aqueous-acetone medium is higher than in a solution of acetonitrile and reaches of 48.7% for 10% Mn-Cr(1:1)-PHMG-MMT.

Table 1 – Liquid-phase oxidation of cyclohexane on 10% synthesized bimetallic catalysts

| The catalysts             | The reaction products, % |        | The conversion, % | S, %   |
|---------------------------|--------------------------|--------|-------------------|--|
|                           | CON, %                   | COL, % |                   |  |
| Water-acetonitrile medium |                          |        |                   |  |
| Mn-Cr-PHMG-MMT            | 10,5                     | 3,7    | 14,2              | S <sub>CON</sub> -73,9<br>S <sub>COL</sub> -26,1 |
| Fe-Cr-PHMG-MMT            | 25,2                     | 14,3   | 39,5              | S <sub>CON</sub> -63,8<br>S <sub>COL</sub> -36,2 |
| Water-acetone medium      |                          |        |                   |  |
| Mn-Cr-PHMG-MMT            | 26,5                     | 3,4    | 29,9              | S <sub>CON</sub> -88,6<br>S <sub>COL</sub> -11,4 |
| Fe-Cr-PHMG-MMT            | 38,3                     | 13,1   | 51,4              | S <sub>CON</sub> -74,5<br>S <sub>COL</sub> -25,5 |

It should be noted that the values for the conversion of n-octane on both catalysts have similar values. For the 10% Mn-Cr(1:1)-phmg-MMT catalyst – 48,7%, for 10% Fe-Cr(1:1)-phmg-MMT - 43,0%.

Table 2 - Liquid – phase oxidation of n-octane on the 10% synthesized bimetallic catalysts

| The catalysts      | Продукты реакции, % |                   | The conversion, % | S, %                                |
|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|
|                    | $\Sigma$ ketones    | $\Sigma$ alcohols |                   |                                     |
| acetonitrile+water |                     |                   |                   |                                     |
| 1Mn-Cr-ПГМГ-MMT    | 23,3                | 3,1               | 26,4              | $S_{\Sigma \text{ketones}} - 88,3$  |
| Fe-Cr-ПГМГ-MMT     | 27,3                | 10,8              | 38,1              | $S_{\Sigma \text{ketones}} - 71,7$  |
| acetone +water     |                     |                   |                   |                                     |
| Mn-Cr-ПГМГ-MMT     | 12,9                | 35,8              | 48,7              | $S_{\Sigma \text{alcohols}} - 73,5$ |
| Fe-Cr-ПГМГ-MMT     | 15,4                | 27,6              | 43,0              | $S_{\Sigma \text{alcohols}} - 64,1$ |

The results obtained by the oxidation of cyclohexane and n-octane showed that the use of a mixture of acetone with water leads to increased conversion of substrates to oxygen-containing compounds. In the presence of the solvent the activity of PHMG-modified bimetallic catalysts increases.

Thus, a mixture of acetone with water is a promising solvent for the implementation of the oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide under mild conditions, in the presence of which can be achieved with high values of conversion of the substrate.

### Conclusions

Thus, supported on montmorillonite PHMG-modified catalysts of iron, chromium and manganese were synthesized with a content of active phase in the amount of 10%. The catalytic properties of PHMG-modified catalysts in the decomposition reactions of hydrogen peroxide and liquid-phase oxidation of cyclohexane and n-octane at 40°C and atmospheric pressure were studied.

It is shown that the developed catalytic systems are promising for the production of oxygenated compounds (alcohols and ketones).

By varying the nature of the solvent (acetonitril+water and acetone+water) improving the conversion of hydrocarbons and selectivity of the process was achieved. When used as solvent of water-acetone mixture, the highest conversion (51,4%) was obtained in the presence of PHMG-stabilized iron-chromium catalyst supported on montmorillonite. The degree of conversion of n-octane - 48.7%.

*The work was performed under the research grant "Development of processes of gaz and petrochemistry products production based on oxidation reactions" (0330/GF4).*

### REFERENCES

- [1] V. Mahdavi, H. R. Hasheminasab. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2015**, 51, 53-62 (in Eng.).
- [2] A.Singh, A. Agarwala, K. Kamaraj, D. Bandyopadhyay. *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, 372, 295-303 (in Eng.).
- [3] M. G. Mahmoodlu, N. Hartog, S. M. Hassanizadeha, A. Raoof. *Chemosphere*, **2013**, 91, 1534-1538 (in Eng.).
- [4] P. M. Machado, L. M. Lube, M.D. Tiradentes. *Applied Catalysis A: General*, **2015**, 507, 119-129 (in Eng.).
- [5] Y.Hu, J. Wang, R. Zhao, Y. Liu, R. Liu, Y. Li. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2009**, 17, 407-411 (in Eng.).
- [6] M. Rezaei, A. N. Chermahini, H. A. Dabbagh. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 314, 515-525 (in Eng.).
- [7] S. M. Hosseini, H. Hosseini-Monfared, V. Abbasi, M.R. Khoshroo. *Inorganic Chemistry Communications*, **2016**, 67, 72-79 (in Eng.).
- [8] X. Liu, M. Conte, M. Sanka. *Applied catalysis A: General*, **2015**, 504, 373-380 (in Eng.).
- [9] P. Khirsariya, R. K. Mewada. *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, 4, 2014, 3911-3914 (in Eng.).

- [10] Ch. K. Modi, P. M. Trivedi. *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, 10, 1452-1459 (in Eng.).
- [11] Md. Eaqub Ali, Md. Motiar Rahman, Shaheen M. Sarkar. *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 2014, 1-23 (in Eng.).
- [12] A. Sivaramakrishna, P. Suman, E.V. Goud, S. Janardan, C. Sravani, C.S. Yadav, H.S. Clayton. *Res. Rev. Mater. Sci. Chem.*, **2015**, 1, 75-103 (in Eng.).
- [13] Telma F.S. Silva, M. Fátima Guedes da Silva, Gopal S. Mishra, Luísa M.D.R.S. Martins, Armando J.L. Pombeiro. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 1310-1318 (in Eng.).
- [14] M.N. Cele, H.B. Friedrich, M.D. Bala. *Molecular Catalysis*, **2017**, 427, 39-44 (in Eng.).
- [15] E. Kadwa, H. B. Friedrich, M.D. Bala. *Inorganica Chimica Acta*, **2017**, 463, 112-117 (in Eng.).
- [16] M. N.Cele, H. B.Friedrich, Muhammad D.Bala. *Catalysis Communications*, **2014**, 57, 99-102 (in Eng.).
- [17] P. Khirsariya, R. K. Mewada. *International Journal of Engineering Development and Research*, **2014**, 2, 3911-3914 (in Eng.).
- [18] G. Huang, Y.-An Guo, H. Zhou, Shu-Kai Zhao, S.-Y. Liu, Ai-P. Wang, J.-F. Wei. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 273, 144-148 (in Eng.).
- [19] G. Huang, Y.An. Guo. *Chinese Journal of Catalysis*, **2005**, 26, 765-768 (in Eng.).
- [20] J. Tong, Z. Li, C. Xia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 231, 197-203 (in Eng.).

ӘОЖ: 542.943.7:546.215

<sup>1</sup>А.К. Жармагамбетова, <sup>1</sup>А.С. Ауезханова, <sup>1</sup>С.Н. Ахметова, <sup>2</sup>Г.И. Джардималиева

<sup>1</sup>Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, АҚ, Алматы қ., Қазақстан;  
<sup>2</sup>Ресей ғылым академиясының Химиялық физика мәселелері институты, Черноголовка, Ресей

### ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА ЦИКЛОГЕКСАН МЕН Н-ОКТАНДЫ КЕТОНДАР МЕН СПИРТТЕРГЕ ДЕЙІН ТОТЫҚТЫРУ

**Аннотация.** Жұмсақ жағдайда сутек асқын тотығымен циклогексан мен н-октанды сұйық-фазалық тотықтыру үрдісі үшін құрамында темір, хром, марганец, ПГМГ бар Таған кен орнынан алынған монтмориллонитқа (ММТ) бекітілген катализаторлар синтезделген. Тасымалдағыштың беттік қабаты суда еритін полимер полигексаметиленгуанидпен (ПГМГ) модифицирленген. Катализаторларды дайындау әдістемесі қалпына келтіру мен қыздыру сатыларының болмайтындығын көрсетті. Спектрофотометр мәліметтері тасымалдағышпен модифицирленген полимердің беттік қабатына белсенді фазаның бекітілгендігін растады.

Алдын-ала дайындалған бекітілген полимер-металды комплекстерге сутек асқын тотығының ыдырау үрдісі жүзеге асырылады. Синтезделген катализаторлар жұмсақ жағдайда  $H_2O_2$  ыдырау реакциясында белсенділік көрсетті. Циклогексан мен н-октанды сутек асқын тотығымен сұйық-фазалық тотықтыру 40°C температура мен атмосфералық қысымда жүргізілді. Дайындалған ПГМГ-модифицирленген биометалды катализаторларда көмірсутектерін тотықтыру бойынша алынған мәліметтерін талдау көмірсітектердің айналу деңгейінің жоғары мәні 10% Fe-Cr (1:1)-ПГМГ-ММТ катализаторында байқалатындығы көрсетілді.

Еріткіш табиғатын (ацетонитрил+су мен ацетон+су) өзгерту кезінде көмірсутектердің конверсиясы мен үрдіс селективтілігі жоғарылады. Еріткіш ретінде сулы-ацетон қоспасын пайдалану кезінде циклогексанның конверсиясы 10% Fe-Cr(1:1)-ПГМГ-ММТ катализаторында максималды мәнге ие болды және 51,4% құрайды. н-Октан айналу деңгейі – 48,7% құрайды.

**Тірек сөздер:** полимер-модифицирленген катализаторлар, сутек асқын тотығы, тотығу, циклогексан, монтмориллонит.

УДК 542.943.7:546.215

<sup>1</sup>А.К. Жармагамбетова, <sup>1</sup>А.С. Ауезханова, <sup>1</sup>С.Н.Ахметова, <sup>2</sup>Г.И. Джардималиева

<sup>1</sup>АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;  
<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

### ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА И Н-ОКТАНА ДО КЕТОНОВ И СПИРТОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

**Аннотация.** Синтезированы ПГМГ-содержащие катализаторы железа, хрома и марганца, нанесенные на монтмориллонит Таганского месторождения (ММТ), для процесса жидкофазного окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Поверхность носителя модифицировали водорастворимым полимером – полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Методика приготовления катализаторов

исключает стадии восстановления и прокаливания. Данные спектrophотометрии подтвердили закрепление активной фазы на поверхности модифицированного полимером носителя.

Предварительно осуществлялся процесс разложения пероксида водорода на разработанных нанесенных полимер-металлических комплексах. Синтезированные катализаторы проявили активность в реакции разложения  $H_2O_2$  в мягких условиях. Жидкофазное окисление циклогексана и н-октана пероксидом водорода проводили при температуре реакции  $40^\circ C$  и атмосферном давлении. Анализ данных по окислению углеводородов на разработанных ПГМГ-модифицированных биметаллических катализаторах показал, что наибольшая степень превращения углеводородов наблюдается на 10%Fe-Cr(1:1)-ПГМГ-ММТ катализаторе.

При варьировании природы растворителя (ацетонтирил+вода и ацетон+вода) было достигнуто повышение конверсии углеводородов и селективности процесса. При использовании в качестве растворителя водно-ацетоновой смеси конверсия циклогексана в циклогексанол (ЦОЛ) и циклогексанон (ЦОН) на 10%Fe-Cr(1:1)-ПГМГ-ММТ достигает максимального значения и составляет 51,4%. Степень превращения н-октана - 48,7%.

**Ключевые слова:** полимер-модифицированные катализаторы, пероксид водорода, окисление, циклогексан, монтмориллонит.

**Сведения об авторах:**

Жармагамбетова Алима Кайнекеевна - доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, [zhalima@mail.ru](mailto:zhalima@mail.ru);

Ауезханова Асемгуль Сейтхановна - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, [a.assemgul@mail.ru](mailto:a.assemgul@mail.ru);

Ахметова Сандугаш Нурболовна - ведущий инженер, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». Адрес работы: 050010, Алматы, ул. Кунаева 142, тел. 8(727)2916972, [merlot2014@mail.ru](mailto:merlot2014@mail.ru);

Джардималиева Гульжан Искаковна - д.х.н., зав. лабораторией металлополимеров Института проблем химической физики РАН, Черногловка, Россия.



## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 81 – 86

UDK 544.478.13

**G.K. Vassilina<sup>1</sup>, R.M. Moisa<sup>2</sup>, T.S. Abildin<sup>1</sup>, A.S. Yessemaliyeva<sup>1</sup>, S.D. Kuanyshova<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;<sup>2</sup>SRI for New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan[v\\_gulzira@mail.ru](mailto:v_gulzira@mail.ru)**EFFECT OF THE STRUCTURE OF NATURAL ZEOLITES  
ON THEIR ACIDIC CHARACTERISTICS**

**Abstract.** In this paper, the phase composition of natural zeolites of the Shankanay and Semeytau deposits was studied by X-ray phase analysis. The results of XRD show that the main phase component of the zeolite of the Shankanay deposit is calcium heylandite of intermediate composition. As a result of heat treatment of the catalyst on the basis of this zeolite, a more stable wairakite structure is formed. It is established that the initial zeolite of the Semeytau deposit is represented mainly by mordenite. Acidic properties of decationized and heat-treated zeolites of Shankanay and Semeytau deposits, carbonate rocks of Narynkol and Atyrau deposits and catalysts based on them, modified with nickel, copper and zinc were studied by the method of temperature-programmed desorption of ammonia. It is shown that the catalysts based on the modified natural zeolites of the Shankanay and Semeytau deposits differ on strength of the acid sites. A sample of a catalyst based on the zeolite of the Semeytau deposit, jointly modified by nickel and zinc ions are characterized by strongest acid sites.

**Key words:** zeolite, clinoptilolite, mordenite, acid properties.

УДК 544.478.13

**Г.К. Василина<sup>1</sup>, Р.М. Мойса<sup>2</sup>, Т.С. Абильдин<sup>1</sup>, А.С. Есемалиева<sup>1</sup>, С.Д. Қуанышова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан;<sup>2</sup>НИИ новых химических технологий и материалов, г. Алматы, Казахстан**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ  
НА ИХ КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**Аннотация.** В данной статье исследован фазовый состав природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау методом рентгенофазового анализа. Результаты РФА показывают, что основной фазовой составляющей цеолита месторождения Шанканай является кальцийгейландит промежуточного состава. В результате термообработки катализатора на основе этого цеолита образуется более стабильная структура вайракиг. Установлено, исходный цеолит месторождения Семейтау представлен в основном морденитом. Изучены кислотные свойства декатионированных и термообработанных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау, карбонатных пород месторождений Нарынкол и Атырау и катализаторов на их основе, модифицированные никелем, медью и цинком методом температурно-программированной десорбции аммиака. Показано, что катализаторы на основе модифицированных природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау отличаются по силе кислотных центров. Наиболее сильными кислотными центрами характеризуется образец катализатора на основе цеолита месторождения Семейтау, совместно модифицированный ионами никеля и цинка.

**Ключевые слова:** цеолит, клиноптиллолит, морденит, кислотные свойства.

**Введение**

В работах [1-5], посвященных исследованию свойств цеолитов, специфичность их каталитического действия в синтезе и превращениях углеводов объяснялась молекулярно-

ситовыми и стерическими эффектами, обусловленными особенностями структурного строения цеолитов. Однако, хотя размеры и конфигурация каналов в цеолитном каркасе имеют важное значение для диффузионных процессов и протекания высокоселективного катализа на цеолитах, большую роль при этом играют и их кислотно-основные свойства.

Установлено [1; 6-15], что на поверхности цеолитных катализаторов имеется целый набор кислотных центров, причем в реакциях участвуют не все центры, а лишь их небольшая часть, специфическая для каждого типа реакций. Сила и концентрация кислотно-основных центров, находящихся в цеолите, оказывают сильное влияние на качественный и количественный состав продуктов реакции. В связи с этим исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов имеет большое значение с точки зрения как выяснения природы их активных центров, так и улучшения их селективности путем регулирования их кислотной функции и разработки новых эффективных катализаторов.

Целью настоящей работы является исследование кислотных характеристик природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау и катализаторов на их основе.

### Экспериментальная часть

Цеолитсодержащие катализаторы синтезировали по методике [16]. Промотирование катализаторов осуществляли методом пропитки высушенных катализаторов расчетным количеством водных растворов уксуснокислых никеля, меди и цинка. Количество введенных промоторов составляло: 5 масс. % никеля, 2 масс. % меди и 2 масс. % цинка от массы катализатора.

Фазовый состав исходных цеолитов, карбонатных пород и катализаторов на их основе определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы были сняты на аппарате ДРОН-4 на  $\text{Cu } \alpha$ -излучении при напряжении на трубке 30 кV и силе тока 30 mA. Скорость вращения счетчика 2 и 0,50 в минуту. При количественном фазовом анализе запись дифрактограмм производилась с вращением образца вокруг горизонтальной оси. Для предотвращения окисления образцы катализаторов после промывки водой и абсолютным метанолом замешивались с клеем БФ-2. Эту смесь помещали в эбонитовую кювету диаметром 20 мм и глубиной 0,5 мм. После сушки при комнатной температуре поверхность образца отшлифовывали тонкой наждачной бумагой.

Кислотные характеристики исходных цеолитов и катализаторов на их основе измеряли методом температурно-программированной десорбции аммиака. Перед адсорбцией аммиака образцы «тренировали» при 400 °С в токе гелия в течение 30 минут. Адсорбцию аммиака проводили при 100 °С для исключения физической формы адсорбции. Коэффициент чувствительности для аммиака составляет 0,9913 моль/г. Десорбцию аммиака проводили в температурном интервале 100-400 °С с линейной скоростью нагрева 10 °/мин. Скорость гелия составляла 170 мл/мин. Максимальная погрешность измерения не превышала 5 %.

### Результаты и их обсуждение

Природные цеолиты месторождений Шанканай и Семейтау относятся к цеолитам различной структуры. По данным РФА, основная фаза исходного цеолита месторождения Шанканай представляет собой гейландит-клиноптилолит. Гейландит-клиноптилолит  $/\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 32\text{H}_2\text{O}/$  имеет моноклинную решетку с параметрами:  $a=17,64 \text{ \AA}$ ;  $b=17,88 \text{ \AA}$ ;  $c=7,40 \text{ \AA}$ ;  $\beta=116,30^\circ$ . Термообработка цеолита, в интервале температур 100-500°C, приводит к значительному сжатию кристаллической решетки и переходу цеолитной фазы в начале от 100-230°C к метагейландиту, а затем при дальнейшем повышении температуры до 500°C, к более стабильной структуре – вайракиту  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , с параметрами:  $a=1,369 \text{ \AA}$ ;  $b=1,368 \text{ \AA}$ ;  $c=1,356 \text{ \AA}$ ;  $\beta=90,5^\circ$ . Полученные нами данные по термической устойчивости исследованного образца свидетельствуют о том, что основная фазовая составляющая цеолита, в отличие от ранее полученных данных [17], представлена не клиноптилолитом, а кальцийгейландитом, промежуточного состава [18].

Исходный цеолит месторождения Семейтау представлен в основном морденитом  $\text{Ca, Na, K}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ромбической решеткой с параметрами:  $a=18,11 \text{ \AA}$ ,  $b=20,55 \text{ \AA}$ ,  $c=7,53 \text{ \AA}$ . Наряду с этим в цеолитной фазе присутствует в значительно меньшем количестве клиноптилолит.

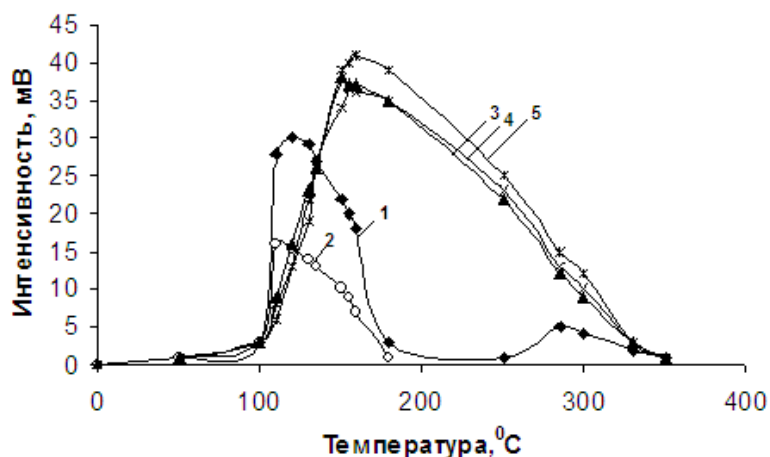
В сумме обе фазы составляют 60 масс. %. Термообработка цеолита месторождения Семейтау отражается на его структуре и свойствах.

В работе исследованы кислотные свойства декатионированных и термообработанных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау, карбонатных пород месторождений Нарынкол и Атырау и катализаторов на их основе, модифицированные никелем, медью и цинком (таблицы 1 и 2, рисунки 1 и 2).

Таблица 1 – Концентрация кислотных центров декатионированного цеолита месторождения Шанканай (Н-ЦМШ), карбонатной породы месторождения Нарынкол (КПМН) и катализаторов на их основе

| № | Образец        | Т <sub>макс.</sub> , °С |     | Концентрация, мкмоль/г |                 |                |
|---|----------------|-------------------------|-----|------------------------|-----------------|----------------|
|   |                | I                       | II  | C <sub>I</sub>         | C <sub>II</sub> | C <sub>Σ</sub> |
| 1 | Н-ЦМШ          | 120                     | 285 | 43,7                   | 9,0             | 52,7           |
| 2 | КПМН           | 110                     | -   | 23,1                   | -               | 15,4           |
| 3 | Ni/ЦМШ+КПМН    | 150                     | -   | 55,3                   | -               | 55,3           |
| 4 | Ni-Cu/ЦМШ+КПМН | 155                     | -   | 53,1                   | -               | 53,1           |
| 5 | Ni-Zn/ЦМШ+КПМН | 160                     | -   | 60,2                   | -               | 60,2           |

Примечания  
1 C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, C<sub>Σ</sub> – концентрации кислотных центров соответственно I, II пиков и суммарная;  
2 T<sub>макс.</sub> – температура максимума 1 и 2 пиков.



1 – Н-ЦМШ; 2 – КПМН; 3 – Ni/ЦМШ+КПМН; 4 - Ni-Cu/ЦМШ+КПМН; 5 - Ni-Zn/ЦМШ+КПМН

Рисунок 1 – Термодесорбция аммиака, адсорбированного на декатионированном цеолите месторождения Шанканай (Н-ЦМШ), карбонатной породы месторождения Нарынкол (КПМН) и катализаторах на их основе

На термодесорбционной кривой NH<sub>3</sub> (рисунок 1, кривая 1) для декатионированного цеолита месторождения Шанканай наблюдаются два четко разделенных термодесорбционных пика с ярко выраженными температурными максимумами, что свидетельствует об узком распределении кислотных центров. Первый, низкотемпературный пик (T<sub>макс</sub>=120 °С) обычно относят к десорбции NH<sub>3</sub> с люисовских кислотных центров, второй пик (T<sub>макс</sub>=285 °С) – с бренстедовских кислотных центров [19]. Согласно полученным данным, по термодесорбции аммиака (таблица 1), на поверхности природного цеолита находятся, в основном, кислотные центры умеренно средней силы (83%), и только 17% можно отнести к сильным кислотным центрам.

Карбонатная порода месторождения Нарынкол, согласно данным таблицы 1 и рисунка 1 (кривая 2), характеризуется очень низкой кислотностью. Концентрация кислотных центров составляет 23,1 мкмоль/г. На термодесорбционном спектре отмечена только одна форма десорбции аммиака в интервале 100-250°C, что свидетельствует о наличии слабых низкотемпера-

турных кислотных центров. Спектр десорбции аммиака имеет размытый вид, характерный для широкого распределения кислотных центров по их силе.

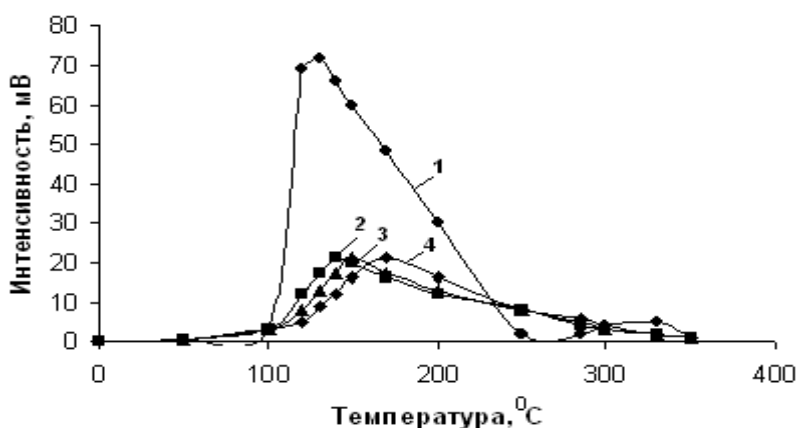
При введении в карбонатную породу 15 масс. % активированного цеолита и дальнейшем промотировании катализатора ионами Ni происходит изменение спектра десорбции аммиака и увеличение концентрации кислотных центров (таблица 1). Термодесорбционный спектр образца, как и в случае матрицы, имеет размытый вид, без четко выраженного максимума, однако температура максимума десорбции аммиака сдвигается в высокотемпературную область, что свидетельствует об усилении кислотности катализатора. Увеличение силы кислотных центров цеолитсодержащего катализатора, вероятно, обусловлено тем, что в местах контакта цеолит-матрица происходит блокировка льюисовских кислотных центров цеолита, а концентрация брэнстедовских кислотных центров на цеолите, в составе катализатора, повышается по сравнению с исходным цеолитом [20].

Дальнейшее промотирование Ni-цеолитсодержащего катализатора ионами меди и цинка приводит к сдвигу температуры максимума в более высокотемпературную область, что дополнительно указывает на формирование более сильных кислотных центров катализаторов (рисунок 1, кривые 4 и 5). Наибольший сдвиг в высокотемпературную область наблюдается на Ni-цеолитсодержащем катализаторе, промотированном ионами цинка. Можно предположить, что в результате модифицирования Ni-цеолитсодержащего катализатора цинком на его поверхности формируются сильные апротонные кислотные центры, способные удерживать молекулы аммиака при более высоких температурах [21].

Таблица 2 – Концентрация кислотных центров декатионированного цеолита месторождения Семейтау (Н-ЦМС) и катализаторов на его основе

| Образец        | T <sub>макс</sub> формы, °С |     | Концентрация, мкмоль/г |                 |                |
|----------------|-----------------------------|-----|------------------------|-----------------|----------------|
|                | I                           | II  | C <sub>I</sub>         | C <sub>II</sub> | C <sub>Σ</sub> |
| Н-ЦМС          | 130                         | 330 | 201,3                  | 10,5            | 211,8          |
| Ni/ЦМС+КПМН    | 140                         | -   | 63,5                   | -               | 63,5           |
| Ni-Cu/ЦМС+КПМН | 150                         | -   | 62,3                   | -               | 62,3           |
| Ni-Zn/ЦМС+КПМН | 170                         | -   | 62,2                   | -               | 62,2           |

Примечания  
 1 КПМН – карбонатная порода месторождения Нарынкол;  
 2 C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, C<sub>Σ</sub> – концентрации кислотных центров соответственно I, II пиков и суммарная;  
 3 T<sub>макс</sub> – температура максимума 1 и 2 пиков



1 –Н-ЦМС; 2– Ni/ЦМС+КПМН; 3 - Ni-Cu/ЦМС+КПМН; 4 - Ni-Zn/ЦМС+КПМН

Рисунок 2 – Термодесорбция аммиака, адсорбированного на декатионированном цеолите месторождения Семейтау (Н-ЦМС) и катализаторах на его основе

Согласно данным таблицы 2 и рисунка 1 (кривая 1), на термодесорбционной кривой NH<sub>3</sub> для

декаатионированного цеолита месторождения Семейтау, как и в случае декаатионированного цеолита месторождения Шанканай, наблюдается два четко разделенных термодесорбционных пика с ярко выраженными температурными максимумами, однако температурные пики на цеолите месторождения Семейтау, по сравнению с цеолитом месторождения Шанканай, сдвинуты в более высокотемпературную область от 10 до 45 °С, что свидетельствует о присутствии на поверхности цеолита месторождения Семейтау более сильных кислотных центров, по сравнению с цеолитом месторождения Шанканай.

Согласно данным таблицы 2, на поверхности декаатионированного цеолита месторождения Семейтау находятся, в основном, центры умеренно средней силы (95%), и только 5% можно отнести к сильным кислотным центрам. При введении в карбонатную породу 15 масс. % активированного цеолита и дальнейшем промотировании катализатора ионами Ni происходит увеличение концентрации кислотных центров на 8 мкмоль/г и сдвиг температуры максимума на 10 °С в высокотемпературную область. Дальнейшее промотирование Ni-цеолитсодержащего катализатора Cu и Zn практически не сказывается на концентрации кислотных центров, однако наблюдается повышение силы кислотных центров ( $T_{\max}$  сдвигается в высокотемпературную область на 10 °С).

Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что катализаторы на основе модифицированных природных цеолитов месторождений Шанканай и Семейтау отличаются по силе кислотных центров. Наиболее сильными кислотными центрами характеризуется образец катализатора на основе семейтауского цеолита, модифицированный ионами никеля и цинка.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила // Усп. хим.– 1983. – Т. 52, № 12. – С. 1921-1973.
- [2] Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Nesterenko N.S., Bukina Z.M. Structure and catalytic properties of dealuminated modified zeolites Y // Petroleum Chemistry. – 2006. – Т. 46, № 6. – P. 398-404.
- [3] Коваль Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. – Томск: Том. гос. ун-т. – 2001. – 50 с.
- [4] Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В., Радомская В.И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // ЖФХ. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1814-1819.
- [5] Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryczkowski J. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite // Microporous and Mesoporous Mater. 2006. – V. 87. – P. 243-254.
- [6] Balkrishan J., Rao B.S., Hegde S.G. Catalytic activity in the conversion of methanol to light olefins // J. Mol. Catal. – 1982. – V. 17, № 2-3. – P. 261-270.
- [7] Ющенко В.В., Мегедь Н.Ф., Топчиева К.В. и др. Кислотные свойства сверхкремнеземных цеолитов // ЖФХ. – 1981. – Т. 55, № 3. – С. 738-741.
- [8] Ерофеев В.И., Рябов Ю.В., Коробицына Л.Л., Большаков Г.Ф. Дезактивация высококремнеземных цеолитов в конверсии метанола // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 283, № 1. – С. 148-151.
- [9] Gulzira, V., Raisa, M., Elmira, Y., Zhaksyntay, K. The Influence of mechanochemical treatment on the acid and catalytic properties of modified natural zeolite // Adv. Mater. Res.– 2012. – V. 535-537. – P. 2127-2130.
- [10] Olson D.H., Haag W.O., Lago R.M. Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series // J. Catal. – 1980. – V. 61, № 2. – P. 390-396.
- [11] Kadirbekov K., Zhambakin D., Kadirbekov A., Imanbekov K. Acid Activation of Natural Zeolite with High Content of Iron Oxides in Creation of Selective Sorbents and Catalysts // MATEC Web of Conferences. 2017. V. 96 (00002). P. 1-6.
- [12] Ghasemian N., Falamaki C., Kalbasi M., Khosravi M. Enhancement of the catalytic performance of H-clinoptilolite in propane-SCR-NO<sub>x</sub> process through controlled dealumination // Chem. Eng. J. – 2014. – V. 252. – P. 112-119.
- [13] Ünalđı T., Mızrak I., Kadir S. Physicochemical characterisation of natural K-clinoptilolite and heavy-metal forms from Gördes (Manisa, western Turkey) // J. Mol. Struct. – 2013. – V. 1054-1055. – P. 349-358.
- [14] Arcoya A., Gonzalez J.A., Travieso N., Seoane X.L. Physicochemical and Catalytic Properties of a Modified Natural Clinoptilolite // Clay Miner. – 1994. – V. 29. – P. 123-131.
- [15] Dzedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikołajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite // Catal. Today. – 2016. – V. 259. – P. 50-58.
- [16] Мойса Р.М., Василина Г.К., Жубанов К.А. О формировании кислотных центров катализаторов ароматизации на основе модифицированных природных цеолитов // Вестник КазНУ, серия химическая. – 2009. – № 3(55). – С. 163-168.
- [17] Жубанов К.А., Бабусенко Р.М., Тимофеева В.Ф., Солохина Н.Н. Исследование фазового и химического состава природных цеолитов и катализаторов на их основе // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2004. – № 3. – С. 75-77.

- [18] Sand L.B. Synthesis and properties of large-pore and small-pore mordenites – Molecular sieves. Soc. Chem. Ind., 1968. – P 71-77.
- [19] Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Исаев С.А. ИК-спектроскопическое исследование влияния связующего на кислотные свойства цеолита в композициях оксид алюминия-пентасил // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, № 1. – С. 242-245.
- [20] Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И. Взаимосвязь каталитических, кислотных и адсорбционных свойств цеолитсодержащих катализаторов конверсии низших алканов // Химия и Хим.Техн.. – 1999. – Т. 42. – Вып. 6. – С. 121-126.
- [21] Заманбекова А.Т., Нурғалиев Ж.А., Ибрашева Р.Х., Сулейменов М.А. Оптимизация способа активации катализаторов из природных алюмосиликатов, используемых при крекинге мазута павлодарского нефтехимического завода // Вестник НАН РК. – 2003. – №6. – С. 30-36.

## REFERENCES

- [1] Minachev Kh.M., Kondrat'ev D.A. *Uspekhi khimii*, **1983**, 52(12), 1921-1973 (in Russ.).
- [2] Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Nesterenko N.S., Bukina Z.M. *Petroleum Chemistry*, **2006**, 46(6), 398-404 (in Eng.).
- [3] Koval' L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Synthesis, physico-chemical and catalytic properties of high-silica zeolites. Tomsk: *Tom. gos. un-t.*, **2001**. 50 p (in Russ.).
- [4] Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Radomskaia V.I., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, 81(10), 1814-1819 (in Russ.).
- [5] Korkuna O., Lebeda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryczkowski J. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, **87**, 243-254 (in Eng.).
- [6] Balkrishan J., Rao B.S., Hegde S.G. *J. Mol. Catal.*, **1982**, 17(2-3), 261-270 (in Eng.).
- [7] Iushchenko V.V., Meged' N.F., Topchieva K.V. i dr. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **1981**, 55(3), 738-741 (in Russ.).
- [8] Erofeev V.I., Riabov Iu.V., Korobitsina L.L., Bol'shakov G.F. *Doklady AN SSSR*, **1985**, 283(1), 148-151 (in Russ.).
- [9] Gulzira, V., Raisa, M., Elmira, Y., Zhaksyntay, K. *Advanced Materials Research*, **2012**, 535-537, 2127-2130 (in Eng.).
- [10] Olson D.H., Haag W.O., Lago R.M. *J. Catal.*, **1980**, 61(2), 390-396 (in Eng.).
- [11] Kadirbekov K., Zhambakin D., Kadirbekov A., Imanbekov K. *MATEC Web of Conferences*, **2017**, 96(00002), 1-6 (in Eng.).
- [12] Ghasemian N., Falamaki C., Kalbasi M., Khosravi M. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 252, 112-119 (in Eng.).
- [13] Únaldi T., Mızrak I., Kadir S. *J. Molecular Structure*, **2013**, 1054-1055, 349-358 (in Eng.).
- [14] Arcoya A., Gonzalez J.A., Travieso N., Seoane X.L. *Clay Minerals*, **1994**, 29, 123-131 (in Eng.).
- [15] Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikolajczyk M. *Catalysis Today*, **2016**, 259, 50-58 (in Eng.).
- [16] Moisa R.M., Vasilina G.K., Zhubanov K.A. *Chemical Bulletin*, **2009**, 3(55), 163-168 (in Russ.).
- [17] Zhubanov K.A., Babusenko R.M., Timofeeva V.F., Solokhina N.N. *Chemical Bulletin*, **2004**, 3, 75-77 (in Russ.).
- [18] Sand L.B. *Molecular sieves. Soc. Chem. Ind.*, **1968**, 71-77 (in Russ.).
- [19] Zholobenko V.L., Kustov L.M., Isaev S.A. *Kinetika i kataliz*, **1992**, 33(1), 242-245 (in Russ.).
- [20] Koval' L.M., Gaivoronskaia Iu.I. *Khimiia i khimicheskaia tekhnologiya*, **1999**, 42 (6), 121-126 (in Russ.).
- [21] Zamanbekova A.T., Nurgaliev Zh.A., Ibrasheva R.Kh., Suleimenov M.A. *The Bulletin NAS RK*, **2003**, 6, 30-36 (in Russ.).

ӘОЖ: 544.478.13

Г.К. Василина<sup>1</sup>, Р.М. Мойса<sup>2</sup>, Т.С. Абильдин<sup>1</sup>, А.С. Есемалиева<sup>1</sup>, С.Д. Қуанышова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;  
<sup>2</sup>Жаңа химиялық технология мен материалдар ҒЗИ, Алматы қ., Қазақстан

### ТАБИҒИ ЦЕОЛИТТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ ОЛАРДЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

**Аннотация.** Осы мақалада Шанханай және Семей Тау кен орындарының табиғи цеолиттерінің фазалық құрамы рентген фазалық талдау арқылы зерттелген. Рентген фазалық талдау нәтижелері Шанханай кен орынының цеолитінің негізгі фазалық компоненті - аралық құрамды кальций гейландит екендігін көрсетеді. Осы цеолит негізіндегі катализатордың термиялық өңдеу нәтижесі кезінде вайрацит деген тұрақтырақ құрылым қалыптасады. Семей Тау кен орнының бастапқы цеолиті морденит болып табылатыны анықталды. Шанханай және Семей Тау кен орындарының декатиондалған және термоөңделген цеолиттері, Нарынқол және Атырау кен орындарының карбонаттық жыныстары және олардың негіздеріндегі никель, мыс және мырышпен модификацияланған катализаторлардың аммиакты температуралық программаланған десорбция әдісімен қышқылдық қасиеттері зерттелді. Модифицирленген Шанханай және Семей Тау кен орындарының табиғи цеолиттері негіздеріндегі катализаторлар қышқылдық орталықтардың күшімен ерекшеленетіндігі көрсетілген. Ең күшті қышқыл орталықтарымен никель мен мырыш иондарымен бірге модифицирленген Семей Тау кен орнының цеолиті негізіндегі катализатордың үлгісі сипатталады.

**Тірек сөздер:** цеолит, клиноптилолит, морденит, қышқылдық қасиеттер.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 87 – 91

S.A.Dzhumadullayeva<sup>1</sup>, A.B.Bayeshov<sup>2</sup>, M.O.Altynbekova<sup>1</sup>,  
B.S.Abzhalov<sup>1</sup>, Y.P.Zaykov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoja Akhmet Yassawi Kazakh-Turkish International University, Turkistan, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Institute of Fuel, catalysis and electrochemistry of D.V.Sokolsky, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>The Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, st, Russian Federation

E-mail: [sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz](mailto:sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz)

## REACTION OF HYDRAZINOLYSIS OF OXALIC ACIDS AT PRESENCE OF SULFONIC ACID CATION EXCHANGER

**Abstract.** In this work for the first time the reaction of hydrazinolysis of oxalic acid in the presence of sulfonic acid cation exchanger KU-2-8 is considered. Experiments were made in the static conditions. This work studies the influence of various factors (quantity of hydrazine hydrate, catalyst, butyl alcohol, temperature, reaction duration) on formation of oxalyldihydrazide. It reveals optimum conditions of synthesis under which the most dihydrazide yield made 62%. In comparable conditions is investigated of the dibutyloxalat hydrazinolysis. Thus dihydrazide yield made 51%. On the basis of IR-spectroscopic researches is offered the probable mechanism of oxalic acid hydrazinolysis with the active centers of sulphonic cation-exchange. The practical value of this work is to develop an effective method of oxalyldihydrazide preparation.

**Keywords:** hydrazinolysis, dihydrazide, oxalic acid, cation exchanger.

ӘОЖ: 541.128:[546.171.5+547.235]

С.А. Жұмаділлаева<sup>1</sup>, Ә.Б. Баешов<sup>2</sup>, М.О. Алтынбекова<sup>1</sup>,  
Б.С. Абжалов<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>3</sup>

## ҚЫМЫЗДЫҚ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ГИДРАЗИНОЛИЗ РЕАКЦИЯСЫН СУЛЬФОҚЫШҚЫЛДЫ КАТИОНИТ ҚАТЫСЫНДА ЗЕРТТЕУ

**Аннотация.** Бұл жұмыста алғаш рет қымыздық қышқылының гидразинолиз реакциясы сульфокышқылды катионит КУ-2-8 қатысында қарастырылды. Тәжірибелер статикалық жағдайда жүргізілді. Қымыздық қышқылы гидразидінің түзілуіне әртүрлі факторлардың (гидразингидрат, катализатор, бутил спирті мөлшерінің, температураның, реакция ұзақтығының) әсері зерттелді. Синтездің оңтайлы жағдайларында гидразидтің шығымы 62%. Салыстырмалы жағдайларда дибутилоксалаттың гидразинолизі зерттелді. Бұл кезде дигидразид шығымы 51% болды. ИҚ спектроскопиялық зерттеулер нәтижесінде қымыздық қышқылының гидразинолиз реакциясы сульфокатиониттің активті центрлерінің қатысуымен жүзеге асатын механизмі ұсынылды. Бұл жұмыстың практикалық маңыздылығы қымыздық қышқылының дигидразидін алудың тиімді әдісін ойластыру болып табылады.

**Тірек сөздер:** гидразинолиз, дигидразид, қымыздық қышқылы, сульфокатионит.

Қымыздық қышқылының дигидразиді және оның орынбасқан туындылары органикалық синтезде полимеризация процесінің катализаторы, синтетикалық полимерлер үшін жарық және жылудың әсеріне қарсы стабилизатор-антиоксидант, сонымен қатар медициналық препараттар ретінде қолданылады [1,2].

Қымыздық қышқылының 2-гидроксиалкилдигидразиді аралас ферментті жүйелерде моноаминоксидазаны сұрыптық ингибирлеу үшін жүргізілетін зерттеулерде, сонымен қатар сүтқоректілердің терапиясында таблетка, ұнтақты қалта немесе капсула түрінде қолданылады [3,4].

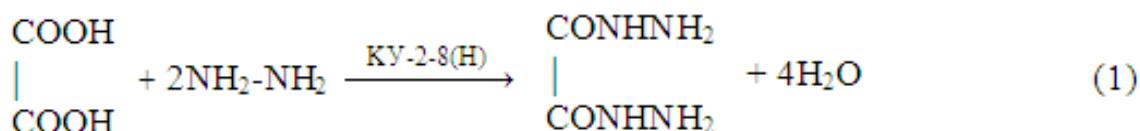
Дикарбон қышқылдарының гидразидтерін карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін (метилді немесе этилді эфирлерін) гидразингидратпен еріткіш ортасында қыздыру арқылы алады [5,6]. Айталық, қымыздық қышқылының дигидразидін синтездеу үшін диэтилоксалатты гидразиннің 70% артық мөлшерімен бірге этанолда 4 сағат бойы қайнатады. Мұндай әдістің кемшілігіне жанама өнімдердің түзілуі, еріткіштің көп мөлшерде қолданылуы және реакцияның ұзақ жүруі жатады.

Гидразиннің екі негізді қышқылдармен конденсация реакциялары жеткілікті дәрежеде зерттелмеген, әдебиеттік мәліметтер ароматты және қанықпаған алифатты бір негізді карбон қышқылдарының гидразинолизін қамтиды [7]. Осыған байланысты гетерогенді катализатор қатысында дикарбон қышқылдары мен олардың күрделі эфирлерінен практикалық жағынан маңызды дигидразидтерді синтездеу әдістері өзекті мәселе болып табылады.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты алғашқы рет қымыздық қышқылының сульфокышқылды катионит КУ-2-8 (Н) қатысында гидразинолиз реакциясын зерттеу және реакцияның механизмі жөнінде болжамдар жасау болып табылады.

**Тәжірибе әдістемесі.** Тәжірибелер статикалық жағдайларда жүргізілді. Кері мұздатқышпен, термометрмен жабдықталған көлемі 250 мл. дөңгелек түпті колбаға 1 г. (0,011 моль) қымыздық қышқылын, 1 г. ауада кептірілген КУ-2-8(Н) катионитін, 1,08 г (0,022 моль) гидразингидратты және 2,43 г. (0,033 моль) бутил спирті мөлшерін алып, 3 сағат су моншасында 95°C температурада қыздыра отырып араластырады. Осыдан кейін реакциялық қоспаны бөлме температурасына дейін салқындатып, түзілген қымыздық қышқылы дигидразидінің ерітіндісінен ионитті сүзіп алады, оны бутил спиртімен шаяды. Қымыздық қышқылы дигидразидінің ерітіндісін буландырады, алынған қатты күйдегі дигидразидті 60°C температурада кептіреді. Дигидразидті фотоколориметриялық әдіспен Флюорат-02-5М (Ресей) приборында анализдейді [8]. Алынған дигидразидтің балку температурасы 240-242°C. Синтездің бастапқы заттары мен өнімдерінің ИҚ-спектрлері «Imprast 410» (АҚШ) спектро-метрінде түсірілді.

**Нәтижелер және оларды талдау.** Қымыздық қышқылынан гидразинолиз реакциясы арқылы өзіне сәйкес дигидразидті синтездеу процесі зерттелді. Қарастырылып отырған жағдайда қымыздық қышқылы мен гидразингидраттың (ГГ) бутил спиртінде (БС) әрекеттесу өнімі қымыздық қышқылының дигидразиді болды.



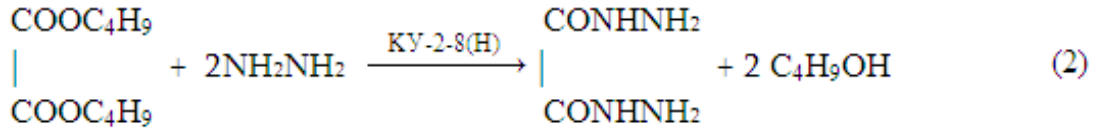
Қымыздық қышқылы дигидразидінің түзілуіне әртүрлі факторлардың (гидразингидрат және бутил спиртінің мөлшері, температура, реакция ұзақтығы) әсерлері зерттелді (кесте). Гидразинолиз реакциясы нәтижесінде дигидразидті синтездеу үшін оңтайлы жағдайда әрекеттесуші заттардың массалық қатынасы қымыздық қышқылы: гидразингидрат: катализатор: бутил спирті = 1:1,08:1:2,43, температура 95°C, реакция ұзақтығы 3 сағат болғанда дигидразидтің шығымы 62 % болды.

Қымыздық қышқылының гидразинолизі (қымыздық қышқылының массасы - 1 г.)

| ГГ, г | Катионит,г | БС, г | Реакция ұзақтығы, сағ | Температура, С | Гидразид шығымы, % |
|-------|------------|-------|-----------------------|----------------|--------------------|
| 1,03  | 1,0        | 2,43  | 3                     | 95             | 58                 |
| 1,08  | 1,0        | 2,43  | 3                     | 95             | 62                 |
| 1,40  | 1,0        | 2,43  | 3                     | 95             | 53                 |
| 1,76  | 1,0        | 2,43  | 3                     | 95             | 51                 |
| 1,08  | 2,0        | 2,43  | 3                     | 95             | 24                 |
| 1,08  | 1,0        | 1,62  | 3                     | 95             | 55                 |
| 1,08  | 1,0        | 2,60  | 3                     | 95             | 59                 |
| 1,08  | 1,0        | 2,43  | 2                     | 95             | 36                 |
| 1,08  | 1,0        | 2,43  | 3                     | 80             | 47                 |

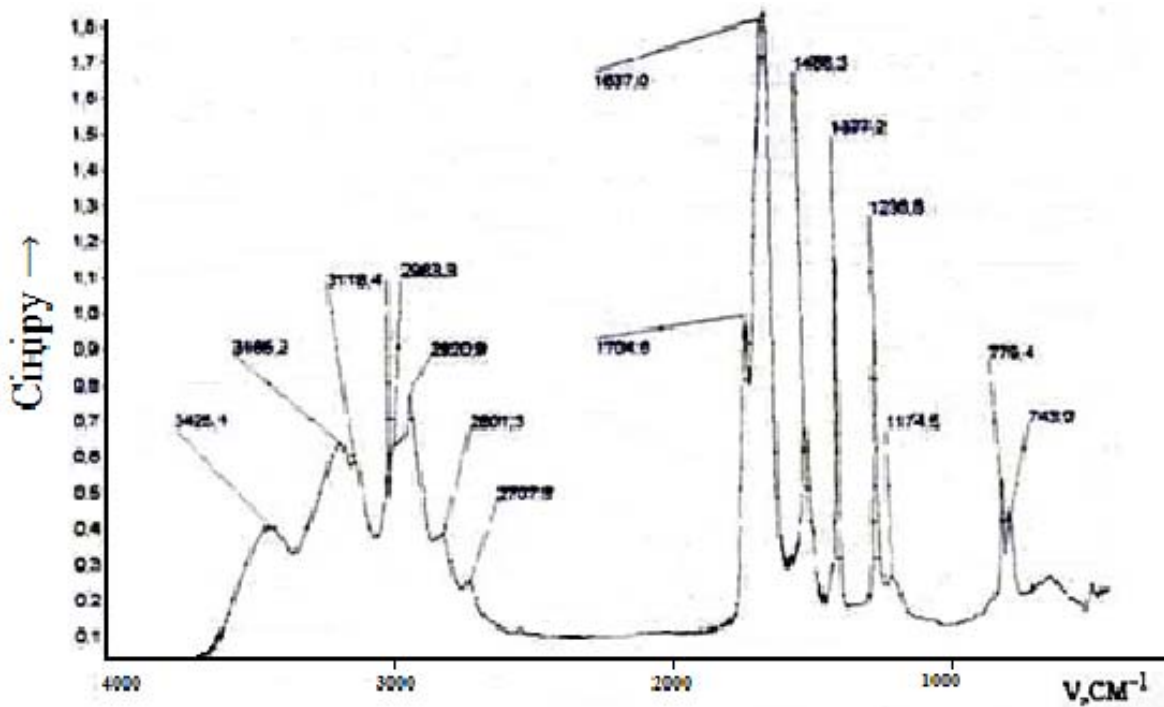


Салыстырмалы жағдайда қымыздық қышқылының бутилді эфирінен гидразинолиз реакциясы арқылы дигидразидті синтездеу процесі қарастырылды. Зерттеулер жүргізілген жағдайларда дибутилоксалаттың гидразингидратпен әрекеттесуінің негізгі өнімі қымыздық қышқылының дигидразиді болды.



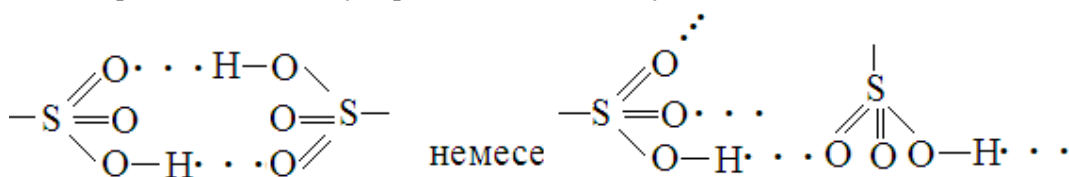
Синтез қымыздық қышқылының гидразинолизіне ұқсас жағдайда жүргізілді. Әрекеттесуші заттардың массалық қатынасы дибутилоксалат: гидразингидрат: катализатор: бутил спирті=1:3:2:2 температура 95°C, реакция ұзақтығы 3 сағат болғанда, дигидразидтің шығымы 51 % болды.

Қымыздық қышқылы гидразидінің ИҚ-спектрінде сіңіру жолақтары 3424, 3466 см<sup>-1</sup> (N-H), 1637, 1704 см<sup>-1</sup> (C=O), 3118 және 2920 см<sup>-1</sup> (C-H), 1174 см<sup>-1</sup> (C-N) топтарының валенттілік тербелістеріне сәйкес келеді (сурет ).



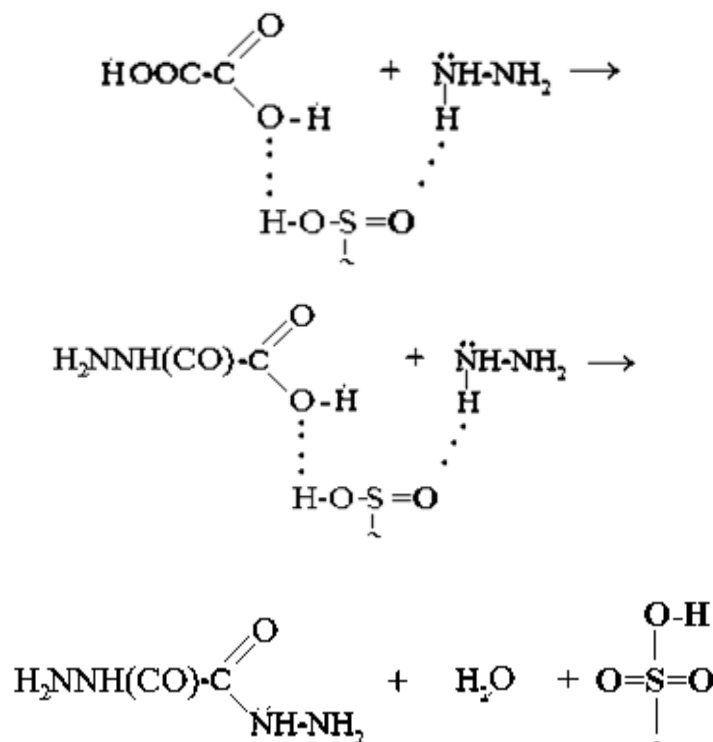
1-сурет - Қымыздық қышқылы дигидразидінің ИҚ-спектрі

Дикарбон қышқылдарының катиониттер қатысында гидразинолиз реакциясының механизмі қазіргі уақытқа дейін зерттелмеген. Катиониттерде фазалардың бөліну шекарасы арқылы тасымалдаушы бөлшектер протондар (H<sup>+</sup>) болып саналады. Сондықтан катиониттердегі адсорбция протон (H<sup>+</sup>) тасымалдаушы нәтижесінде жүзеге асырылады. Әдебиеттік мәліметтерді [9-15] ескере отырып, КУ-2-8(Н) ион алмастырғыш шайыр қатысында қымыздық қышқылының гидразинолиз реакциясы гетерогенді катализ бойынша жүзеге асады деп болжауға болады және процестің жүруіне полимерлі байланысқан сульфокышқылды топ жауапты болады.



Сонымен полимерлі бекітілген сульфoаниондар  $\text{SO}_3^-$  және қарама- қарсы ( $\text{H}^+$ ) иондар бастапқы зат - қымыздық қышқылы молекуласымен әрекеттесіп, каталиттік орталық ретінде әрекет көрсете алады.

Алдымен қымыздық қышқылы мен гидразин сульфокатионит бетінде әрекеттесуі нәтижесінде аралық өнім моногидразид түзіледі. Катионит бетінде адсорбцияланған моногидразид ары қарай гидразиннің келесі молекуласымен әрекеттесіп, дигидразид түзіледі және ол біртіндеп ерітіндіге десорбцияланады деп болжауға болады.



Осыған ұқсас механизм ИҚ – спектроскопиялық зерттеулер негізінде сульфокатионит қатысында трихлорсірке қышқылының гидразинолизі үшін ұсынылған [16].

Сонымен алғашқы рет сульфокатионит КУ-2-8(H) қатысында қымыздық қышқылын гидразинолиздеу арқылы практикалық жағынан маңызды дигидразидті синтездеу процесі зерттелінді, реакцияның оңтайлы жағдайлары анықталды және реакция механизмі жөнінде болжамдар жасалды.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. - 544с.
- [2] Греков А. П., Сухорукова С. А. Методы анализа химических реагентов и препаратов. М.: ИРЕА, 1966. Выпуск 12, с. 79.
- [3] Patent № 3022345 USA. Oxalic acid hydrazides./ Szmuszkovicz J, Township P, Mich K .C. Issue Date: 20.02.1962 ( in Eng.).
- [4] Patent № 3027408 USA. 2- (Benzylcarbamy)-ethyl substituted oxalic acid hydrazide./ Szmuszkovicz J, Township P, Mich K .C. Issue Date: 27.03.1962 ( in Eng.).
- [5] Patent № 4384133 USA. Process for the preparation of oxalic acid diesters./ Haruhiko M., Yasushi Sh., Satoru F., Katsuro M., Hiroshi Y. Issue Date: 05. 17.1983 ( in Eng.).
- [6] Аминова Г.К., Кудаярова Р.Р., Булгаков А.К., Мазитова А.К. О биологической активности 1,2,4-триазиноидионов-5,6. // Башкирский химический журнал.-2004.- Т.11.- №4.- С.15-16.
- [7] Dzhumadullaeva S. A., Baeshov A. B. Ion-Exchange Resin Catalysts in the Liquid-Phase Hydrazinolysis of Cinnamic Acid // Kinetics and Catalysis.- 2017.- V. 58. – №1.- P. 24-27.
- [8] Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975. - 360с.
- [9] Либрович Н.Б., Сакун В.П., Соколов Н.Д. Колебательный спектр гидратированного протона. // Теорет. и эксперим. химия. -1978, -Т.14. -№4. - С.435-446.

- [10] Либрович Н.Б., Майоров В.Д., Савельев В.А. Ион  $H_5O_2^+$  в колебательных спектрах водных растворов сильных кислот. // Докл. АН СССР. – 1975. –Т.225. –№6. –С.1358- 1360.
- [11] Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969. -514с.
- [12] Денисов Г.С. Исследование диполь-дипольных взаимодействий в жидкой фазе по колебательным спектрам. В кн.: Спектроскопия взаимодействующих молекул. -Л.: ЛГУ, 1970. -С.170-191.
- [13] Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии.- М.:Мир, 1969. -310 с.
- [14] Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. - Л.: Химия, 1980. -96с.
- [15] Грагеров И.П., Погорелый В.К., Франчук И.Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. -Киев: Наукова Думка, 1978. -215с.
- [16] Жұмаділлаева С.А., Баешов А.Б., Алтынбекова М.О., Абжалов Б.С. Үшхлорсірке қышқылының бутилді эфирінің гидразинолиз реакциясын гетерогенді катализатор қатысында зерттеу. // ҚР ҰҒА Хабаршысы. -2015.-355.- №3. -5-10 б.

## REFERENCES

- [1] Voigt I. Die stabilisierung der kunststoffe gegen licht und wärme. L.: Himiya, 1972. 544 p. (in Russ.).
- [2] Grekov A.P., Suhorucova C.A. Methods of analysis of chemicals and drugs. M.:IREA, 1966, 12, 79 p. (in Russ.).
- [3] Patent № 3022345 USA. Oxalic acid hydrazides./ Szmuskovicz J, Township P, Mich K. C. Issue Date: 20.02.1962 ( in Eng.).
- [4] Patent № 3027408 USA. 2- (Benzylcarbonyl)- ethyl substituted oxalic acid hydrazide./ Szmuskovicz J, Township P, Mich K. C. Issue Date: 27.03.1962 ( in Eng.).
- [5] Patent № 4384133 USA. Process for the preparation of oxalic acid diesters. / Haruhiko M., Yasushi Sh., Satoru F., Katsuro M., Hiroshi Y. Issue Date: 05. 17.1983 ( in Eng.).
- [6] Aminova G.K., Kudayarova R.R., Bulgakov A.K., Mazitova A.K. On the biological activity of 1,2,4-triazinedione-5,6. *Bashkirsky chemical journal*. **2004**, 11, 4, 15-16 (in Russ.).
- [7] Dzhumadullaeva S. A., Baeshov A. B. Ion-Exchange Resin Catalysts in the Liquid-Phase Hydrazinolysis of Cinnamic Acid. *Kinetics and Catalysis*. **2017**, 58, 1, 24-27( in Eng).
- [8] Korenman I.M. Photometric analysis. Methods of definition of organic compounds. M.:Himiya, 1975. 360 p. (in Russ.).
- [9] Librovich N. B., Sakun V.P., Sokolov N.D. An oscillatory range of the hydrated proton. *Experimental and theoretical chemistry*. **1978**, 14, 4, 435-446 (in Russ.).
- [10] Librovich N. B., Mayorov V.D., Savelyev V.A.  $H_5O_2^+$  Ion in oscillatory ranges of water solutions of strong acids. *Report of Academy of Sciences of the USSR*. **1975**, 225, 6, 1358-1360 (in Russ.).
- [11] Littl L. Infrared ranges of the adsorbed molecules. M.: Mir, 1969. 514 p. (in Russ.).
- [12] Denisov G. S. Research a dipole - dipolar interactions in the liquid phase on oscillatory ranges. In book: Spectroscopy of the interacting molecules. L.: LSU, 1970. 170-191 (in Russ.).
- [13] Tsundel G. Hydration and intermolecular interaction. Research of polyelectrolytes by method of infrared spectroscopy. M.:Mir, 1969. 310 p. (in Russ.).
- [14] Semushin A.M., Yakovlev V.A., Ivanova E.V. Infrared ranges of absorption ion exchange materials. L.: Himiya, 1980. 96 p. (in Russ.).
- [15] Gragerov I.P., Pogorelyy V. K., Franchuk I.F. Hydrogen connection and fast proton exchange. Kiev: Naukova Dumka, 1978. 215 p. (in Russ.).
- [16] Dzhumadullaeva S.A., Bayeshov A.B. Altynbekova M.O, Abzhalov B.S. Reaction of hydrazinolysis butyl esters trichloroacetic acids at presence of the heterogeneous catalyst. *Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. **2015**, 355, 3, 5-10 (in Kaz.).

С.А. Джумадуллаева<sup>1</sup>, А.Б. Баешов<sup>2</sup>, М.О. Алтынбекова<sup>1</sup>, Б.С. Абжалов<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Международный казахско-турецкий университет имени Ходжа Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан;

<sup>2</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского, АО, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРАЗИНОЛИЗА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОКИСЛОТНОГО КАТИОНИТА

**Аннотация.** В настоящей работе впервые рассмотрена реакция гидразинолиза щавелевой кислоты в присутствии сульфокислотного катионита КУ-2-8. Опыты проведены в статических условиях. Изучено влияние различных факторов (количества гидразингидрата, катализатора, бутилового спирта, температуры, продолжительности реакции) на образование дигидразида щавелевой кислоты. Выявлены оптимальные условия синтеза, при которых наибольший выход дигидразида составил 62 %. В сопоставимых условиях исследован гидразинолиз дибутилоксалата. При этом выход гидразида составил 51%. На основании ИК-спектроскопических исследований предложен вероятный механизм гидразинолиза щавелевой кислоты с участием активных центров сульфокатионита. Практическая ценность данной работы заключается в разработке эффективного способа получения дигидразида щавелевой кислоты.

**Ключевые слова:** гидразинолиз, дигидразид, щавелевая кислота, сульфокатионит.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 92 – 96

UDC 547.312

<sup>1</sup>M.A. Dyusebaeva, <sup>1</sup>L.N. Zhaimukhambetova, <sup>1</sup>J. Jenis, <sup>2</sup>H.Aisa

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Xinjiang Technical institutes of physics and chemistry,  
Central Asian of Drug Discovery and Development, R.P. China  
moldyr.dyusebaeva@mail.ru

**SYNTHESIS AND MODIFICATION OF  
5-(2,4-DICHLOROPHENYL)-1,3,4-OXADIAZOLE-2-THIOL**

**Abstract.** Heterocyclic compounds play an important role in organic chemistry, medicine, physics, agrochemistry, materials science and other fields of natural and technical sciences. In recent years, among a wide range of heterocyclic compounds, the attention of organic chemists, pharmacologists, and technologists has attracted 1,3,4-oxadiazoles, which is due to not only the overall progress in the study of various cyclizations, but also to the unique ability of the 1,3,4-oxadiazole ring to conversion to other heterocyclic compounds, as well as to the search for biologically active drugs among compounds of this series. The relevance of works on the study of the heterocyclization of hydrazides is determined by their great significance for synthetic and theoretical organic chemistry, as well as for a wide range of practically useful properties of their derivatives. Substituted 1,3,4-oxadiazol-2-thiols are successfully used in medical practice as pharmaceutical preparations. In order to search for new highly effective biologically active substances in the series of 2,4-dichlorobenzoic acid derivatives (1), the ethyl 2,4-dichlorobenzoate (2) was synthesized sequentially as a result of the esterification reaction. Further reaction of 2,4-dichlorobenzoate (2) with hydrazine hydrate led to yield 2,4-dichlorobenzhydrazide (3). Cyclization of hydrazide (3) with carbon disulfide in an alkaline medium led to yield 5-(2,4-dichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol (4), and continually alkylation of (4) led to obtain previously not synthesized S-5-(2,4-dichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl *O*-propyl carbonothioate (5). The structures of the synthesized compounds were confirmed by NMR, PMR spectra. The physico-chemical characteristics of compounds synthesized earlier correspond to the reference data. S-5-(2,4-dichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl *O*-propyl carbonothioate (5) is a novel compound which reported for the first time and has the interest study in further investigation of biological activities.

**Key words:** 2,4-dichlorobenzoic acid, hydrazide, cyclization, alkylation, biological activity.

УДК 547.312

<sup>1</sup>М.А. Дюсебаева, <sup>1</sup>Л.Н. Жаймухамбетова, <sup>1</sup>Ж.Женис, <sup>2</sup>Х. Айша

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан

<sup>2</sup>Академия наук Китая, Синьцзянский физико-химический технический институт, Китай

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ  
5-(2,4-ДИХЛОРОФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ТИОЛА**

**Аннотация.** Гетероциклические соединения занимают достойное место в органической химии, в медицине, физике, агрохимии, материаловедении и других областях естественных и технических наук. В последние годы среди широкого спектра гетероциклических соединений внимание химиков-органиков,

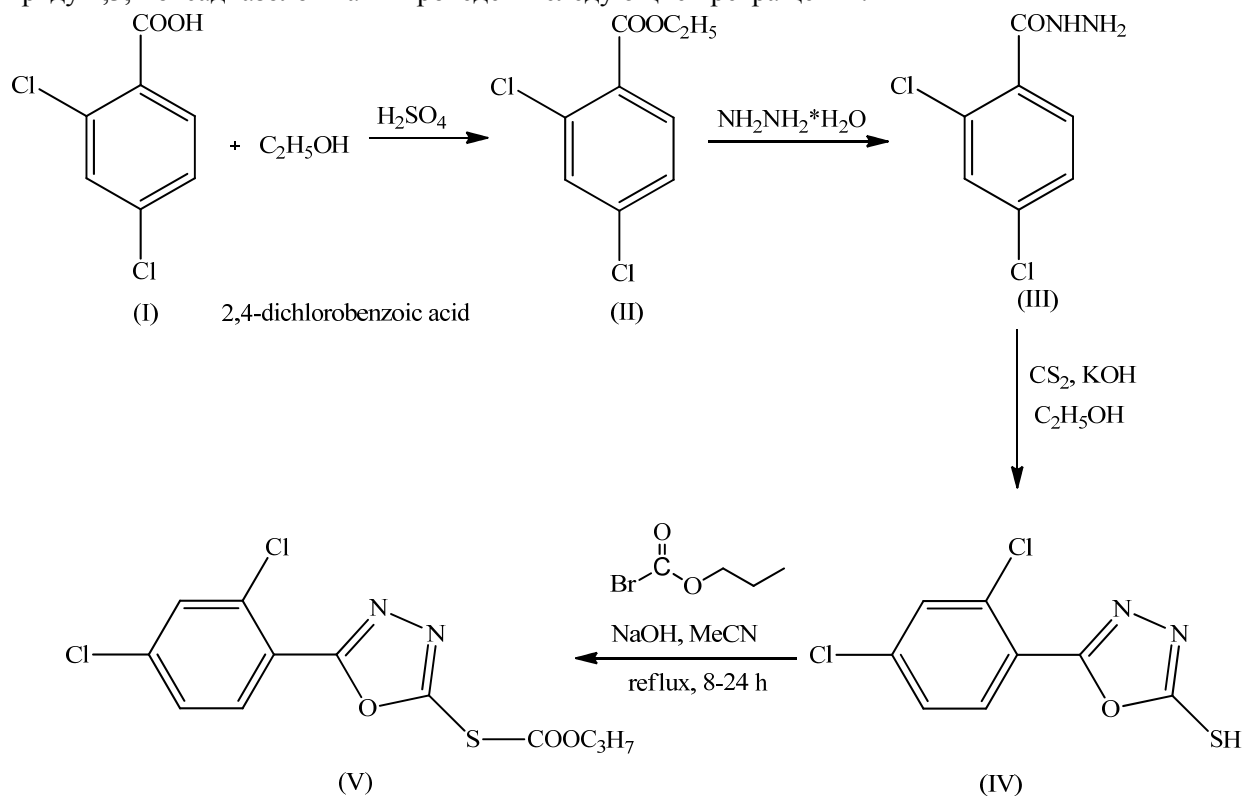
фармакологов, технологов привлекли 1,3,4-оксадиазолы, что связано не только с общим прогрессом в изучении различных циклизаций, но и с уникальной способностью 1,3,4-оксадиазольного кольца к превращению в другие гетероциклические соединения, а также с поисками биологически активных препаратов среди соединений этого ряда. Актуальность работ по изучению гетероциклизационных гидразидов определяется большой значимостью их для синтетической и теоретической органической химии, а также широким спектром практически полезных свойств их производных. Замещенные 1,3,4-оксадиазол-2-тиолы успешно применяются в медицинской практике в качестве фармацевтических препаратов. С целью поиска новых высокоэффективных биологически активных веществ в ряду производных 2,4-дихлорбензойной кислоты (1) последовательно осуществлен синтез этил 2,4-дихлорбензоата (2) в результате реакции этерификации. Дальнейшее взаимодействие 2,4-дихлорбензоата (2) с гидразингидратом привело к 2,4-дихлорбензгидразиду (3). Циклизация гидразида (3) с сероуглеродом в щелочной среде привело к 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолу (4), алкилирование которого привело к ранее не синтезированному S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил O-пропил карбонотиоату (5). Структура синтезированных соединений подтверждена данными ЯМР-, ПМР спектров. Физико-химические характеристики синтезированных ранее соединений соответствуют справочным данным. S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил O-пропил карбонотиоат (5) является новым, ранее не описанным соединением и представляет интерес для дальнейшего исследования биологической активности.

**Ключевые слова:** 2,4-дихлорбензойная кислота, гидразид, циклизация, алкилирование, биологическая активность.

**Введение.** Производные 1,3,4-оксадиазолов занимают заметное место в синтетической органической химии. Повышенный интерес к соединениям данного класса вызван, прежде всего, их биологической активностью. В ряду 1,3,4-оксадиазолов известны препараты, проявляющие противораковую, противогрибковую, антибактериальную активность [1, 2].

Учитывая высокий фармакологический потенциал производных 1,3,4-оксадиазолов, их синтез представляет интерес не только с точки зрения развития структурной органической химии, но и для их последующего использования в качестве биологически активных веществ.

В продолжение работ по синтезу новых потенциально биологически активных соединений [3] в ряду 1,3,4-оксадиазолов нами проведены следующие превращения:



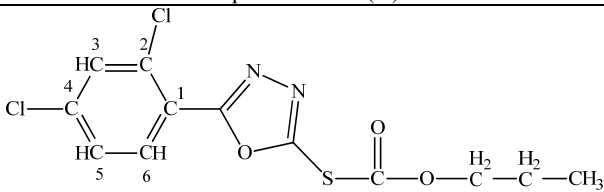
С целью синтеза исходных синтонов для получения потенциально биологически активных соединений нами был синтезирован этиловый эфир 2,4-дихлорбензоата (II) в результате реакции этерификации 2,4-дихлорбензойной кислоты (I) с абс. этанолом в кислой среде.

Одной из наиболее широко используемых функциональных групп для построения гетероциклических систем является  $-C(O)NHNH_2$  – группа, так как в своей структуре содержит два различных по своей природе нуклеофильных центра. Введение гидразидной группы в структуру соединения в значительной степени изменяет биологические свойства. Поэтому на основе гидразидов и их функциональных производных был синтезирован целый ряд лекарственных препаратов, обладающих противотуберкулезными, антибактериальными и другими свойствами [4, 5]. Одним из основных способов получения гидразидов является взаимодействие сложных эфиров карбоновых кислот с гидразингидратом. Так, кипячением этилового эфира 2,4-дихлорбензоата (II), в течение 4 ч, с 98%-ным гидразингидратом, в этаноле, был получен гидразид 4-карбоксиакридон (III), выход составил 80%. Далее, при взаимодействии гидразида (III) с сероуглеродом, получен 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиол (IV).

В литературе описано большое количество функциональных производных 1,3,4-оксадиазоламинов, обладающих разнообразной биологической активностью. Введение дополнительных функциональных (ацильных, сульфамидных, уреидных, тиоуреидных и др.) групп позволяет получать соединения с широким спектром биологической активности [6, 7]. На основании вышесказанного синтезирован S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил O-пропил карбонотиоата (V) при взаимодействии 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола (IV) с галоген замещенным соединением (пропил карбонобромидатом). Данное соединение является новым, ранее не описанным в литературе, что представляет интерес в изучении биологической активности.

Строение S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил O-пропил карбонотиоата (V) было доказано на основании спектров  $^{13}C$  и  $^1H$  ЯМ. Данные показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Химические сдвиги  $^{13}C$  и  $^1H$  ЯМР Строение S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил O-пропил карбонотиоата (V)

|  |                 |       |                 | $^{13}C$ ЯМР (101 МГц, ДМСО) |                 |
|--|-----------------|-------|-----------------|------------------------------|-----------------|
| $^1H$ ЯМР (400 МГц, ДМСО)  |                 |       |                 | $^{13}C$ ЯМР (101 МГц, ДМСО) |                 |
| Протоны  | $\delta$ , м.д. | J, Hz | Мультиплетность | Углероды                     | $\delta$ , м.д. |
| 1H, H = 6'   | 7.95            | 2.1   | d               | 1C, -COO                     | 174.15          |
| 1H, H = 5'   | 7.92            | 8.9   | d               | 2C, oxad                     | 155.82, 147.72  |
| 1H, H = 3'   | 7.71- 7.63      |       | m               | 2C, Cl-Ph                    | 132.96, 132.47  |
| 2H, H = OCH <sub>2</sub>   | 4.39            | 6.5   | t               | 4C, Ph                       | 131.43, 131.28, |
| 2H, H = CH <sub>2</sub>  | 1.80- 1.69      |       | m               |                              | 128.76, 128.65  |
| 3H, H = CH <sub>3</sub>  | 1.03- 0.93      |       | m               | 1C, -O-CH <sub>2</sub>       | 70.86           |
|  |                 |       |                 | 2C, alk.                     | 21.79, 10.86    |

### Экспериментальная часть

Контроль реакций и чистоты синтезированных веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках SilufolUV-254 (проявляли парами йода). ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре Specord 75 IR в виде тонкого слоя, в таблетках KBr, в вазелиновом масле, в растворах хлороформа и четыреххлористого углерода. Спектры ПМР записаны на спектрометре BrukerWM 250 и спектрометре BrukerDRX 500 с рабочей частотой 250, 500 МГц при

температуре 25°C. Внутренний стандарт ГМДС, растворители CD<sub>3</sub>OD, ДМСO-d<sub>6</sub>, химические сдвиги протонов выражены в шкале δ, м.д.

#### **Синтез этилового эфира 2,4-дихлорбензоата (II)**

Смесь 10 г (0.0523 м) 2,4-дихлорбензойной кислоты (I), 4.6 г (2.5 м) абс. этанола и 2.5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагревают при температуре 70-80°C в течение 4-х часов. Остаток этанола отгоняют. После соответствующей обработки получают 10.1 г (88%) этилового эфира 2,4-дихлорбензоата (II).

#### **Синтез 2,4-дихлорбензгидразида (III)**

Смесь 8.8 г (0.1 м) этилового эфира 2,4-дихлорбензоата (II), 6 г (0.12 м) гидразингидрата (100%) нагревают в этиловом спирте в течение 2 часов при температуре 75-80°C. По окончании реакции этанол отгоняют. Выпавший осадок кристаллизуют из петролейного эфира. Получают 6.43 г (78%) 2,4-дихлорбензгидразида (III).

#### **Синтез 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола (IV)**

Смесь 2.05 г (0.01 м) гидразида (III), 0.56 г (0.01 м) KOH и 0.76 г (0.01 м) CS<sub>2</sub> нагревают в абсолютном этаноле 4 часа. Полученную массу концентрируют в стакане и охлаждают до комнатной температуры. Дальше смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой. Полученный осадок перекристаллизовывают из C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Получают 2 г (81%) 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола (IV).

#### **Синтез S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил О-пропил карбонотиоата (V)**

К раствору 0.44 г (2 ммоль) 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола (IV) и 0.08 г (2 ммоль) NaOH в 50 мл ацетонитрила добавляют по 0.334 г (2 ммоль) пропил карбонобромидата. Полученную массу нагревают в течение 8 часов. После соответствующей обработки и перекристаллизации из ацетонитрила получают 0.57 г (86 %) с т. пл. 126-127 °C. S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил О-пропил карбонотиоата (V).

### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2002, Т.1, С. 608., Т.2, С. 539-540.
- [2] Wua W., Chen Q., Tai A., Jiang G., Ouyang G. Synthesis and antiviral activity of 2-substituted methylthio-5-(4-amino-2-methylpyrimidin-5-yl)-1,3,4-oxadiazole derivatives // *Bioorg. & Med. Chem. Letters*. – 2015. – 25. – P. 2243–2246.
- [3] Дюсебаева М.А., Калугин С.Н., Ахмедова Ш.С. Синтез эфиров на основе ненасыщенных спиртов гетероциклического ряда // *Известия НАН РК, сер.хим.* – 2015.-№5.-С. 149-154.
- [4] Сурикова О.В., Михайловский А.Г., Александрова Г. А., Кирьянова И. Н., Вахрин М. И. Синтез и противогрибковая активность амидов и гидразидов 2-(3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-иден)-2-оксопропановой кислоты // *Химико-фармацевтический журнал* – 2010 - № 2 (Т. 44). – С. 8-10.
- [5] Машевская И. В., Махмудов Р.Р., Куслина Л.В., Мокрушин И.Г., Шуров С.Н., Масливец А. Н. Синтез и анальгетическая активность продуктов взаимодействия 3-ароилпирроло[1,2-а]-хиноксалин-1,2,4(5Н)-трионов с гидразидами бензойных кислот // *Химико-фармацевтический журнал* – 2011 - № 11 (Т. 45). – С. 12-15.
- [6] Pattan S., Musmade D., Muluk R., Pawar S., Daithankar A., Wabale N., Bhawar S., Pattan J. Synthesis, antimicrobial and antitubercular activity of some novel 3-isonicotinoyl-5-(4-substituted)-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-yl] and substituted 5-(pyridin-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol derivatives // *IJC-B*. – 2013. – 52. – P. 293-299.
- [7] Adimule V., Medapa S., Rao P.K., Kumar L.S. Synthesis of N-{{5-(2,4-dichlorophenyl)-1, 3,4-oxadiazol-2-yl} methyl}amine derivatives as anticancer precursors // *Internat.J. of Med. Chem. & Analysis*. – 2014. – Vol. 4. – P. 231-235.
- [8] Xu W., He J., He M., Han F., Chen X., Pan Z., Wang J., Tong M. Synthesis and antifungal activity of novel sulfone derivatives containing 1,3,4-oxadiazole moieties // *Molecules*. – 2011. – 16. – P. 9129-9141.

### **REFERENCES**

- [1] Mashkovskiy M. D. *M.; Novaya volna*, **2002**. T.1, P. 608, T.2, P. 539-540 (in Russ.).
- [2] Wua W., Chen Q., Tai A., Jiang G., Ouyang G. *Bioorg. & Med. Chem. Letters*. **2015** № 25. P. 2243–2246 (in Eng.).
- [3] Dyusebaeva M.A., Kalugin S.N., Akhmedova Sh.S. *Izvestiya NAN RK, ser. chem.* **2015**. №5. С. 149-154 (in Russ.).
- [4] Surikova O.V., Mihailovskii A.G., Aleksandrova G.A., Kiryznova I.N., Vahrin M.I. *Chemiko-farmaceuticheskii journal* **2010** - № 2 (Т. 44). С. 8-10 (in Russ.).

- [5] Mashevskaya I.V., Mahmudov R.R., Kuslinal.V., Mokrushin I.G., Shurov S.N., Maslivec A.N. *Chemiko-farmaceuticheskii journal* **2011**- № 11 (Т. 45). С. 12-15(in Russ.).
- [6] Pattan S., Musmade D., Muluk R., Pawar S., Daithankar A., Wabale N., Bhawar S., Pattan J. *IJC-B*. **2013**. 52. P. 293-299(in Eng.).
- [7] Adimule V., Medapa S., Rao P.K., Kumar L.S. *Internat.J. of Med. Chem. & Analysis*. **2014**. Vol. 4. P. 231-235(in Eng.).
- [8] Xu W., He J., He M., Han F., Chen X., Pan Z., Wang J., Tong M. *Molecules*. **2011**. 16. P. 9129-9141.

ӘОЖ: 547.312

**М.А. Дюсебаева<sup>1</sup>, Л.Н. Жаймухамбетова<sup>1</sup>, Ж. Жеңіс<sup>1</sup>, Х. Айша<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Қытай ғылымдары академиясы, Физика-химия техникалық институты, Синцзян қ., Қытай;

E-mail: [moldyr.dyusebaeva@mail.ru](mailto:moldyr.dyusebaeva@mail.ru)

### **5-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ТИОЛДЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ТҮРЛЕНДІРУЛЕРІ**

**Аннотация.** Гетероциклдік қосылыстар органикалық химия, медицина, физика, агрохимия, материалтану және басқа да жаратылыстану мен инженерия ғылымдары салаларында маңызды орын алады. Соңғы жылдары, органикалық химиктер, фармакологтар, технологтар назары гетероциклдік қосылыстар кең ауқымы арасында 1, 3, 4-оксадиазолдарға аударылды, бұл түрлі циклдеуді зерттеудің жалпы барысымен ғана емес, сондай-ақ 1, 3, 4-оксадиазол сақинасының өзге де гетероциклді қосылыстарға айналуға бірегей қабілеті, және осы қосылыстар сериясы арасында биологиялық белсенді қосылыстар іздеуге байланысты. Гидразидтердің гетероциклдеу зерттеу жұмыстарының өзектілігі теориялық және синтетикалық органикалық химия үшін үлкен маңызымен, сондай-ақ олардың туындыларының пайдалы қасиеттерін кең спектрмен анықталады. Медициналық практикада фармацевтикалық дәрі ретінде оксадиазол-2-тиолдар қолданылады. 2, 4-дихлорбензой қышқылы (1) қатарынан жаңа жоғары белсенді қосылыстар іздеу үшін этерификация реакциясы ретімен этил 2, 4-дихлорбензоат (2) синтезделген. Гидразин гидраттың 2,4-дихлорбензоатпен (2) одан әрі реакциясы 2, 4-дихлорбензгидразидке (3) әкелді. Гидразидтің (3) сілтілік ортадағы көміртегі дисульфидімен циклдеуі нәтижесінде 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолға (4) әкелді, оның алкилдеуі бұрын синтезделмеген S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил О-пропил карбонотиоат (5) берді. Синтезделген қосылыстардың құрылымы ЯМР, ПМР спектрінде тексерілді. Бұрын синтезделген қосылыстардың физика-химиялық сипаттамалары деректегі сілтемеге сәйкес келеді. S-5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил О-пропил карбонотиоат (5) жаңа қосылыс, бұрын сипатталмаған және биологиялық белсенділігін одан әрі зерттеу үшін қызығушылық көрсетеді.

**Тірек сөздер:** 2,4-дихлорбензой қышқылы, гидразид, циклдеу, алкилдеу, биологиялық белсенділігі.



## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 97 – 102

УДК [661.632:661.635]:631.8

**O.B. Dormeshkin,<sup>1</sup> G.S. Kenzhibayeva,<sup>2</sup> S.S. Shalataev,<sup>2</sup>  
K.T. Zhantsov,<sup>2</sup> Sh.K. Shapalov,<sup>2</sup> D.M. Zhantsova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>EE "Belarusian State Technological University", Republic of Belarus, Minsk s, Doctor of Technical Sciences;

<sup>2</sup>M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent

shermahan\_1984@mail.ru

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF HYDRAULIC CLASSIFICATION OF PHOSPHORUS SLIME TO OBTAIN THE PHOSPHORUS FOR THE PRODUCTION OF GLYPHOSATES

**Abstract.** At the phosphoric plants, at technological processing of phosphatic and siliceous raw materials in the ore thermal furnaces, at a stage of condensation of phosphorus the withdrawal in the form of slime containing on average up to 65% of elementary phosphorus, 25% of water and 10% of mineral substances is formed. For economic reasons, in order to avoid phosphorus losses, and especially on sanitary conditions to throw out them categorically it isn't admissible as sludges being oxidized in oxygen air form a large number smoking unhealthy to all live organism of oxide of phosphorus. In process of accumulation they are processed, and at long storage sludges "grow old", reduce a phosphorus exit. The analysis of references by training of sludges and to release of phosphorus from them shows that works were carried out on sludges with the content of phosphorus more than 30%. We, based on earlier provided data, have conducted researches on enrichment of poor phosphoric slime by cold washing at hydraulic classification and extraction of phosphorus from him. Applied pressure head capacity of 10 l to washing of the poor phosphoric slime used in researches., supplied with the crane, long funnels with a capacity of 0,6 and 1 l., connecting hoses other. As a result of the conducted researches it is revealed that reduction of speed of washing water / with leads less than 0,02 cm to reduction of losses of phosphorus with the washed dirt and to his enrichment from 20 to 30-35% of P<sub>4</sub>; besides increase in volume of humidity of phosphorus-containing slime at washing is followed, under identical conditions, by increase in a specific consumption of water. These dependences of extraction of phosphorus from phosphoric slime from temperature have shown that temperature increase promotes increase in an exit of phosphorus up to 84%. Data of the analysis of the dry rest of the slime which is carried out on a raster electronic microscope of ISM 6390 LV (Japan) have shown that he contains (in %) phosphorus near – 23; zinc – 1,03; magnesium – 0,1; silicon – 1,2; calcium – 1,3; potassium – 0,1; aluminum – 0,3 and sodium 0,35. Proceeding from it it is possible to draw a conclusion that it can be carried to the enriched superphosphate containing minerals and are recommended for use as phosphorus-containing fertilizer.

**Keywords:** glyphosate, phosphorites, phosphorus, phosphorus slime, hydraulic classification, phosphorites, phosphorus

**О.Б. Дормешкин<sup>1</sup>, Г.С. Кенжибаева<sup>2</sup>, С.Ш. Шалатаев<sup>2</sup>,  
К.Т. Жантасов<sup>2</sup>, Ш.К. Шапалов<sup>2</sup>, Д.М.Жантасова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, г. Минск,  
доктор технических наук;

<sup>2</sup>Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова, Шымкент

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ФОСФОРНОГО ШЛАМА С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФОРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИФОСАТА

**Аннотация.** На фосфорных заводах, при технологическом переделе фосфатно-кремнистого сырья в руднотермических печах, на стадии конденсации фосфора образуется отход в виде шлама, содержащий в среднем до 65% элементарного фосфора, 25% воды и 10% минеральных веществ. По экономическим соображениям, во избежание потерь фосфора, и особенно по санитарным условиям, их выбрасывать категорически не допустимо так как шламы окисляясь в кислородном воздухе образуют большое количество дымящего вредного для здоровья всему живому организму оксида фосфора. По мере накопления их перерабатывают, и при долгом хранении шламы «стареют», снижают выход фосфора. Анализ литературных источников по образованию шламов и выделению из них фосфора показывает, что работы проводились на шламах с содержанием фосфора более 30%. Нами, основываясь на ранее приведенные сведения, проведены исследования по обогащению бедного фосфорного шлама путем холодной отмывки при гидравлической классификации и извлечении фосфора из него. Для отмывки бедного фосфорного шлама, используемого в исследованиях применяли напорную емкость объемом 10 л., снабженную краном, длительными воронками емкостью 0,6 и 1 л., соединительные шланги др. В результате проведенных исследований выявлено, что снижение скорости промывной воды менее 0,02 см/с приводит к уменьшению потерь фосфора с отмытой грязью и обогащению его с 20 до 30-35% P<sub>4</sub>; кроме этого сопровождается увеличением объема влажности фосфорсодержащего шлама на промывку, при одинаковых условиях, повышением удельного расхода воды. Данные зависимости извлечения фосфора из фосфорного шлама от температуры показали, что повышение температуры способствует увеличению выхода фосфора до 84%. Данные анализа сухого остатка шлама, проведенного на растровом электронном микроскопе ISM 6390 LV (Япония) показали, что он содержит (в %) фосфора около – 23; цинка – 1,03; магния – 0,1; кремния – 1,2; кальция – 1,3; калия – 0,1; алюминия – 0,3 и натрия 0,35. Исходя из этого можно сделать вывод, что он может быть отнесен к обогащенному суперфосфату содержащему микроэлементами и рекомендуются к использованию как фосфорсодержащие удобрения.

**Ключевые слова:** глифосат, фосфорит, фосфор, фосфорный шлам, гидравлическая классификация, скорость промывки, сухой остаток.

#### Введение

Любые достижения научно-технического процесса в агротехнике и селекции могут дать ожидаемых результатов, если сельскохозяйственные культуры окажутся не защищенными от сорняков и вредителей. Наиболее эффективным методом защиты растений от болезней и сорняков является химический метод.

Истории применения химических методов борьбы с болезнями растений начинается с 1882 г., когда французский естествоиспытатель Пьер Миллярде открыл бордосскую жидкость, которая до настоящего времени не утратила своего значения. В истории имеются еще более ранние свидетельства об использовании различных веществ для защиты растений. Французский ученый Рилье де Сер в 1629 году предложил обеззараживать семена мочой, где активным веществом является аммиак, а в 1867 году фунгицидные свойства формальдегида открыл немецкий химик-органик Гофман Август Вильгельм. Только в конце XIX века формальдегид стали применять для обработки клубней картофеля и семян зерновых культур [1].

На основании анализа научных работ [2-11] выявлено, что одним из перспективных пестицидов является глифосат – препарат широкого спектра действия.

Глифосат, как один из представителей фунгицидов и пестицидов, используется также для обработки приствольных кругов и междурядий в садах и виноградниках.

На фосфорных заводах, при технологическом переделе фосфатно-кремнистого сырья в руднотермических печах на стадии конденсации фосфора образуется шлам, содержащий фосфорный минеральный остаток веществ. По экономическим и экологическим соображениям и особенно по санитарным условиям, шламы выбрасывать недопустимо. Поэтому по мере накопления и долгом хранении шламы «стареют», выход фосфора при их переработке на условие продукты. Среднее содержание фосфора в шламе составляет около 65% и до 10% минеральные части, хранящиеся под водой [12-15].

Анализ литературных источников [15-17] по образованию шламов и выделению из них фосфора показывает экспериментальные исследования, что проводились на шламах с содержанием фосфора более 30%. Нами, основываясь на ранее приведенные сведения, проведены исследования по обогащению бедного фосфорного шлама путем холодной отмывки в процессе гидравлической классификации и извлечения фосфора.

### Экспериментальная часть

При переработке фосфорного шлама на элементарный фосфор, а затем на фосфорные кислоты в качестве «бедного» шлама использовался продукт осевший в сборниках фосфора башен «горячей» и «холодной» конденсации, образовавшийся при переработке фосфоритного агломерата из мелочи фосфоритов бассейна Каратау текущей поставки.

В длительную воронку емкостью 250 мг загружали 20% фосфорный шлам в количестве 338 гр, имеющего плотность 1, 755г/см<sup>3</sup> и снизу подавали горячую воду, которая удаляла отмытую грязь с верхней части емкости.

В дальнейших исследованиях исходный шлам процеживали через сито с размером ячеек 1, 5х1, 5мм, где в надситевом слое фосфорсодержащего продукта обнаружены частички желтого фосфора янтарного цвета, в форме неправильных капелек, размером от 5 до 15мм.

Извлечение фосфора из фосфорного шлама производится в аппарате, представляющего собой барабан диаметром 100мм, длиной 100мм, качающийся на опорах-роликах. Качание барабана осуществляется вручную в обе стороны. Загрузка фосшлама в барабан производится через воронку, установленную на полый вал с торцевой стороны. Порционная загрузка составляет 0,02-0,025см<sup>3</sup>(3-4кг). Для ведения технологического процесса разработан временный технологический регламент и инструкция, с учетом соблюдения правил техники безопасности.

### Результаты и их обсуждение

Создание определенных условий при гидравлической классификации, т.е. скоростей, позволит повысить концентрацию фосфора в шламе, а затем из этого фосфора получить фосфорную и фосфористую кислоты.

Для отмывки фосфорного шлама, используемого в исследованиях применяли напорную емкость объемом 10 л, снабженную краном, длительные воронки емкости 0, 6 и 1 л., соединительные шланги другие приспособления.

Богатый шлам содержит (мольн. доли %): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-71,4; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0, 17; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,08; Mg – 0,25; CaO – 18, 8; н. о. – 7,5; в то время как бедный шлам: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 24, 3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0, 2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,9; Mg – 0,27; CaO – 35,5; н. о. – 24,7. Результаты исследований при различных скоростях процесса гидроотмывки, от 0, 001 до 0, 01 см/с, показан в таблице 1.

Отмывка шлама проведена с целью составления материального баланса, без процеживания исходного шлама от воды. В процессе отмывки минеральной части обнаружены твердые кусочки неправильной формы размером от 1 до 10мм.

Таблица 1 – Содержание продуктов при различных скоростях отмывки фосшлама

| Скорость, см/с | Объем промывной воды в литрах | Концентрация P <sub>4</sub> в % в исходном шламе | Концентрация P <sub>4</sub> в % в воронке | Концентрация P <sub>4</sub> в % в отмытой грязи | Объем шлама см <sup>3</sup> |
|----------------|-------------------------------|--|---|---|-----------------------------|
| 0,001          | 2                             | 20,3   | 24,8                                      | 4,23  | 250                         |
| 0,01           | 2                             | 20,3   | 25,16                                     | 4,23  | 250                         |

Анализ данных таблицы 1 показывает, что:

- снижение скорости промывной воды менее 0,02 см/с приводит к уменьшению потерь фосфора с отмытой грязью и обогащению его с 20 до 20-25% P<sub>4</sub>;
- увеличение объема фосфорсодержащего шлама на промывку сопровождается, при одинаковых условиях, повышением удельного расхода воды.

Данные из которого извлечения фосфора из фосфорного шлама в зависимости от температуры показаны на рисунке 1, из которого видно, что повышение температуры способствует увеличению выхода фосфора из фосфорсодержащего шлама до 84%.

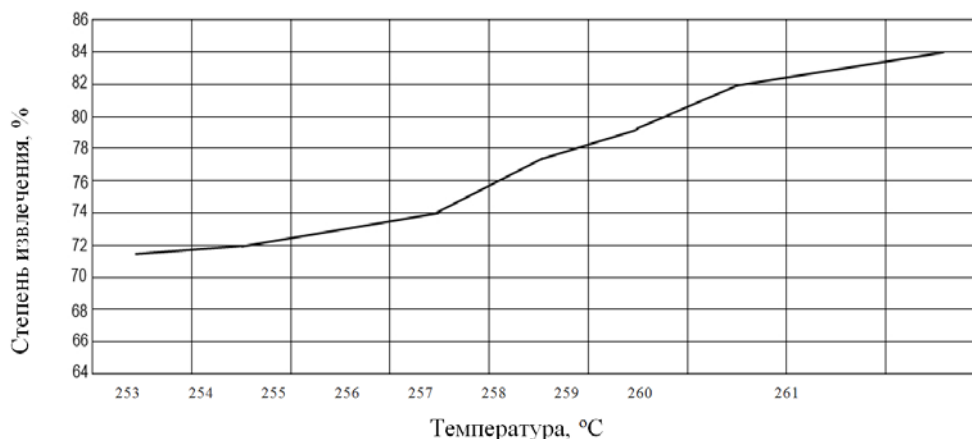


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения фосфора из шлака от температуры

Данные анализов усредненного химического состава продуктов – фосфорного шлака, шлака и фосфора приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Усредненный химический состав продуктов

| Наименование | Содержание компонентов в %% |                               |      |                                |                                |      |                |
|--------------|-----------------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|----------------|
|              | н. о                        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | F    | P <sub>4</sub> |
| Шлам         | 42,2                        | 18,5                          | 16,8 | 2,6                            | 2,3                            | 0,94 | 12,6           |
| Шлак         | 18,5                        | 18,9                          | 9,9  | 1,7                            | 1,3                            | 3,2  | 6              |
| Фосфор       | 0,4                         | -                             | -    | -                              | -                              | -    | 99,6           |

Данные анализа сухого остатка шлака приведенного по исследованиями на растровом электронном микроскопе ISM 6390 LV (Япония) на рисунке 2 показывают, что он содержит (в %) фосфора около – 23 и более; железа – 1,8; цинка – 1,03; магния – 0,1; кремния – 1,2; кальция – 1,3; калия – 0,1; алюминия – 0,3 и натрия 0,35. Исходя из этого можно сделать вывод, что он может быть отнесен к обогащенному суперфосфату, содержащему микроэлементы и рекомендуются к использованию как фосфорсодержащие удобрения.

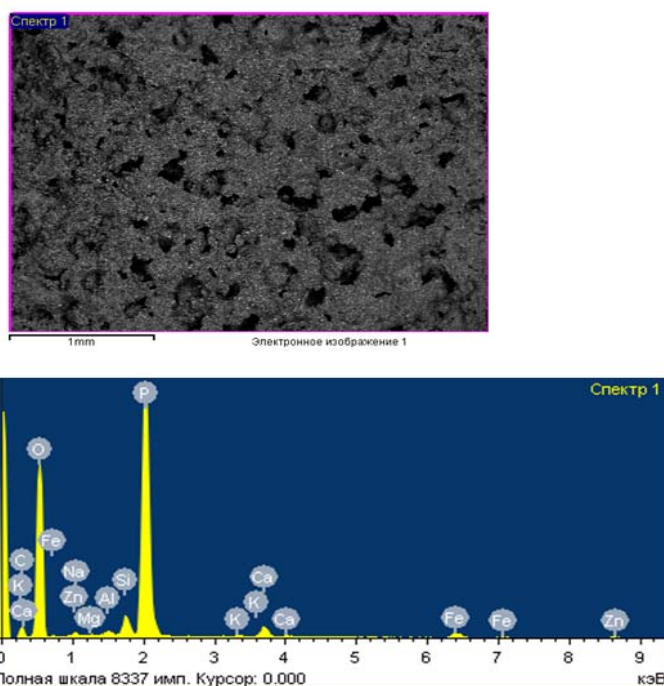


Рисунок 2 – Спектральный анализ элементарного состава сухого остатка фосфорного шлака

### Выводы

Фосфорсодержащие шламы, образующиеся при электротермической и переработки фосфора также их агрегатную устойчивость следует рассматривать как совместные действия Ван-дер Вальсовских сил электрического взаимодействия электроповерхностного и адсорбционного натяжения, образующие на поверхности частиц шлама механо-энергетические барьеры ионов кальция, магния, фтора, хлора, серы, кремния, фосфора, натрия, частицы непрореагировавшего углерода, на основе металлургического кокса, графита и различных органических соединений других веществ.

На основании этого предложен гидроклассификационный метод разделения шлама при скоростях промывания холодной водой от 0,001 до 0,01 см/сек, с последующим извлечением фосфора в температурном интервале 250-260<sup>0</sup>С и конденсацией в башне, путем орошения холодной водой.

Выявлено, что в процессе отмывки фосфора водой содержание фосфора повышается в зависимости от скорости промывки на 10-15% от исходного содержания его в шламе.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pat. US9433615 B2. Animal parasite-control method using insect growth regulators, W. Ecker, L. Hemsarh; publ. 06.09.2016.
- [2] Schonbrunn E. Eschenburg S. Shuttleworth WA, Schloss JV, Amrheini, N., Evans, JNS and Kabsch W. Interaction of the herbicide glyphosate with its target enzyme 5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase in atomic detail Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2001. – V.98. – P.1376-1380.
- [3] Пат. RU 2190329 С2. Гербицидные композиции, способ уничтожения или подавления сорняков или нежелательных растений / Р.Д.Бринкер, Д.Д. Сандбринк, О.С. Вайдман, Д.Р. Райт; опубл. 10.10.2002.
- [4] Пат. RU 2192131 С1. Гербицидная композиция / Усков А.М., Нестерова Л.М., Кочанова И.А.; опубл. 10.11.2002.
- [5] Пат. RU 2291619. Водные композиции гербицидного концентрата, способ снижения содержания поверхностно-активного компонента в водной композиции гербицидного концентрата, способ подавления роста ипомеи, твердая композиция гербицидного концентрата / К.К. Ксу, Р.Дж. Бринкер, В. Абрахам, Т.Л. Рейнолдс, Дж.А. Грэхэм; опубл. 23.03.2000.
- [6] Пат. RU 2174753 С2. Гербицидная композиция и способ контроля роста растений, Петрейсек П.Д., Силвермэн Ф. П., Уорриор П., Хеймэн Д.Ф., Цзюй Ч.; опубл. 20.10.2001.
- [7] Жантасов К.Т., Шалатаев С.Ш., Жантасов М.К., Калымбетов Г.Е. Исследования основ получения глифосата и его влияния на окружающую среду // Современные тенденции развития науки и технологий: сб. трудов по материалам IV Международный научно-практической конференции, Белград, Российская Федерация, 2015. – С.55-61
- [8] Pat. US5935905 A. Herbicidal composition, N. Mito; publ. 10.08.1999.
- [9] Pat. US5125958 A. Herbicidal triazolinones. K.M. Poss; publ. 30.06.1992.
- [10] Pat. US 6127318 A. Herbicidal composition, T. Sato, M. Kuchikata, Y. Yong-Man, K. S. Cearnal, J. L. Killmer; publ. 03.10.2000
- [11] Pat. US 6774087 B1. Liquid herbicide composition, K. Nakayama, C. Kamihara; publ. 10.08.2004
- [12] Нугманов А.А., Батькаев Р.И., Шевченко В.А., Кенжебаев Н.А. Технология переработки бедных шламов на предприятиях по производству желтого фосфора. - Алматы: Поиск, 2006. - С. 9-13.
- [13] Нугманов А.А., Батькаев Р.И., Кенжебаев Н.А. Предлагаемые разработки по комплексной технологии утилизации техногенных отходов образованных при производстве фосфора. – Алматы: Поиск, 2006-С.13-16.
- [14] Бродский А.А., Евдокимова Л.И., Лобачева М.П., Букколини Н.В. Использование бедных фосфоритов в технологии НРК-удобрений// Химическая промышленность. - 1999, №11(716). - С. 44.
- [15] Тлеуов А.С. Утилизация отходов предприятий фосфорной промышленности. Учебное пособие.- Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2015. - 176 с.
- [16] Жантасов К.Т., Жантасов М.К., Алтыбаев Ж.М. Исследования по интенсификации фосфорного производства. Материалы МНПК«Химия в строительных материалов и материаловедение в XXI веке», - Шымкент, 2008.
- [17] Инновационный патент РК№18523. Способ агломерации фосфатно-кремнистой мелочи / Бишимбаев В.К, Жантасов К.Т., Ананьев Н.И., Молдабеков Ш.М., Франгулиди Л.Х., Барлыбаев М.Р., Жантасов М.К., Жилкибаев М.А., Алтыбаев Ж.М.; опубл. 15.06.2007, бюл. №6, 2007.

### REFERENCES

- [1] Pat. US9433615 B2. Animal parasite-control method using insect growth regulators, W. Ecker, L. Hemsarh; publ. 9/6/2016.
- [2] Schonbrunn E. Eschenburg S. Shuttleworth WA, Schloss JV, Amrheini, N., Evans, JNS and Kabsch W. Interaction of the herbicide glyphosate with its target enzyme 5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase in atomic detail Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2001. – V.98. – P.1376-1380.
- [3] Stalemate. RU 2190329 C2. Herbicidal compositions, way of destruction or suppression of weeds or undesirable plants / R.D. Brinker, D.D. Sandbrink, O.S. Vaydman, D.R. Wright; опубл. 10/10/2002.

- [4] Stalemate. RU 2192131 C1. Herbicidal composition / Uskov of A.M., Nesterov L.M., Kochanov I.A.; опубли. 11/10/2002.
- [5] Stalemate. RU 2291619. Water compositions of a herbicidal concentrate, a way of decrease in maintenance of a surface-active component in water composition of a herbicidal concentrate, a way of suppression of growth of an ipomea, firm composition of a herbicidal concentrate / K.K. Ksu, R. J. Brinker, V. Abraham, T.L. Reynolds, J.A. Graham; опубли. 3/23/2000.
- [6] Stalemate. RU 2174753 C2. Herbicidal composition and way of control of growth of plants, Petreysek P.D., Silvermen F. P., Uorrior P., Heymen D. F., Ju Ch.; опубли. 10/20/2001.
- [7] Zhantsov K.T., Shalataev S. Sh., Zhantsov M.K., Kalymbetov G.E. Researches of bases of receiving glyphosate and its influence on the environment//Current trends of development of science and technologies: сб. works on materials IV International a scientific and practical conference, Belgrade, the Russian Federation, 2015. – Page 55-61
- [8] Pat. US5935905 A. Herbicidal composition, N. Mito; publ. 8/10/1999.
- [9] Pat. US5125958 A. Herbicidal triazolinones. K.M. Poss; publ. 6/30/1992.
- [10] Pat. US 6127318 A. Herbicidal composition, T. Sato, M. Kuchikata, Y. Yong-Man, K. S. Cearnal, J. L. Killmer; publ. 10/3/2000
- [11] Pat. US 6774087 B1. Liquid herbicide composition, K. Nakayama, C. Kamihara; publ. 8/10/2004
- [12] Nugmanov A.A., Batkayev R.I., Shevchenko V. A., Kenzhebeyev N.A. Technology of processing of poor sludges at the enterprises for production of yellow phosphorus. - Almaty: Search, 2006. - Page 9-13.
- [13] Nugmanov A.A., Batkayev R.I., Kenzhebeyev N.A. The offered developments on complex technology of utilization of the technogenic waste formed by production of phosphorus. – Almaty: Search, 2006-C.13-16.
- [14] Brodsky A.A., Evdokimova L.I., Lobacheva M. P., Bukkolini N.V. Use of poor phosphorites in technology of NPK fertilizers//Chemical industry. - 1999, No. 11(716). – P. 44.
- [15] Tleuov A. S. Recycling of the enterprises of the phosphoric industry. Manual. - Shymkent: M. Auezov SKSU, 2015. - 176 p.
- [16] Zhantsov K.T., Zhantsov M.K., Altybayev Zh.M. Researches on an intensification of phosphoric production. Materials of ISPC "Chemistry in Construction Materials and Materials Science in the 21st Century", - Shymkent, 2008.

**О.Б. Дормешкин<sup>1</sup>, Г.С. Кенжибаева<sup>2</sup>, С.Ш. Шалатаев<sup>2</sup>,  
К.Т. Жантасов<sup>2</sup>, Ш.Қ. Шапалов<sup>2</sup>, Д.М.Жантасова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Белоруссия мемлекеттік технологиялық университеті», Беларусь Республикасы, Минск қ.

<sup>2</sup>М.Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университет, Шымкент  
shermahan\_1984@mail.ru

### **ГЛИФОСАТТЫ АЛУ МАҚСАТЫМЕН ФОСФОРДЫ ШЫҒАРЫП АЛУ ҮШІН ФОСФОР ШЛАМЫН ГИДРАВЛИКАЛЫҚ ЖІКТЕЛІМ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ**

**Аннотация.** Фосфор зауыттарында, кенді термиялық пештерде фосфатты-кремнийлі шикізаттың технологиялық бөлігінде, фосфордың конденсацациялану сатысында құрамында 65% дейін шлам, 25% су және 10% минералдық заттар бар шлам күйінде қалдықтар түзіледі.

Экономиялық жағынан, сондай-ақ фосфорды жоғалтпау мақсатында, әсіресе санитарлық шарттарға байланысты оларды тастауға мүлдем болмайды, себебі шламдар оттекті ауада тотыққанда барлық тірі ағзаларға зиян болып келетін түтенген фосфор оксидінің үлкен мөлшері түзеледі. Жиналуына қарай оларды қайта өңдейді, және ұзақ сақтау кезінде шламдар «қартаяды», фосфордың бөлінуі азаяды. Шламдардың түзілуі және олардан фосфордың бөлінуі бойынша әдеби сараптау қайта өңдеу жұмыстары құрамында 30% асапайтын фосфоры бар шламдармен жасалатынын көрсетті. Ертерек келтірілген көрсеткіштерге негізделіп, гидравликалық классификация және шламнан фосфорды бөліп алудағы шламдарды мұздай жуумен кедейленген фосфорлы шламды байыту бойынша бізбен зерттеулер жасалған.

Кедейленген шламдарды жуу кезінде кранмен, сыйымдылығы 0,6 және 1 л ұзартылған воронкалармен, байланыстырғыш шлангалармен т.б. жабдықталған сыйымдылығы 10 л ағымды сыймдылық қолданылған.

Жасалған зерттелер нәтижесінде жуынды судың жылдамдығын 0,02 см/с төмен түсіру фосфордың лаймен жоғалуын және оның 20 дан 30-35% дейін Р<sub>4</sub> байытылуын; одан бөлек бірдей жағдайда, яғни судың үлестік шығынның көбеюімен жууға дымқылдық көлемінің ұлғаюын көрсетті. Фосфорды фосфорлы шламнан бөліп алудың температураға тәуелділігі көрсеткіштері температураның ұлғаюы фосфордың бөлінуін 84% дейін әкелетіні көрсетті. ISM 6390 LV (Жапония) электронлы растрлы микроскопта жасалған құрғақ шламның сараптау көрсеткіштері оның 23% фосфор; цинк – 1,03%; магний – 0,1%; кремний – 1,2%; кальций – 1,3%; калий – 0,1%; алюминий – 0,3% және натрий 0,35% құрайтыны көрсетілді. Бұдан қорыта келгенде, оны құрамында микроэлементтері бар суперфосфатқа жатқызуға және фосфорқұрамдам тыңайтқыштар ретінде пайдалануға болатынын тұжырым жасауға болады.

**Тірек сөздер:** глифосат, фосфорит, фосфор, фосфор шламы, гидравликалық жіктеу, шаю жылдамдылығы, кебу қалдық.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 103 – 114

**I. Yu. Silachyov**

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

E-mail: silachyov@inp.kz

**PHOSPHATE RAW MATERIAL AND ITS PROCESSING  
PRODUCTS ANALYSIS FOR RARE EARTHS BY  
COMPARATOR INAA USING REACTOR WWR-K**

**Abstract.** Instrumental neutron activation analysis (INAA) proved itself long ago as one of the basic analytical techniques applied to analyze mineral resources and other objects for rare earth elements (REE) content. One of its up-to-date modifications based on comparator INAA uses the internal standard method to improve analytical precision. Element Fe often appears as the internal comparator, but precision of its measuring by an independent method, such as X-ray fluorescence, as a rule, is insufficient to analyze objects with artificial matrixes for REE contents with relative uncertainty lower than the admissible one. Such objects include phosphorous production wastes, which are a valuable REE source, as well as wastes processing products, and REE concentrates.

In the present work, based on samples irradiation conditions and measuring conditions optimization as a result of investigations, potential of INAA relative standardization method to analyze Fe comparator with required precision (relative uncertainty <5%) is demonstrated. This eliminates necessity in an independent method. Using the certified reference materials of phosphate mineral resources, relative uncertainty of REE content measuring by internal standard based comparator INAA is evaluated – not more than 8%. Following the example of REE analyses in different samples of phosphorous production and its processing products, the proposed approach is shown to analyze technological samples for REE contents according to III category of precision.

**Keywords:** neutron activation analysis, rare earth metals, phosphate raw material.

УДК 543.621

**И. Ю. Силачѐв**

РГП «Институт ядерной физики», Алматы, Казахстан

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ФОСФАТНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ  
КОМПАРАТОРНЫМ ИНАА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТОРА ВВР-К**

**Аннотация.** Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) давно зарекомендовал себя в качестве одного из основных методов, применяемых для определения содержания редкоземельных металлов (РЗМов) в минеральном сырье и других объектах. Одна из современных модификаций метода, основанная на компараторном ИНАА, использует способ внутреннего стандарта для повышения точности анализа. В качестве элемента-компаратора обычно выступает Fe, однако точность его определения независимым методом, как правило – рентгенофлуоресцентным методом анализа, недостаточна для анализа РЗМов с относительной погрешностью меньше допустимой в объектах с искусственной матрицей. К таковым относятся отходы фосфорного производства, представляющие собой ценный источник РЗМов, а также продукты их переработки, включая концентраты РЗМов.

В данной работе, в результате оптимизации условий облучения и измерения образцов на основе проведенных исследований, показана возможность относительного метода стандартизации в ИНАА для определения содержания компаратора Fe с относительной погрешностью <5%, что устраняет необходимость в независимом методе анализа. С помощью стандартных образцов фосфатного сырья оценена точность

определения содержания РЗМов компараторным ИНАА с использованием внутреннего стандарта (относительная погрешность не более 8%). На примере анализа различных образцов фосфорного производства и продуктов его переработки продемонстрированы возможности предложенного подхода для анализа РЗМов в технологических образцах по III категории точности.

**Ключевые слова:** нейтронно-активационный анализ, редкоземельные металлы, фосфатное сырье.

**Введение.** В настоящее время в мире уделяется пристальное внимание комплексной переработке фосфоросодержащего сырья ввиду громадного количества накопленных отходов, в основном, в виде фосфорного шлака и фосфогипса [1-5]. Миллиарды тонн отходов складировано в отвалах фосфорных производств по всему миру [6], из них – десятки миллионов тонн только в отвалах фосфорных предприятий Южного Казахстана, перерабатывающих фосфориты Каратау [7]. Отходы фосфорного производства частично используют в сельском хозяйстве и для производства строительных материалов, однако при этом безвозвратно теряются содержащиеся в них промышленные запасы ценных тяжелых металлов и, в первую очередь, РЗМов.

Фосфогипс и другие отходы фосфорного производства считают одним из перспективных техногенных источников получения редкоземельных металлов [7-11]. Так, при переработке фосфоритовых руд до (85-90)% РЗМов переходят в фосфогипс [1, 2]. Разработанные технологии позволяют проводить практически полное извлечение суммы РЗМов из фосфогипса (до 96%) [1] и из шлака фосфорного производства (до 98%) [12].

Раздельное определение редкоземельных металлов в исходном фосфатном сырье, отходах производства, промежуточных и окончательных продуктах переработки представляет собой сложную аналитическую задачу. Различный минеральный состав образцов и широкий интервал содержаний РЗМов, достигающий 3-4 порядков величины, затрудняют получение надежных результатов, а высокие содержания (в концентратах) ужесточают требования к точности анализа. Так, допустимая относительная погрешность  $\sigma_d$  определения массовой доли РЗМов (1-2)% не должна превышать (10-15)% [13], что накладывает серьезные ограничения на выбор методов анализа.

Эта задача может быть успешно решена с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), применяемого для определения содержания РЗМов как в исходном сырье – фосфоритах [14, 15], так и в отходах его переработки – фосфогипсе [6, 16] и фосфорном шлаке [7]. С целью метрологического обеспечения продолжается аттестация соответствующих стандартных образцов (СО) [17].

Тем не менее, распространенный относительный метод стандартизации в ИНАА, с типичными значениями относительной погрешности анализа РЗМов (15-20)%, не обеспечивает необходимую точность их определения во всех объектах, т.к. погрешность аттестации сопоставима с  $\sigma_d$  для большинства СО. Использование внешнего стандарта неудобно при анализе концентратов, поскольку сокращение времени активации приводит к возрастанию расхода СО, либо к снижению точности их измерений. (При альтернативном уменьшении массы образца менее 5 мг становится значимой погрешность взятия навески на аналитических весах.) Недостаточная точность относительного метода также обусловлена стандартным способом упаковки образцов (рулоном) и их случайной ориентацией в нейтронном поле с выраженным градиентом потока внутри облучательного контейнера. Последнее обстоятельство усугубилось после модернизации исследовательского реактора ВВР-К [18]. В результате уменьшения размеров активной зоны, вертикальные периферические каналы, используемые в ИНАА, вышли за ее пределы, что могло привести к увеличению в них градиента нейтронного потока.

Отмеченные недостатки, вместе с некоторыми другими [19], делают относительный метод мало приемлемым для решения поставленной задачи. Большинство недостатков этого метода устраняются в компараторном ИНАА с применением способа внутреннего стандарта [20]. Содержание элемента сравнения в каждом образце обычно находят независимым методом. Данный подход с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) для определения содержания компаратора был успешно применен в ряде исследований при элементном анализе геологических образцов [21-23]. К наиболее удобным элементам сравнения в



этом случае относят железо. Относительная погрешность анализа СО указанным вариантом компараторного ИНАА составляет около 10%, что обусловлено высокой точностью определения содержания Fe в геологических образцах современными реализациями метода РФА.

Соотношение содержания Fe в горных породах, найденное методами ИНАА и РФА (рисунок 1а), показывает отсутствие систематической погрешности анализа Fe последним методом (РЛП-21Т, ТОО «АспапГЕО», Алматы) на фоне приемлемой случайной погрешности. Определение Fe методом ИНАА осуществлено способом внешнего стандарта с использованием различных СО. В общей сложности приведены результаты анализа порядка 90 образцов, выполненного в разное время.

С другой стороны, исследование промежуточных продуктов переработки фосфорного шлака показывает значимое систематическое завышение определения Fe методом РФА в сравнении с методом ИНАА (рисунок 1б). Недостаточная точность элементного анализа технологических образцов, обусловленная сложностью уплотнения тонкодисперсного материала в измерительной кювете, не позволяет использовать содержания Fe методом РФА в качестве внутреннего стандарта.

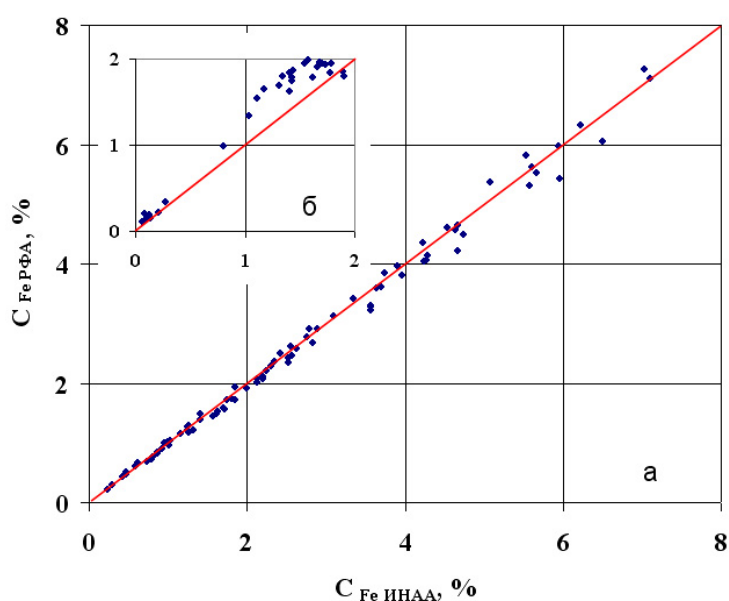


Рисунок 1 – Соотношение содержания Fe в пробах горных пород (а) и технологических пробах (б) нейтронно-активационным и рентгенофлуоресцентным методами анализа

В данной работе приведены результаты исследования повышения точности анализа Fe в любых образцах относительным ИНАА с целью использования полученных значений в качестве внутреннего стандарта. На примере определения содержания РЗМов в фосфатном сырье и продуктах его переработки показана возможность применения только метода ИНАА с использованием способа внутреннего стандарта для расчета содержаний РЗМов в технологических образцах с необходимой точностью, недостижимой для относительного метода стандартизации.

### Теоретическое обоснование

Содержание любого элемента в анализируемом образце  $C_a$  (%) способом внутреннего стандарта может быть получено на основании уравнения простого компараторного метода стандартизации [24] (индекс  $a$  соответствует определяемому элементу, индекс  $c$  – компаратору):

$$C_a = C_c \frac{k_c J_a \varepsilon(E_c)(f + Q_0^c)(SDC)_c G_c F_c}{k_a J_c \varepsilon(E_a)(f + Q_0^a)(SDC)_a G_a F_a} K_{a,c}, \quad (1)$$

где  $C_c$  – содержание элемента-компаратора (%);  $J$  – скорость счета за вычетом фона в пике полного поглощения аналитических гамма-линий соответствующего изотопа, имп/с;  $\varepsilon(E)$  – относительная эффективность регистрации детектором гамма-излучения измеряемой энергией, %;  $Q_0$  – отношение резонансного интеграла  $I_0$  ( $\text{см}^2$ ) к сечению активации тепловыми нейтронами  $\sigma_0$  ( $\text{см}^2$ );  $f$  – отношение плотностей потоков ( $\Phi$ ) тепловых и резонансных нейтронов;  $S$  – коэффициент насыщения, зависящий от времени облучения  $t_{ir}$  и постоянной распада  $\lambda$ ;  $D$  – коэффициент распада, зависящий от времени "остывания"  $t_d$  после окончания облучения;  $C$  – поправка на время измерения образца  $t_m$ ;  $G$  – коэффициент коррекции самопоглощения образцом потока тепловых и резонансных нейтронов;  $F$  – коэффициент коррекции самопоглощения образцом гамма-излучения аналитической линии; и  $k$  – коэффициент ( $k$ -фактор), образованный из произведения ядерных констант:

$$k = \sigma_0 \theta P_\gamma M^{-1}, \quad (2)$$

где  $\theta$  – доля активируемого изотопа в естественной смеси изотопов;  $P_\gamma$  – выход аналитической гамма-линии (%),  $M$  – атомная масса элемента, Да.

Эмпирический поправочный коэффициент  $K_{a,c}$  компенсирует систематическую погрешность анализа, обусловленную погрешностями определения ядерных констант, экспериментального параметра  $f$  и градуировки детектора по эффективности регистрации.

Фактор времени  $SDC$  в явном виде может быть представлен следующим образом:

$$SDC = (1 - \exp(-\lambda t_{ir})) \exp(-\lambda t_d) (1 - \exp(-\lambda t_m)) / \lambda t_m. \quad (3)$$

При проведении анализа по долгоживущим радионуклидам поправка на время измерения  $C$  всегда менее 1%, и ей можно пренебречь.

Коэффициент коррекции самопоглощения  $G$ , как правило, очень близок к 1 при массе навески образца горных пород до 200 мг. В случае анализа концентратов РЗМов, характеризующихся высокими значениями  $I_0$  и  $\sigma_0$ , путем простого уменьшения навески эффект самопоглощения можно легко свести до пренебрежимой величины <5%.

Коэффициент коррекции самопоглощения гамма-излучения  $F$  необходимо принимать во внимание только при анализе элементов по относительно "мягким" гамма-линиям в тяжелой матрице.

Величину отношения  $1/f$  удобно вычислять с помощью специального монитора спектрального состава потока нейтронов в виде образца с высоким содержанием элемента Zr, характеризующегося двумя изотопами –  $^{96}\text{Zr}$  и  $^{94}\text{Zr}$  – с высоким (252) и низким (5.3) значениями  $Q_0$  ( $Q_{0,1} \ll Q_{0,2}$ ):

$$\frac{1}{f} = \frac{\sigma_{0,2} - B\sigma_{0,1}}{BI_{0,1} - I_{0,2}}, \quad B = \frac{J_2 \varepsilon(E_1) \theta_1 P_{\gamma,1}}{J_1 \varepsilon(E_2) \theta_2 P_{\gamma,2}}, \quad (4)$$

где нижние индексы 1 и 2 соответствуют двум изотопам. Такой способ расчета более удобен, чем метод Cd-го отношения, и позволяет с высокой точностью определять значения  $1/f$  в случае не слишком термализованного потока нейтронов, как, например, в исследовательском реакторе ВВР-К.

### Методика исследования

Для проведения исследований выбрана позиция №4 вертикального периферического канала 10-6, расположенного за пределами активной зоны исследовательского реактора ВВР-К, с плотностью потока нейтронов  $3.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . С целью оценки величины  $1/f$  выполнено многократное облучение мониторов спектрального состава потока нейтронов – образцов оксида Zr массой около 20 мг. Гамма-спектрометрические измерения облученных мониторов проводили

спустя 6 дней "остывания". Время набора спектров составляло порядка 20 минут, при этом выполнялась коррекция скорости счета короткоживущего изотопа  $^{97}\text{Zr}$  ( $T_{1/2} = 16.9$  ч) за время измерения.

Оценка величины и направления градиента плотности нейтронного потока в одном из периферических вертикальных каналов новой активной зоны ВВР-К проведена впервые. С этой целью была изготовлена специальная сборка – монитор градиента  $\Phi$ , состоящая из 12 стальных втулок, размерами 12x18 мм, образующая правильную 6-гранную призму. Каждая из втулок была пронумерована, помечена и взвешена на аналитических весах. Расстояние между центрами противоположных втулок вдоль основания призмы – 25 мм, вдоль граней призмы – 21 мм. Втулки помещены помеченным основанием вверх в две цилиндрические коробочки из радиационно-устойчивого материала (полистирола), скрепленные между собой. Диаметр коробочек соответствовал внутреннему диаметру облучательного контейнера, причем общие размеры сборки делали возможным ее расположение внутри контейнера только вдоль оси облучательного канала. Такое положение, а также собственная симметричная конструкция сборки относительно вращения, позволяют легко восстановить направление градиента  $\Phi$  по измерениям наведенной активности Fe в каждой втулке. Схематичный вид сборки и ее положение в канале показаны на рисунке 2а.

Монитор градиента потока был облучен в позиции №4 канала 10-6 в течение 2 минут. Гамма-спектрометрические измерения втулок проведены спустя 2 недели в "дальней" геометрии (90 мм от колпака детектора) с учетом их расположения при облучении.

Значения эмпирических поправочных коэффициентов  $K_{a,Fe}$  для расчета содержания элементов по отношению к Fe в качестве внутреннего стандарта (1) были определены ранее [22]. Однако, поскольку в предыдущем исследовании использовали другой облучательный канал в активной зоне иной конфигурации (до модернизации исследовательского реактора ВВР-К), для лантаноидов, характеризующихся высокими отношениями  $Q_0$  (Sm, Tb, Ho, Tm), проведена повторная оценка значений  $K_{a,Fe}$ . С этой целью выполнены многократные облучения различных СО горных пород (от 7 до 15) с аттестованными значениями содержаний этих РЗМов и Fe. Для расчета средних значений  $K_{a,Fe}$  использовали только согласующиеся между собой оценки по разным СО в пределах жесткого расхождения  $\pm 5\%$ . Некоторые СО были исключены из оценки, поскольку не обеспечивали надежность результата из-за низкой скорости счета аналитических гамма-линий, либо из-за существенных спектральных интерференций.

Навески выбранных СО массой от 20 до 150 мг, в зависимости от содержания РЗМов, запечатывали в двойные полиэтиленовые пакетики и укладывали в рулон из Al фольги, образуя стандартную цилиндрическую упаковку (рисунок 2б). Расположение образцов в упаковке и ее положение в облучательном контейнере не имеют значения для оценки  $K_{a,Fe}$  (а также при использовании способа внутреннего стандарта, когда содержание компаратора определено независимым методом). Однако этот порядок был изменен при разработке компараторного ИНАА технологических образцов, как показано ниже.

Масса образцов продуктов переработки фосфатного сырья составляла от 10 до 200 мг, также в зависимости от предполагаемого содержания РЗМов. В отличие от СО горных пород, низкие навески не влияют на воспроизводимость анализа ввиду высокой однородности материала.

Оценка правильности определения Fe относительным ИНАА для анализа РЗМов способом внутреннего стандарта проведена с помощью СО различных объектов – горные породы, минералы, руды, почва и т.д. с аттестованными содержаниями железа.

Гамма-спектрометрические измерения исследуемых образцов проводили дважды – спустя 7 и 30 дней после облучения. Время набора спектра составляло 20 минут и (40-60) минут, соответственно. В обоих случаях использовали гамма-спектрометрический комплекс производства Canberra, состоящий из коаксиального детектора из сверхчистого Ge с расширенным энергетическим диапазоном GX5019 (относительная эффективность регистрации 50%, энергетическое разрешение 1.86 кэВ по линии 1332 кэВ  $^{60}\text{Co}$ ) и многоканального анализатора импульсов DSA-1000. Градуировка детектора по относительной эффективности регистрации проведена с помощью образцового источника гамма-излучения изотопов европия ( $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Eu}$ ) и изотопного источника  $^{133}\text{Ba}$ , оба производства Canberra. Набор и последующую обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения, разработанного в Институте ядерной

физики. Коэффициенты вклада продуктов деления U для определения La, Ce, Nd и Ho найдены эмпирически, путем облучения и измерения специального образца, приготовленного из стандартного раствора U производства Perkin Elmer.

Основные ядерные параметры аналитических гамма-линий радионуклидов, используемые для определения содержаний РЗМов по долгоживущим изотопам, и учитываемые интерференции приведены в Таблице 1.  $U(n,f)$  означает тот же самый радионуклид, как продукт деления U.  $^{133}\text{Xe}$  – тоже продукт деления U, но уже учитывался как спектральная интерференция. Влияние других интерференций в близких по составу матрицах незначительно и не учитывалось.

Таблица 1 – Основные ядерные параметры и интерференции радионуклидов, используемых для ИНАА РЗМов способом внутреннего стандарта

| Радионуклид       | Период полураспада, дней | Энергия, кэВ | Квантовый выход, % | Интерференции                      |
|-------------------|--------------------------|--------------|--------------------|------------------------------------|
| $^{59}\text{Fe}$  | 44.5                     | 1099.2       | 56.5               |                                    |
| $^{46}\text{Sc}$  | 83.8                     | 889.3        | 99.9               |                                    |
| $^{140}\text{La}$ | 1.7                      | 1596.2       | 95.4               | $U(n,f)$                           |
| $^{141}\text{Ce}$ | 32.5                     | 145.4        | 48.3               | $U(n,f)$                           |
| $^{147}\text{Nd}$ | 11.0                     | 91.1         | 28.1               | $U(n,f)$                           |
| $^{153}\text{Sm}$ | 1.9                      | 69.7         | 4.7                | $^{187}\text{W}, ^{140}\text{La}$  |
| $^{152}\text{Eu}$ | 4943                     | 121.8        | 28.7               |                                    |
| $^{153}\text{Gd}$ | 240.4                    | 103.2        | 21.1               | $^{153}\text{Sm}, ^{233}\text{Pa}$ |
| $^{160}\text{Tb}$ | 72.3                     | 298.6        | 26.1               |                                    |
| $^{166}\text{Ho}$ | 1.1                      | 80.6         | 6.7                | $^{133}\text{Xe}$                  |
| $^{170}\text{Tm}$ | 128.6                    | 84.3         | 2.5                | $^{182}\text{Ta}$                  |
| $^{175}\text{Yb}$ | 4.2                      | 396.3        | 13.2               |                                    |
| $^{177}\text{Lu}$ | 6.6                      | 208.4        | 10.4               |                                    |

### Результаты и обсуждение

Отношение потоков резонансных и тепловых нейтронов в позиции №4 канала 10-6 оценено согласно уравнению (4) по результатам 13 независимых облучений Zr монитора и составило  $0.0210 \pm 0.0035$  ( $P = 0.95$ ). Как и ожидалось, это отношение оказалось несколько меньше, чем в аналогичном канале предыдущей активной зоны –  $0.0280 \pm 0.0040$  [22, 23], за счет дополнительной термализации эпитепловых нейтронов в воде между крайними тепловыделяющими сборками и каналом 10-6.

Снижение доли резонансных нейтронов улучшает стабильность элементного анализа по радионуклидам с высокими значениями  $Q_0$  при возможном изменении отношения  $1/f$  в позиции облучения, вызванном одновременным проведением других экспериментов в остальных облучательных каналах. Рассчитанные минимальные и максимальные значения  $1/f$ , приводящие к систематическому завышению (занижению) на 5% результатов анализа лантаноидов с высокими отношениями  $Q_0$  компараторным ИНАА, приведены в таблице 2. Как видно, даже существенные изменения отношения потоков резонансных и тепловых нейтронов в позиции облучения – до (19-21) % – приводят к систематической погрешности анализа Tb не более 5%<sup>1</sup>.

В качестве сравнения в таблице 2 также представлены данные для некоторых радионуклидов с аномально высокими значениями  $Q_0$ ; для них требования к стабильности отношения  $1/f$  значительно жестче.

<sup>1</sup> для радионуклидов с низкими значениями  $Q_0$  изменение отношения  $1/f$  практически не влияет на результаты компараторного ИНАА.

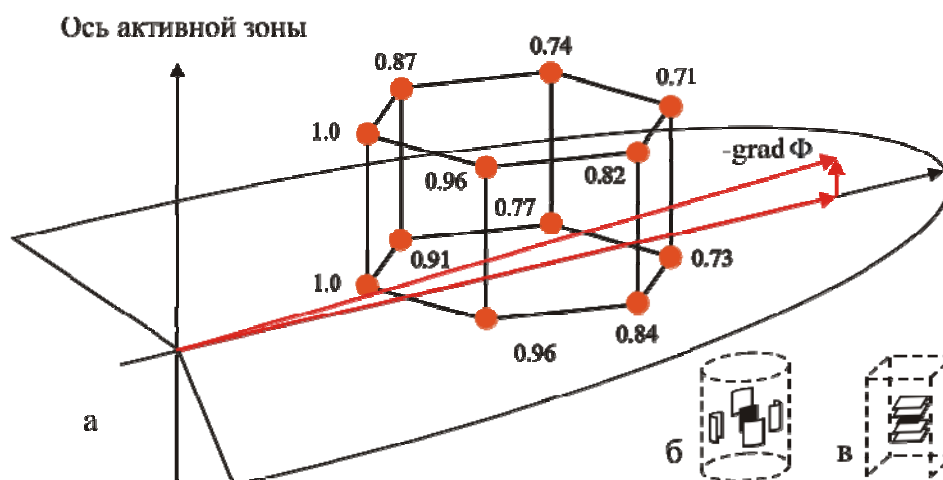
Таблица 2 – Коридор значений  $1/f$ , приводящих к систематической погрешности результатов компараторного ИНАА  $\pm 5\%$ 

| Радионуклид       | $Q_0=I_0/\sigma_0$ | Min $1/f$ | Max $1/f$ | Относительное отклонение от $1/f=0.0210$ , % |      |
|-------------------|--------------------|-----------|-----------|--|------|
| $^{166}\text{Ho}$ | 10.9               | 0.0150    | 0.0276    | -28.6  | 31.4 |
| $^{153}\text{Sm}$ | 14.5               | 0.0163    | 0.0262    | -22.4  | 24.8 |
| $^{170}\text{Tm}$ | 15.5               | 0.0166    | 0.0259    | -21.0  | 23.3 |
| $^{160}\text{Tb}$ | 17.7               | 0.0171    | 0.0255    | -18.6  | 21.4 |
| $^{122}\text{Sb}$ | 33.0               | 0.0185    | 0.0238    | -11.9  | 13.3 |
| $^{99}\text{Mo}$  | 52.2               | 0.0190    | 0.0232    | -9.5   | 10.5 |
| $^{239}\text{Np}$ | 103                | 0.0195    | 0.0227    | -7.1   | 8.1  |

На рисунке 2а схематично показана ориентация монитора градиента  $\Phi$  в позиции облучения, восстановленная по результатам гамма-спектрометрического анализа. Величина наведенной активности Fe в узлах монитора (геометрических центрах втулок) приведена в относительных единицах, где максимальное значение 1 соответствует элементу, расположенному ближе всего к активной зоне. Как можно заключить из эксперимента, аксиальной (вертикальной) составляющей градиента  $\Phi$  – не более 1.3% на 1 см – в данной позиции можно пренебречь. С другой стороны, радиальная составляющая градиента  $\Phi$  достигает значимой величины – около 11% на 1 см. Следовательно, если изменить расположение образцов в упаковке и сориентировать ее определенным образом относительно  $\Phi$ , можно минимизировать влияние градиента на наведенную активность.

Для проверки этого предположения приготовлены образцы 20 различных СО с аттестованными содержаниями Fe, различающимися на два порядка, и 2 образца реактива восстановленного железа массой 10 мг. Образцы СО сложены столбиком по 10 штук с образцами Fe посередине и упакованы в Al фольгу. Каждую упаковку поместили в контейнере внутри специальной втулки, позволяющей сохранять геометрию облучения, как показано на рисунке 2в. При такой ориентации влияние на образцы градиента  $\Phi$ , практически, одинаковое.

После независимого облучения, определено содержание Fe в СО относительным методом с использованием образцов железа в качестве внешнего стандарта. Для повышения точности анализа, время "остывания" образцов (не менее 25 дней, чтобы распались среднеживущие радионуклиды) и геометрия измерений (90 мм до колпака детектора) выбраны таким образом, чтобы мертвое время анализатора составляло менее 5%. Этим избегалась существенная коррекция скорости счета по мертвому времени. "Дальняя" геометрия также позволяет минимизировать составляющую погрешности анализа, обусловленную положением образца относительно детектора во время измерения.

Рисунок 2 – Обратный градиент  $\Phi$  и его составляющие (а) и ориентация относительно  $\Phi$  цилиндрической (б) и призматической (в) упаковок с образцами

Измеренные содержание Fe в СО вместе с аттестованными значениями приведены в таблицах 3 и 4. (Значение массовой доли Fe в образце УФР, согласно паспорту СО, – ориентировочное.) Оценка погрешности измерений включала такие составляющие, как статистическая погрешность определения скорости счета линии Fe (как определяемого элемента, так и внешнего стандарта) и относительная погрешность взятия массы навесок образцов на аналитических весах. Как видно из таблиц 3 и 4, вне зависимости от содержания Fe, при изменении способа упаковки плоских образцов и ориентации их вдоль градиента плотности потока нейтронов, систематическая погрешность анализа Fe относительным методом ИНАА составляет не более 5%. Полученная оценка показывает, что данный способ определения Fe для использования полученных значений в качестве внутреннего стандарта компараторного ИНАА вполне обоснован.

Таблица 3 – Результаты определения Fe в СО относительным ИНАА, %

| Стандартный образец | Тип СО                            | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная погрешность, % |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------------|
| АР                  | Апатит                            | 4.37 ± 0.10            | 4.33 ± 0.12         | -0.9                         |
| 07104               | Горная порода                     | 3.43 ± 0.04            | 3.35 ± 0.08         | -2.4                         |
| СГХМ-2              | Алюмосиликатные рыхлые отложения  | 4.43 ± 0.06            | 4.45 ± 0.12         | 0.5                          |
| 07406               | Почва                             | 5.66 ± 0.09            | 5.46 ± 0.12         | -3.6                         |
| СГД-2а              | Габбро эссектитовое               | 7.93 ± 0.08            | 7.88 ± 0.18         | -0.6                         |
| 73301               | Горная порода                     | 1.50 ± 0.04            | 1.49 ± 0.04         | -0.7                         |
| 07159               | Редкоземельная руда               | 0.805 ± 0.04           | 0.787 ± 0.04        | -2.3                         |
| МСО 0405            | Руда медно-порфировая             | 3.11 ± 0.04            | 2.98 ± 0.08         | -4.3                         |
| МСО 0406            | Руда скарновая медно-молибденовая | 13.84 ± 0.13           | 14.11 ± 0.35        | 2.0                          |
| МСО 0407            | Руда скарновая медно-молибденовая | 15.17 ± 0.14           | 15.08 ± 0.34        | -0.6                         |

Таблица 4 – Результаты определения Fe в СО относительным ИНАА, %

| Стандартный образец | Тип СО  | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная погрешность, % |
|---------------------|---|------------------------|---------------------|------------------------------|
| УФР                 | Руда фосфористо-редкоземельно-урановая                      | 15.33                  | 16.10 ± 0.42        | 5.0                          |
| СИ-3                | Полевошпатсодержащий доломит                                | 2.23 ± 0.10            | 2.25 ± 0.06         | 0.9                          |
| МВ                  | Монзонит  | 4.56 ± 0.06            | 4.44 ± 0.11         | -2.7                         |
| ГСО 6318-92         | Пегматит-2  | 0.56 ± 0.01            | 0.57 ± 0.02         | 1.8                          |
| СНК-1               | Руда кобальто-никелевая                                     | 19.80 ± 0.14           | 19.36 ± 0.43        | -2.3                         |
| МД-1                | Руда железная   | 25.90 ± 0.22           | 25.26 ± 0.53        | -2.5                         |
| СЧС-1               | Черный сланец   | 3.90 ± 0.09            | 4.01 ± 0.13         | 2.8                          |
| СГХМ-1              | Карбонатно-силикатные рыхлые отложения                      | 3.23 ± 0.14            | 3.24 ± 0.12         | 0.3                          |
| РАС-6               | Руда сульфидная колчедано-полиметаллическая баритсодержащая | 19.29 ± 0.20           | 19.15 ± 0.52        | -0.7                         |
| РАС-10              | Руда колчедано-барит полиметаллическая                      | 3.64 ± 0.05            | 3.73 ± 0.13         | 2.5                          |

В таблице 5 приведены результаты анализа РЗМов компараторным ИНАА в двух СО фосфатного сырья – апатите (АР) и фосфористо-редкоземельно-урановой руде (УФР). Некоторые содержания лантаноидов в образце АР – ориентировочные. Для расчета содержаний РЗМов использованы измеренные значения массовой доли Fe из таблиц 3 и 4. Оценка погрешности определения, помимо указанных выше составляющих, включала статистическую погрешность измерения скорости счета линий для учета интерференций (таблица 1) и оцененную максимальную относительную погрешность измерения содержания Fe – 5%.

Таблица 5 – Результаты определения РЗМов в двух СО фосфатного сырья компараторным ИНАА, г/т

| Элемент | АР (ГСО 2463-82)       |                     |                              | УФР (ОСО 528-12)       |                     |                              |
|---------|------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------------|
|         | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная погрешность, % | Аттестованное значение | Измеренное значение | Относительная погрешность, % |
| Sc      | -                      | 4.73 ± 0.33         | -                            | 15.7 ± 1.5             | 16.5 ± 1.3          | 5.1                          |
| La      | 861 ± 77               | 914 ± 64            | 6.1                          | 444.2 ± 33.1           | 477 ± 36            | 7.4                          |
| Ce      | 1300 ± 81              | 1380 ± 96           | 6.2                          | 782.4 ± 69.1           | 795.7 ± 61          | 1.7                          |
| Nd      | 514 ± 51               | 533 ± 42            | 3.7                          | 382.4 ± 25.2           | 396 ± 28            | 7.3                          |
| Sm      | 73.3 ± 6.9             | 74.7 ± 6.1          | 1.9                          | 82.1 ± 4.0             | 87.0 ± 6.1          | 6.0                          |
| Eu      | 22.5 ± 4.3             | 21.5 ± 1.7          | -4.6                         | 21.7 ± 5.0             | 23.2 ± 1.8          | 6.9                          |
| Gd      | 130                    | 133 ± 11            | 2.3                          | 100.2 ± 5.9            | 105.7 ± 8.4         | 5.5                          |
| Tb      | 7.4                    | 7.1 ± 0.5           | -4.2                         | 15.1 ± 0.4             | 15.8 ± 1.0          | 4.6                          |
| Ho      | 6.1                    | 6.2 ± 0.5           | 1.6                          | 18.5 ± 0.7             | 19.5 ± 1.5          | 5.4                          |
| Tm      | 5.3                    | -                   | -                            | 6.68 ± 0.30            | 6.95 ± 0.51         | 4.0                          |
| Yb      | 6.4 ± 1.2              | 6.0 ± 0.5           | -6.7                         | 40.2 ± 0.6             | 42.7 ± 2.9          | 6.2                          |
| Lu      | 0.88                   | -                   | -                            | 5.64 ± 0.23            | 6.02 ± 0.42         | 6.7                          |

Результаты определения содержания РЗМов в СО совпадают с аттестованными (ориентировочными) значениями в пределах относительной погрешности ±8%. Систематическое завышение измеренных значений для образца УФР связано с завышением определения в нем Fe. Полученная точность анализа недостижима методом ИНАА, использующим относительную стандартизацию.

Предложенный вариант компараторного ИНАА применен для определения содержания РЗМов в различных объектах фосфорной промышленности: исходном сырье (фосфорит), отходах его переработки (фосфогипс и фосфорный шлак), в промежуточных (выщелаты азотной кислотой) и конечных (белая сажа и концентраты РЗМов) продуктах переработки фосфорного шлака. Технологические образцы для проведения исследований предоставлены Акционерным обществом «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения». В Таблице 6 приведены результаты определения 12 РЗМов по долгоживущим и среднеживущим радионуклидам. Выбраны по два типичных образца выщелатов и белой сажи из соответствующих объектов исследования, другие образцы являются уникальными. Погрешность отдельных измерений не оценивалась, т.к. считается, что она не превышает максимальной относительной погрешности ±8% (таблица 5). Содержание Fe определено относительным методом ИНАА, как описано ниже, за исключением образцов белой сажи, характеризующихся очень низкой массовой долей железа, что не позволяет использовать классический способ внутреннего стандарта. Анализ этих образцов выполнен компараторным ИНАА, непосредственно опирающимся на внешний стандарт железа. Поскольку значения поправочных коэффициентов  $K_{a,Fe}$  в этом случае могут быть несколько иными, относительная погрешность измерений может превышать 8%. Дальнейшее развитие метода для анализа подобных объектов связано с внесением известного количества элемента-компаратора в каждый исследуемый образец.

Таблица 6 - Содержания РЗМов в фосфатном сырье, отходах и продуктах его переработки, г/т

| Образец      | Sc   | La    | Ce    | Nd    | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | Ho   | Tm    | Yb   | Lu   |
|--------------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Фосфорит     | 7.81 | 45.1  | 128   | 46.8  | 7.8  | 1.9  | 7.5  | 1.3  | 1.7  | 0.74  | 3.4  | 0.49 |
| Фосфогипс    | 1.9  | 413   | 453   | 255   | 43.6 | 9.4  | 36.3 | 4.8  | 5.9  | 1.4   | 6.4  | 0.65 |
| Фосф. шлак   | 4.9  | 111   | 114   | 98.6  | 18.2 | 4.1  | 19.5 | 2.7  | 2.9  | 1.2   | 6.0  | 0.76 |
| Выщелат      | 6.3  | 36.6  | 37.1  | 31.3  | 6.3  | 1.3  | 6.4  | 1.0  | 0.77 | 0.41  | 2.1  | 0.24 |
| Выщелат      | 8.0  | 18.3  | 20.1  | 16.7  | 3.3  | 0.67 | 5.2  | 0.54 | 0.36 | 0.23  | 1.2  | 0.14 |
| Белая сажа   | 0.20 | 3.3   | 3.7   | 2.9   | 0.63 | 0.14 | < 1  | 0.11 | 0.06 | < 0.1 | 0.20 | 0.02 |
| Белая сажа   | 0.21 | 3.4   | 3.8   | 3.0   | 0.62 | 0.14 | < 1  | 0.11 | 0.07 | < 0.1 | 0.21 | 0.02 |
| Концентрат 1 | 105  | 14040 | 15830 | 15480 | 2820 | 634  | 3180 | 446  | 545  | 253   | 1390 | 187  |
| Концентрат 2 | 73   | 9360  | 10330 | 9670  | 1610 | 344  | 1840 | 244  | 337  | 152   | 924  | 124  |

С целью сокращения времени анализа РЗМов, определяемого продолжительностью "остывания" образцов для измерения удельной активности  $^{153}\text{Gd}$  (порядка 30 дней, чтобы распался  $^{153}\text{Sm}$ ), возможно определение Gd по наведенной активности  $^{161}\text{Tb}$ , образующегося из  $^{161}\text{Gd}$ . Измерение активности "мягкой" линии  $^{161}\text{Tb}$  (25.7 кэВ) проводят детектором планарного типа, однако низкий выход линии  $^{59}\text{Fe}$  с энергией 192.3 кэВ (3.1%) не позволяет в большинстве случаев (кроме образца фосфорита) использовать элемент Fe в качестве внутреннего стандарта. С этой целью возможно использование Th, отличающегося достаточно высокими содержаниями, поскольку он сопутствует РЗМам в фосфатном сырье, что может стать предметом последующих исследований.

### Выводы

Экспериментальная оценка величины градиента плотности нейтронного потока в одной из облучательных позиций новой активной зоны исследовательского реактора ВВР-К позволила оптимизировать способ упаковки и облучения образцов для минимизации влияния градиента на определение содержаний методом ИНАА с относительной стандартизацией. Последующие тщательные измерения стандартных образцов показали высокую точность определения Fe относительным методом, с погрешностью не более 5%. Использование результатов анализа Fe в компараторном ИНАА в качестве внутреннего стандарта позволило определить массовую долю РЗМов в стандартных образцах с относительной погрешностью не более 8%. Это делает возможным анализ РЗМов в технологических и других образцах, включая концентраты, компараторным ИНАА по III категории точности, не прибегая к независимым методам для определения содержания внутреннего стандарта. На примере анализа образцов фосфатного сырья, отходов и продуктов его переработки продемонстрированы возможности предложенного подхода и сформировано направление дальнейших исследований.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Binnemans K., Jones P.T., Blampain B., et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review // *J. Cleaner Production*. – 2015. – Vol. 99. – P. 17-31.
- [2] Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., et al. Phosphogypsum technology with the extraction of valuable components // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 11. – P. 176-181.
- [3] Li G., Lin H., Ma Y., Su Y. Experimental study of purifying precipitated silica produced from yellow phosphorus slag // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 455-456. – P. 503-506.
- [4] Каршигина З.Б., Абишева З.С., Бочевская Е.Г. и др. Извлечение редкоземельных металлов из шлаков фосфорного производства и получение силикатного раствора // *КИМС*. – 2016. – № 2. – С. 18-25.
- [5] Елизарова И.Р., Локшин Э.П., Тареева О.А. О комплексной переработке фосфогипса // *Ж. прикл. хим.* – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 497-502.
- [6] Borges R., Favaro D., Caldas V., et al. Instrumental neutron activation analysis, gamma spectrometry and geographic information system techniques in the determination and mapping of rare earth element in phosphogypsum stacks // *Environ. Earth Sci.* – 2016. – Vol. 75:705. doi:10.1007/s12665-016-5468-x.
- [7] Karshigina Z., Abisheva Z., Bochevskaya Ye., et al. Recovery of rare earth metals and precipitated silicon dioxide from phosphorus slag // *Minerals Engineering*. – 2015 – Vol. 77 – P. 159-166.
- [8] Ihlen P.M., Schiellerup H, Gautneb H, Skar O. Characterization of apatite resources in Norway and their REE potential – review // *Ore Geol. Rev.* – 2014. – Vol. 58. – P. 126-147.
- [9] Елизарова И.Р., Локшин Э.П., Тареева О.А. Сорбция редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса // *Хим. технология*. – 2014. – № 10. – С. 610-615.
- [10] Косынкин В.Д., Селивановский Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // *Цветные металлы*. – 2012. – № 3. – С.31-34.
- [11] Podbiera-Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z. Potencial management of waste phosphogypsum with particular focus on recovery of rare earth metals // *Polish J. Chemical Technology*. – 2015. – Vol. 17. – P. 55-61.
- [12] Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Каршигина З.Б. и др. Поведение редкоземельных элементов при азотнокислом выщелачивании шлака фосфорного производства // *КИМС*. – 2016. – №1. – С.9-16.
- [13] ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. – М.: изд-во ВИМС, 2004. – 23 с.



- [14] El-Taher A., Khater E.M. Elemental characterization of Hazm El-Jalamid phosphorite by instrumental neutron activation analysis // *Appl. Radiat. Isot.* – 2016. – Vol. 114. – P. 121-127.
- [15] Sabiha-Javied, Waheed S., Siddique N. Measurement of rare earths elements in Kakul phosphorite deposits of Pakistan using instrumental neutron activation analysis // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2010. – Vol. 284. – P. 397-403.
- [16] Oliveira K., Von Sperling E., Menezes M., et al. Use of nuclear techniques in the study of the behavior of rare earth elements on the use of phosphogypsum in Cerrado agriculture // *Intern. J. Nuclear Governance Economy & Ecology.* – 2011. – Vol. 3. – P. 274-279.
- [17] Siddique N., Sabiha-Javied, Waheed S., Tufail M. Trace element content of phosphorite reference materials (BCR-RM-032, PRH and IAEA-434) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 292. – P. 445-452.
- [18] Shaimerdenov A.A., Arinkin F.M., Chakrov P.V., et al. (2016) Physical and Power Start-up of WWR-K Research Reactor with LEU Fuel. Proceedings of 37th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Antwerp, Belgium. Источник: [http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S2P4\\_Paper\\_Shaimerdenov.pdf](http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S2P4_Paper_Shaimerdenov.pdf).
- [19] Kafala S. I., MacMahon T. D. Comparison of neutron activation analysis methods // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – Vol. 271. – P. 507-516.
- [20] Lin X., Henkelmann R. The internal comparator method // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2004. – Vol. 379. – P. 210-217.
- [21] Князев Б.Б., Горлачев И.Д., Березовский Д.А. Использование результатов РФА в качестве внутреннего стандарта в НАА // *Известия НАН РК, сер. физ.-мат.* – 2008. – Т.2. – С.73-79.
- [22] Silachyov I. Rare earths analysis of rock samples by instrumental neutron activation analysis, internal standard method // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – Vol. 310. – P. 573-582.
- [23] Силачев И.Ю. Нейтронно-активационный анализ редких металлов в геологических образцах с использованием Fe в качестве внутреннего стандарта // *Известия НАН РК, сер. хим. и техн.* – 2017. – Т.1. – С.82-90.
- [24] De Corte F. The  $k_0$ -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p.

#### REFERENCES

- [1] Binnemans K., Jones P.T., Blampain B., et al. *J Cleaner Production* 99 (2015) 17-31.
- [2] Valkov A.V., Andreev V.A., Anufrieva A.V., et al. *Procedia Chemistry* 11 (2014) 176-181.
- [3] Li G., Lin H., Ma Y., Su Y. *Advanced Materials Research* 455-456 (2012) 503-506.
- [4] Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., et al. *KIMS* 2 (2016) 18-25 (In Russian).
- [5] Elizarova I.R., Lokshin E.P., Tareeva O.A. *J Applied Chemistry* 86 (2013) 497-502 (In Russian).
- [6] Borges R., Favaro D., Caldas V., et al. *Environ Earth Sci* 75 (2016) 75:705. doi:10.1007/s12665-016-5468-x.
- [7] Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., et al. *Minerals Engineering* 77 (2015) 159-166.
- [8] Ihlen P.M., Schiellerup H., Gautneb H., Skar O. *Ore Geol Rev* 58 (2014) 126-147.
- [9] Elizarova I.R., Lokshin E.P., Tareeva O.A. *Chemical Technology* 10 (2014) 610-615 (In Russian).
- [10] Kosynkin V.D., Selivanovski T.T., Smirnov K.M., Krylova O.K. *Non-ferrous metals* 3 (2012) 31-34 (In Russian).
- [11] Podbiera-Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z. *Polish J Chemical Technology* 17 (2015) 55-61.
- [12] Bochevskaya Ye.G., Abisheva Z.S., Karshigina Z.B. *KIMS* 1 (2016) 9-16 (In Russian).
- [13] OST 41-08-212-04 Industrial Standard. Quality management of analytical work. Error guidelines for chemical analysis of mineral resources and precision classification of laboratory analytical techniques [Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii himicheskogo sostava mineralnogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezultatov]. Moscow, Russia, 2004 (In Russian).
- [14] El-Taher A., Khater E.M. *Appl Radiat Isot* 114 (2016) 121-127.
- [15] Sabiha-Javied, Waheed S., Siddique N. *J Radioanal Nucl Chem* 284 (2010) 397-403.
- [16] Oliveira K., Von Sperling E., Menezes M., et al. *Intern J Nuclear Governance Economy & Ecology* 3 (2011) 274-279.
- [17] Siddique N., Sabiha-Javied, Waheed S., Tufail M. *J Radioanal Nucl Chem* 292 (2012) 445-452.
- [18] Shaimerdenov A.A., Arinkin F.M., Chakrov P.V., et al. (2016) Physical and Power Start-up of WWR-K Research Reactor with LEU Fuel. Proceedings of 37th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Antwerp, Belgium. Source: [http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S2P4\\_Paper\\_Shaimerdenov.pdf](http://www.rertr.anl.gov/RERTR37/pdfs/S2P4_Paper_Shaimerdenov.pdf).
- [19] Kafala S. I., MacMahon T. D. *J Radioanal Nucl Chem* 271 (2007) 507-516.
- [20] Lin X., Henkelmann R. *Anal Bioanal Chem* 379 (2004) 210-217.
- [21] Knyazev B.B., Gorlahev I.D., Berzovskii D.A. *Izvestiya NAN RK, ser. fiz.-mat.* (2) (2008) 73-79 (In Russian).
- [22] Silachyov I. *J Radioanal Nucl Chem* 310 (2016) 573-582.
- [23] Silachyov I.Yu. *Izvestiya NAN RK, ser. him. & techn.* (1) (2017) 82-90 (In Russian).
- [24] De Corte F. The  $k_0$ -standardization method. A move to the optimization of neutron activation analysis: Thesis. – University Gent Belgium, 1987. – 454 p

**И.Ю. Силачѳв**

Ядролық физика институты, Алматы қ., Қазақстан

**ССР-Қ РЕАКТОРЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП,  
КОМПАРАТОРЛЫҚ ҚНАТ АРҚЫЛЫ ФОСФАТ ШИКІЗАТЫНДА  
ЖӘНЕ ОНЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ ӨНІМДЕРІНДЕ  
СИРЕКЖЕРЛІК МЕТАЛДАР МӨЛШЕРІН АНЫҚТАУ**

**Аннотация.** Құралдық нейтрон-активациялық талдау (ҚНАТ) - минералдық шикізатта және басқа да объектілердегі сирекжерлік металдардың (СЖМдың) мөлшерін анықтау үшін қолданылатын негізгі әдістердің бірі ретінде танылды. Әдістің компараторлық ҚНАТ негізделген заманауи модификацияларының бірі талдау дәлдігін арттыру үшін ішкі стандарт тәсілін пайдаланады. Компаратор-элементі ретінде әдетте Fe болады, алайда оны тәуелсіз әдіспен, әдетте – рентгенфлуоресценттік талдау әдісімен анықтау дәлдігі жасанды матрицалы объектілерде салыстырмалы қателігі рауалыдан төмен болатын СЖМды талдауға жеткіліксіз. Ондайларға СЖМдың бағалы көзі болып табылатын фосфор өндірісінің қалдықтары, сондай-ақ СЖМдың концентраттарын қоса алғанда, оларды қайта өңдеу өнімдері жатады.

Аталған жұмыста, өткізілген зерттеулердің негізінде үлгілерді сәулелендіру және өлшеу жағдайларын оңтайландыру нәтижесінде, салыстырмалы қателігі 5%-дан төмен болатын Fe компараторының мөлшерін анықтау үшін ҚНАТ салыстырмалы стандарттау әдісін пайдалану мүмкіндігі көрсетілді. Бұл арқылы зерттелетін үлгілердегі компаратордың мөлшерін анықтау үшін тәуелсіз талдау әдісіне деген қажеттілік жойылады. Фосфат шикізатының стандарт үлгілерінің көмегімен ішкі стандартты пайдалана отырып, компараторлық ҚНАТ арқылы СЖМдың мөлшерін анықтаудың салыстырмалы қателігі бағаланды, ол 8%-дан аспайды. Фосфор өндірісінің және оны қайта өңдеу өнімдерінің әртүрлі үлгілерін талдау мысалында, технологиялық үлгілердегі СЖМды III дәлдік санаты бойынша талдау үшін ұсынылған тәсілдеменің мүмкіншіліктері көрсетілді.

**Тірек сөздер:** нейтрон-активациялық талдау, сирекжерлік металдар, фосфат шикізаты.

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 426 (2017), 115 – 122

УДК [661.632:661.635]:631.8

**Dormeshkin O.B.,<sup>1</sup> S.S. Shalataev<sup>2</sup>, K.T. Zhantasov<sup>2</sup>,  
Sh.K. Shapalov<sup>2</sup>, D.M.Zhantasova<sup>2</sup>, Zh.M.Altbayev<sup>2</sup>**<sup>1</sup>EE "Belarusian State Technological University", Republic of Belarus, Minsk s, Doctor of Technical Sciences<sup>2</sup>M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent

shermahan\_1984@mail.ru

**STATE OF PRODUCTION AND RAW MATERIAL RESOURCES  
FOR GLYPHOSATE OBTAINING**

**Abstract.** According to the State program of the agro-industrial complex of the Republic of Kazakhstan for the period from 2017 to 2021, the release of herbicides is planned in the following names: "Tanderbolt", "Gladiator", "Glyphos Super", "Touchdine", "Chistopol", "Vulcan", "Smersh", "Roundup" and "Hurricane". It was noted that potassium salts of glyphosate, for example "Uragan Forte", the product of the company "Syngenta", which contains 44.7% of potassium glyphosate and up to 20% of substituted amines and hydrocarbons, are also very active. Being the most widespread agrochemical product in the world, glyphosate is a class of herbicides and is a generic, it makes the greatest contribution to the protection of useful crops. Many crops with the help of genetic engineering are made resistant to glyphosate. The scheme of the laboratory installation for the preparation of glyphosate, consisting of a thermostat, a four-necked flask equipped with a stirrer and a reflux condenser is shown in the article. The working mixture is thoroughly mixed with the addition of the required calculated amount of phosphorus trichloride. After the necessary amount of reagents is introduced, the mixing time is maintained within 100-120 minutes. The final result is controlled by the change in the resulting suspension. Using physicochemical methods of analysis the mineralogical and element-wise composition of the final product is established. Based on the results of the analysis, it was found that the main component of the synthesized product is phosphorus up to 42%, and the impurity mineral-forming components are iron, calcium, magnesium, aluminum, potassium, sodium.

**Keywords:** glyphosate, herbicides, harsh chemical, pesticides, thermal decomposition, maximum decomposition rate.

**О.Б. Дормешкин<sup>1</sup>, С.Ш. Шалатаев<sup>2</sup>, К.Т. Жантасов<sup>2</sup>,  
Ш.К. Шапалов<sup>2</sup>, Д.М.Жантасова<sup>2</sup>, Ж.М.Алтыбаев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь,  
г. Минск, доктор технических наук;<sup>2</sup>Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова, Шымкент**СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИФОСАТА**

**Аннотация.** Согласно Государственной программе агропромышленного комплекса Республики Казахстан на 2017-2021 годы намечено расширение гербицидов по следующим наименованиям: «Тандерболта», «Гладиатор», «Глифос супер», «Тачдайн», «Чистопол», «Вулкан», «Смерш», «Раундап» и «Ураган». Отмечено, что высокой активностью обладают и калиевые соли глифосата, например «Ураган Форте», продукт фирмы «Сингента», который содержит 44,7% глифосата калия и до 20% замещенных аминов и углеводов. Являясь самым распространенным агрохимическим продуктом в мире, глифосат представляет класс гербицидов и является дженериком, он вносит самый большой вклад в защиту полезных культур. Многие сельскохозяйственные культуры с помощью генной инженерии делают устойчивыми к глифосату. В статье приведена схема лабораторной установки для получения глифосата, состоящая из четырехгорлой колбы, снабженной мешалкой с обратным холодильником и термостатом. Рабочая смесь тщательно перемешивается

при добавлении необходимого расчетного количества треххлористого фосфора. После введения необходимого количества реагентов время перемешивания выдерживается в пределах 100-120 минут. Конечный результат контролируется по изменению полученной суспензии. Физико-химическими методами анализа установлены минералогический и поэлементный состав конечного продукта. На основе результатов анализов установлено, что основной компонент синтезируемый продукт- фосфор (до 42%), а примесными минералообразующими компонентами являются железо, кальций, магний, алюминий, калий, натрий.

**Ключевые слова:** глифосат, гербициды, ядохимикаты, пестициды, термическое разложение, максимум скорости разложения.

### Введение

Темпы роста химической промышленности превышают темпы роста мирового ВВП и увеличение объема производства в химической отрасли экономики на 1 условную единицу (в долларах США) повышение производства в других отраслях экономики, по данным CEFIC(2014 г) с учётом нефтехимии, составляет до 2,1 у.е.[1].

Республика Казахстан является обладателем сырьевым ресурсом и материалов, имеющих большое значение в различных промышленных секторах экономики, где из 105 химических элементов таблицы Д.И. Менделеева 99 элементов используются при производстве различных продукции. Массовое развитие вредителей или болезней живых организмов вызывает необходимость борьбы с ними при помощи ядохимикатов. Самый распространённый в мире способ борьбы с вредителями и болезнями живой природы и материальных средств это химический способ. Справиться с вредителями сельскохозяйственных культур на больших площадях без ядохимикатов очень трудно и по мнению учёных, прибавка урожая от химической защиты растений составляет от 20 до 60%. Например, прибавка урожая в Европе только от химической защиты растений составляет от 40 до 60 % [2]. Поэтому, отказ от применения химикатов может привести к огромным потерям продуктов питания.

В настоящее время испытаны свойства более чем 35 тысяч соединений ядохимикатов, при выпуске их во всем мире около 5 тысяч наименований. В России этот список значительно короче, и включает около 200 препаратов [3]. К гербицидам широкого спектра действия относится глифосат, неорганические соединения на основе фосфорорганических веществ, который может мигрировать по сосудистой системе сорняков, уничтожая не только наземную, но и подземную корневую часть растений. Впервые гербицидные свойства глифосата были выявлены в США Джоном Францем работником компании Monsanto в 1970 году удостоенный Национальной медали 1987 году. Истечение срока действия в 2000 году патента Monsanto на молекулу глифосата это привело к появлению на рынке конкурентов, производящих аналоги продукта торговой марки Roundup.

В настоящее время на рынке существуют десятки марок глифосата под самыми различными названиями: «Тандерболта», «Гладиатор», «Глифос супер», «Тачдайн», «Чистопол», «Вулкан», «Смерш», «Раундап» и «Ураган». Высокой активностью также обладают и калиевые соли глифосата, например «Ураган Форте», продукт фирмы «Сингента», который содержит 44,7% глифосата калия и до 20% замещенных аминов и углеводов.

Глифосат - самый популярный и распространенный в мире агрохимический продукт. В мировом сельском хозяйстве, несмотря на то, что глифосат представляет класс гербицидов и является дженериком, он вносит самый большой вклад в защиту полезных культур. Многие сельскохозяйственные культуры с помощью генной инженерии делают устойчивыми к глифосату[4-8]. К одному из основных и широко применяемых гербицидов можно отнести глифосат, получаемый на основе фосфорорганических веществ, химическая формула которой  $C_3H_8NO_5P$  или фосфорорганическое соединение [N-(фосфонометил)- глицин]. Это хорошо водорастворимые гранулы или кристаллы белого цвета, не имеющие запаха. Они очень трудно растворяются в органических растворителях, но с органическими основаниями образуют соли, хорошо растворимые в воде. С химической точки зрения работы [9] глифосат является слабой органической кислотой.

С целью повышения растворимости в препаративных формах глифосат переводят в калиевую, этаноламинную, диметиламинную, аммонийную или изопропиламинную солевую консистенцию. В качестве действующего вещества, большинство гербицидных препаратов на основе глифосата, содержат соль изопропиламина [10].

За рубежом глифосат используется также при получении баковых смесей с алахлором, атразином и симазиним, динуроном, метрибузином и др.

Композиции, содержащие разнообразные гербициды, необходимы в сельском хозяйстве и в других областях для расширения спектра или диапазона видов уничтожаемых растений, с которыми ведётся борьба.

Ввиду потребности в композициях с вышеупомянутыми свойствами, комбинация триазолинового гербицида и глифосатной соли раскрыта, например, в патентах США [11-13], РСТ патентных публикациях [14-16]. Авторы этих работ предполагают, что комбинация триазолинового гербицида и глифосатной соли обладают гербицидным эффектом против очень широкого спектра сорных растений.

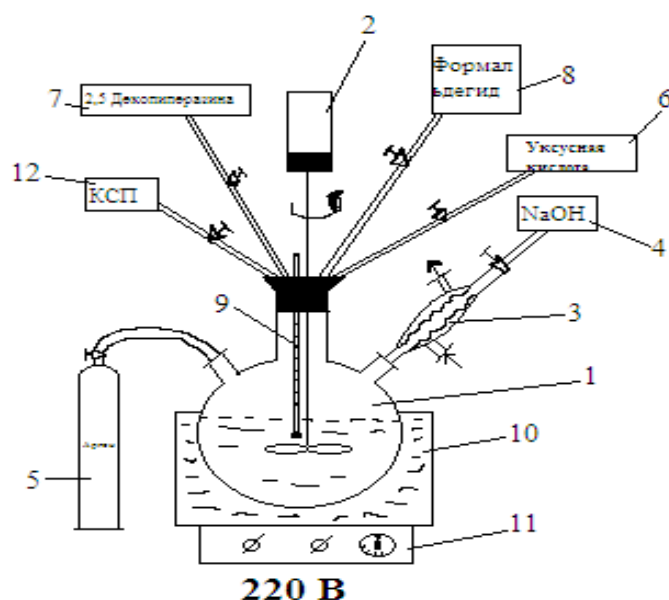
Обычно глифосат в виде соли обладает достаточно высокой растворимостью в воде для получения высококонцентрированного гербицидного препарата. Так например, в патенте США [17] приведены изопропиламинная соль (ИРА) и моноэтаноламинная (МЕА) соль глифосата. В патентах США [18,19] приведены различные препараты, которые включают калиевую (К) соль глифосата. Высококонцентрированный препарат предпочтителен по различным экономическим и экологическим причинам. Например, он является высококонцентрированным препаратом для снижения затрат на перевозку и подготовку, снижения количества упаковочного материала, который необходимо утилизировать.

Известно, что глифосат используется и как десикант. При этом в качестве положительного эффекта указывается уменьшение засоренности полей многолетними сорняками, а иногда и однолетними.

Однако, во всех работах не представлено сведений исследователей по получению глифосата с использованием отходов производств. Поэтому, целью исследований явилось совершенствование технологии получения глифосата за счет введения в технологический процесс ретурна аммофоса - издержек производства минеральных удобрений.

### Экспериментальная часть

Для проведения качественных и количественных анализов жидкофазных и твердофазных проб, которые отбирают на разных поэтапных стадиях экспериментальных исследований, содержанием определённых элементов и соединений, были применены общепринятые стандартные методы и современные приборы и оборудование физико-химических исследований.



1 – 4-х горлая колба; 2 – мешалка; 3- обратный холодильник; 4 – ванна с щелочью; 5 – баллон с аргоном; 6,7,8 – ёмкости под растворы дикентопиперазина, формальдегида и уксусной кислоты; 9 – термомпара; 10 – водяная баня; 11 – электроплитка; 12 – КСП

Рисунок 1 - Установка по получению глифосата

**Методика проведения экспериментов.** Проведение экспериментальных исследований по получению глифосата осуществляют, в установке приведенной на рисунке 1, где в водяной бане установлена 4-х горлая колба ёмкостью 500мл, снабжённая устройством для перемешивания растворенных веществ в обратном холодильнике, подсоединённом к каустической ванне через систему шланговых трубопроводов. В колбу вносят определённые количества 2,5 дикетопиперазина, п-формальдегида и уксусной кислоты, при постоянной работе перемешивающего устройства и пропуски воды через холодильник.

Затем включают нагревательное устройство, для подогрева суспензии, доводят температуру суспензию до кипения и начиная с момента кипения реакционной смеси, при постоянном перемешивании ведут процесс нагревания еще в течение 45 мин. Цвет суспензии из белого приобретает жёлтый оттенок. После отключения электронагревательного прибора колбу с раствором реакционной смеси охлаждают до комнатной температуры, при постоянном перемешивании, и добавляют определенное количество треххлористого фосфора. Следует отметить, что впервые 5 минут при введении треххлористого водорода протекает реакция с выделением хлористого водорода.

После израсходования всего количества вводимого  $PCl_3$  реакционную смесь повторно нагревают при постоянном перемешивании в течение 120 мин. В ходе нагревания отмечается повторное выделение хлористого водорода. В течение всего времени проведения реакции цвет раствора изменяется с образованием светло-оранжевой суспензии.

Полученную суспензию охлаждают и разбавляют дистиллированной водой, с целью разрушения появления образования бис-хлористометилового эфира, а затем повторно нагревают, при постоянном перемешивании в течение 15 часов. Полученный продукт сушат и получают светло-желтой осадок, которой разбавляют в 350 мл дистиллированной водой. Полученный раствор перемешивают с помощью магнитной мешалки и к полученной реакционной смеси добавляют гидроксид натрия, предварительно растворенный в 220 мл воды. Образовавшийся раствор желтого цвета нагревают в течение 1200 мин, а затем для получения смеси с  $pH=1$  подкисляют концентрированной соляной кислотой.

С целью интенсификации процесса получения глифосата и снижения количества товарных продуктов реакции проведены исследования по частичной замене аммиака и фосфора, в виде фосфористой кислоты из аммофоса, термографический анализ которого приведен на рисунке 2.

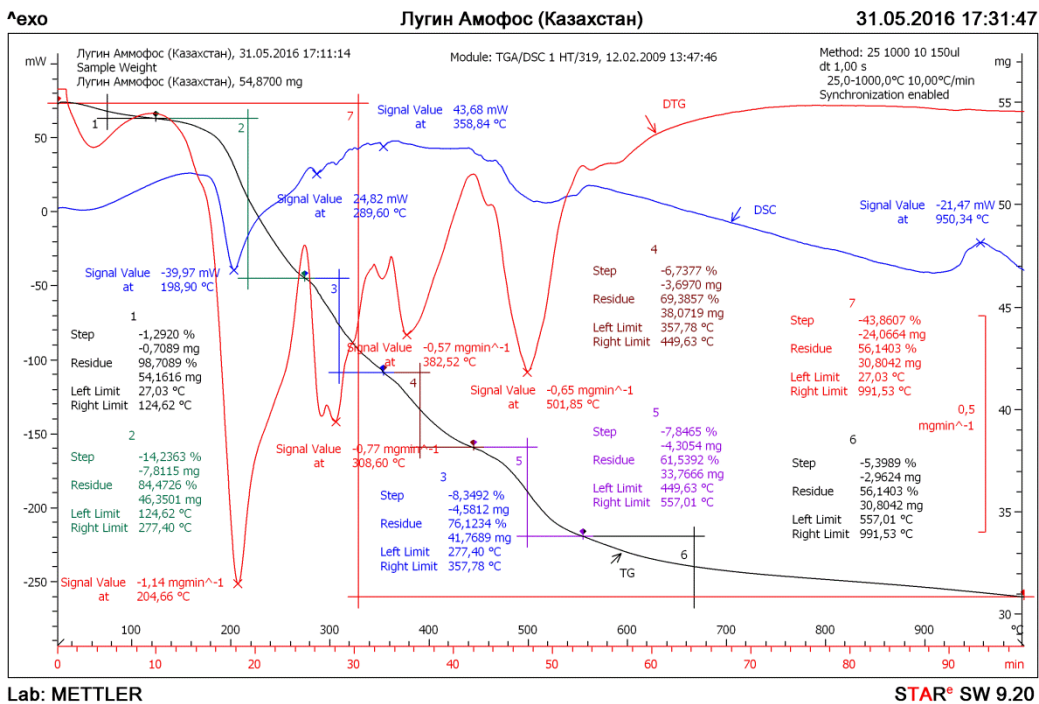


Рисунок 2 – Термограмма ретура аммофоса

### Обсуждение результатов

На основе экспериментальных исследований и полученных результатов следует отметить, что процесс получения три алкилсульфатной соли N-фосфонометилглицина характеризуется следующими основными стадиями:

- 1 стадия – получение промежуточного продукт бис-фосфометил 2,5-дикетопиперазина при использовании низко молекулярной карбоновой кислоты на основе уксусной, пропионовой и бутановой кислот;

- 2 стадия – выделение промежуточных соединений бис-фосфометил 2,5-дикетопиперазина в процессе нагревания;

- 3 стадия – взаимодействие бис-фосфометил 2,5-дикетопиперазинового соединения с гидролизом дистиллированной водой и разбавлением в ней натриевой щелочи;

- 4 стадия – подкисление полученной соли соляной кислотой для образования конечного продукта N-фосфометилглицина. Соотношение 2,5-дикетопиперазина:n-формальдегида : треххлористого фосфора в ходе исследования составляло 1:1,5:1,5.

Для улучшения экологических и технико-экономических показателей производства аммофоса и глифосата проведены исследования по интенсификации технологии за счет использования ретура аммофоса.

ИК-спектроскопический анализ аммофоса полученного из фосфоритов месторождения Жанатас и приведенного на рисунке 3 показывает, что в его состав входит преимущественно дигидрофосфат аммония, т.к. в ИК-спектре аммофоса все наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют полосам поглощения дигидрофосфата аммония.

Согласно данным ТГА и ДСК термограмм, установлено что термическое разложение аммофоса протекает в 6 стадий:

1-ая стадия - в интервале температур 27-125°С с потерей 1,29% массы; 2-ая - в интервале температур 125-277 °С, где максимальная скорость потери массы 14,24 % составляет - при температуре 205 °С; 3-я стадия - в интервале 277-358°С; при максимуме скорости разложения на этой стадии 8,35 % при температуре 309 °С; 4-ая стадия - 358-450°С; при которой максимум скорости разложения 6,74% составляет при 382°С; 5-ая стадия - 450-557 °С; при которой максимум скорости разложения 7,85 % составляет при 502°С; 6-ая стадия при 557-991°С; при потере массы 5,4%.

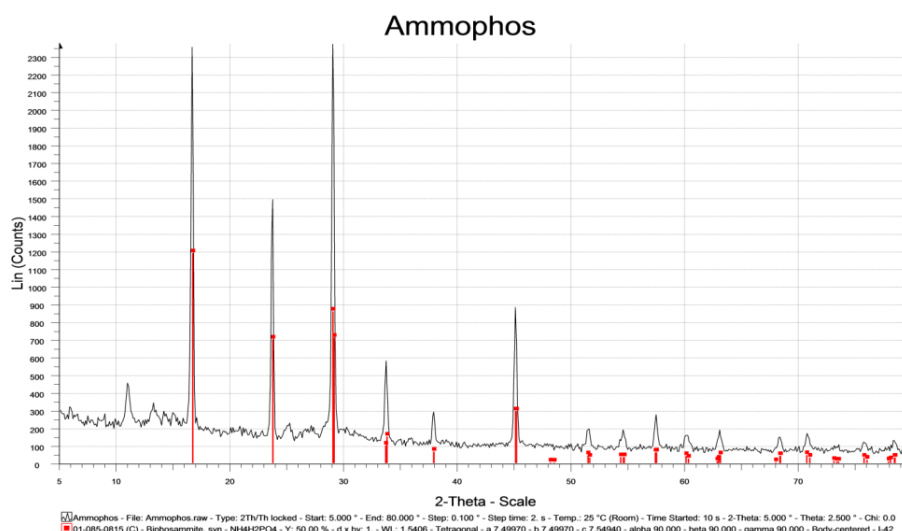


Рисунок 3 - Рентгенофазовый анализ ретура аммофоса

На первой стадии происходит удаление адсорбированной воды. В интервале температур, соответствующих второй стадии (125-277°С), наблюдается большая потеря массы, которая интенсивно протекает до и после плавления дигидрофосфата аммония (t.пл.=199°С, согласно

минимуму на кривой ДСК). В этом температурном интервале начинается процесс деаммонизации и дегидратации дигидрофосфата аммония, который сопровождается полимеризацией дигидроортофосфат-ионов с образованием дифосфат-, трифосфат- и тетрафосфат анионов.

На 3 и 4 стадиях термического разложения аммофоса продолжается процесс поликонденсации, более глубоко протекающий в интервале температур 300-440 °С, в результате чего образуются фосфатные анионы со средней длиной цепи более 7. При температуре выше 450°С (пятая стадия) начинается разложение продуктов поликонденсации, которая сопровождается большей потерей массы, чем на предыдущей стадии. При этом на кривой ДСК наблюдается небольшой эндотермический эффект. Полная потеря массы при прокаливании аммофоса до 1000°С составляет 43,86%, что вышерассчитанной (39,05%) для смеси дигидрофосфата (90масс.%) и гидрофосфата (10масс.%), характеризующей приближенный состав аммофоса. Это может быть связано с возгонкой оксида фосфора, продукта полного разложения фосфатов аммония, при температуре выше 600°С и выделением значительного количества аммиака.

Анализ химического состава показывает, что содержание фосфора в исследуемом продукте составляет от 35 до 42%, в качестве примесей в нём присутствуют железо, магний, кальций, алюминий, калий, натрий, марганец и кремний.

### Выводы

Таким образом, на основе экспериментальных исследований и полученных результатов ТГА и ДСК термограмм (рис2) следует отметить, что процесс термического разложения аммофоса протекает в 6 стадий. ИК-спектроскопический анализ аммофоса полученного из фосфоритов месторождения Жанатас показывает, что в его состав входит преимущественно дигидрофосфат аммония, т.к. в ИК-спектре аммофоса все наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют полосам поглощения дигидрофосфата аммония. В интервале температур, соответствующих второй стадии (125-277°С) начинается процесс деаммонизации и дегидратации дигидрофосфата аммония, который сопровождается полимеризацией дигидроортофосфат-ионов с образованием дифосфат-, трифосфат- и тетрафосфат анионов. На 3 и 4 стадиях образуются фосфатные анионы со средней длиной цепи более 7. При температуре выше 450°С (пятая стадия) начинается разложение продуктов поликонденсации, которая сопровождается большей потерей массы. Полная потеря массы при прокаливании аммофоса до 1000°С составляет 43,86%, что вышерассчитанной (39,05%) для смеси дигидрофосфата (90масс.%) и гидрофосфата (10масс.%), характеризующей приближенный состав аммофоса. Анализ химического состава показывает, что содержание фосфора в исследуемом продукте составляет от 35 до 42%, в качестве примесей в нём присутствуют железо, магний, кальций, алюминий, калий, натрий, марганец и кремний.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауэзова Б-16-02-03 «Исследования по созданию альтернативно-инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов фосфорной подотрасли химической промышленности» на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» (г.Шымкент, Казахстан)

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pat. US6369001 B1. Microemulsioncoformulation of a graminicide and a water-soluble herbicide / G.A. Jimoh; publ. 09.04.2002.
- [2] Пат. SU 963446. Способ борьбы с нежелательной растительностью / Д.Э. Франц; опубл. 30.09.1982, Бюл.№36.
- [3] Пат. RU 2190329 С2. Гербицидные композиции, способ уничтожения или подавления сорняков или нежелательных растений / Р.Д.Бринкер, Д.Д. Сандбринк, О.С. Вайдман, Д.Р. Райт; опубл. 10.10.2002.
- [4] Пат. RU 2192131 С1. Гербицидная композиция / Усков А.М., Нестерова Л.М., Кочанова И.А.; опубл. 10.11.2002.
- [5] Пат. RU 2291619. Водные композиции гербицидного концентрата, способ снижения содержания поверхностно-активного компонента в водной композиции гербицидного концентрата, способ подавления роста ипомеи, твердая композиция гербицидного концентрата / К.К. Ксу,Р.Дж. Бринкер, В. Абрахам, Т.Л. Рейнолдс, Дж.А. Грэхэм; опубл. 23.03.2000.



- [6] Е.В. Кулик, Е.А. Николайчик, Ю.В. Селезнева, С.В. Суханицкий, А.Н. Евтушенков. Создание устойчивых к глифосату растений ярового рапса с использованием бактериальных генов *aroA* и *thiO* // Труды БГУ, Молекулярная биология. – 2015. – Т.10. – Ч.1. – С.168-171.
- [7] К.Э. Бьенвенидо. Получение трансгенных растений картофеля (*solanumtuberosum* L.), устойчивых к гербициду глифосат путем введения мутантного гена *E. coli*: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. биол. Наук (03.00.23) / К. Э. Бьенвенидо; Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. – Москва, 1998. – 23 с.
- [8] Пат. RU 2174753 C2. Гербицидная композиция и способ контроля роста растений, Петрейсек П.Д., Силвермэн Ф. П., Уорриор П., Хеймэн Д.Ф., Цзюй Ч.; опубл. 20.10.2001.
- [9] International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 159: Glyphosate [Электронный ресурс]. – 1994. – URL: <http://www.who.int/ipcs/en/> (дата обращения 10.11.2017).
- [10] Жантасов К.Т., Шалатаев С.Ш., Жантасов М.К., Калымбетов Г.Е. Исследования основ получения глифосата и его влияния на окружающую среду // Современные тенденции развития науки и технологий: сб. трудов по материалам IV Международной научно-практической конференции, Белград, Российская Федерация, 2015. – С.55-61
- [11] Pat. US5935905 A. Herbicidal composition, N. Mito; publ. 10.08.1999.
- [12] Pat. US5125958 A. Herbicidal triazolinones. K.M. Poss; publ. 30.06.1992.
- [13] Pat. US 6127318 A. Herbicidal composition, T. Sato, M. Kuchikata, Y. Yong-Man, K. S. Cearnal, J. L. Killmer; publ. 03.10.2000
- [14] Pat. US 6774087 B1. Liquid herbicide composition, K. Nakayama, C. Kamihara; publ. 10.08.2004
- [15] Pat. WO2002063955 A3. Coformulation of carfentrazone-ethyl and glyphosate, G.A. Jimoh; publ. 20.03.2003.
- [16] Pat. WO2001070024 A2. Process to prepare aqueous formulations of pesticides, T.M. Martin, M. Lavin; publ. 27.09.2001.
- [17] Pat. US6277788 B1. Highly concentrated glyphosate herbicidal compositions, D.R. Wright; publ. 21.08.2001.
- [18] Pat. US6365551 B1. Highly concentrated glyphosate herbicidal compositions, Daniel R. Wright, James C. Forbes, Paul D. Berger, Antonio M. Jimenez; publ. 02.04.2002
- [19] Pat. CA2709123 C. Herbicidal formulations for triethanolamine salts of glyphosate, K. Yeritsyan; publ. 31.05.2016

#### REFERENCES

- [1] Pat. US6369001 B1. Microemulsion coformulation of a gramincide and a water-soluble herbicide/G.A. Jimoh; publ. 09.04.2002.
- [2] Stalemate. SU 963446. Way of fight against undesirable vegetation / E. Franz; опубл. 30.09.1982, Bulletin No. 36.
- [3] Stalemate. RU 2190329 C2. Herbicidal compositions, way of destruction or suppression of weeds or undesirable plants / R.D. Brinker, D.D. Sandbrink, O.S. Vaydman, D.R. Wright; опубл. 10.10.2002.
- [4] Stalemate. RU 2192131 C1. Herbicidal composition / Uskov of A.M., Nesterov L.M., Kochanov I.A.; опубл. 10.11.2002.
- [5] Stalemate. RU 2291619. Water compositions of a herbicidal concentrate, a way of decrease in maintenance of a surface-active component in water composition of a herbicidal concentrate, a way of suppression of growth of an ipomea, firm composition of a herbicidal concentrate / K.K. Ksu, R. J. Brinker, V. Abraham, T.L. Reynolds, J.A. Graham; опубл. 23.03.2000.
- [6] E.V. Kulik, E.A. Nikolaychik, Yu.V. Seleznyova, C.B. Sukhanitsky, A.N. Yevtushenkov. Creation of plants of summer colza, steady against glyphosate, with use of bacterial genes of *aroA* and *thiO* // Works BGU, Molecular biology. – 2015. – Т.10. – P.1. – Page 168-171.
- [7] K.E. Byenvenido. Receiving transgene plants of potatoes (*solanumtuberosum* L.), steady against herbicide glyphosate by introduction of a mutant gene *E. coli*: autoref. yew. on Cand. Biol. Sci. (03.00.23) / K.E. Byenvenido; Moscow agricultural academy of K.A. Timiryazev. – Moscow, 1998. – 23 pages.
- [8] Stalemate. RU 2174753 C2. Herbicidal composition and way of control of growth of plants, Petreysek P.D., Silvermen F. P., Uorrior P., Heymen D. F., Ju Ch.; опубл. 20.10.2001.
- [9] International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 159: Glyphosate [Electron resource]. – 1994. – URL: [http://www.who.int/ipcs/en/\(dataobrashcheniye](http://www.who.int/ipcs/en/(dataobrashcheniye) 10.11.2017).
- [10] Zhantasovk. T., Shalatayevs. Highway, Zhantasovm. To., Kalymbetov G.E. Researches of bases of receiving glyphosate and its influence on the environment // Current trends of development of science and technologies: сб. works on materials IV International a scientific and practical conference, Belgrade, the Russian Federation, 2015. – Page 55-61
- [11] Pat. US5935905 A. Herbicidal composition, N. Mito; publ. 10.08.1999.
- [12] Pat. US5125958 A. Herbicidal triazolinones. K.M. Poss; publ. 30.06.1992.
- [13] Pat. US 6127318 A. Herbicidal composition, T. Sato, M. Kuchikata, Y. Yong-Man, K. S. Cearnal, J. L. Killmer; publ. 03.10.2000
- [14] Pat. US 6774087 B1. Liquid herbicide composition, K. Nakayama, C. Kamihara; publ. 10.08.2004

[15] Pat. WO2002063955 A3. Coformulation of carfentrazone-ethyl and glyphosate, G.A. Jimoh; publ.20.03.2003.

[16] Pat. WO2001070024 A2. Process to prepare aqueous formulations of pesticides, T.M. Martin, M.Lavin; publ. 27.09.2001.

[17] Pat. US6277788 B1. Highly concentrated glyphosate herbicidal compositions, D.R. Wright; publ. 21.08.2001.

[18] Pat. US6365551 B1. Highly concentrated glyphosate herbicidal compositions, Daniel R. Wright, James C. Forbes, Paul D. Berger, Antonio M. Jimenez; publ. 02.04.2002

[19] Pat. CA2709123 C. Herbicidal formulations for triethanolamine salts of glyphosate, K. Yeritsyan; publ. 31.05.2016

**О.Б. Дормешкин<sup>1</sup>, С.Ш. Шалатаев<sup>2</sup>, Қ.Т. Жантасов<sup>2</sup>,  
Ш.Қ. Шапалов<sup>2</sup>, Д.М.Жантасова<sup>2</sup>, Ж.М.Алтыбаев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Белоруссия мемлекеттік технологиялық университеті», Беларусь Республикасы, Минск қ.

<sup>2</sup>М.Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университет, Шымкент

### **ГЛИФОСАТ АЛУ ӨНДІРІСІНІҢ ХАЛ-ЖАҒДАЙЫМЕН ШИКІЗАТ РЕСУРСТАРЫ**

**Тұжырым:** Қазақстан Республикасының агроөнеркәсіп кешенін мемлекеттік бағдарламасына сәйкес 2017-2021 жылдарына гербицидтерді өндірісі мынадай атаулармен кеңейту жоспарланып отыр: "Тандерболта", "Гладиатор", "супер Глифос", "Тачдайн", "Чистопол", "Жанартау", "Смерш", "Раундап" және "Дауыл". Жоғары белсенділікке сондай ақ глифосаттың калилі тұздары да ие, мысалы құрамында 44,7% калий глифосаты және 20% аминдер мен көмірсутек бар «Сингента» фирмасының «Ураган Форте» өнімі бар екені айтылған. Әлемде ең көп таралған агрохимиялық өнім бола тұра глифосат гербицидтер классына кіреді және дженерикболып табылады, ол пайдалы дақылдарды қорғауда ең үлкен үлес қосады. Көптеген ауылшаруашылық дақылдарды гендік инженерия көмегімен глифосатқа төзімді етеді. Мақалада глифосатты алуға арналған қайтарымды тоңазытқышы және термостаты бар араластырғышпен жабдықталған төрт түтікшелі колбадан тұратын қондырғының сұлбасы келтірілген. Шикізат қоспасына үшхлорлы фосфордың қажетті есептелген мөлшерін қосу арқылы мұқият араластырылады. Реагенттердің қажетті мөлшерін қосқан соң араластыру уақыты 100-120 минут аралығында сақталады. Түпкі нәтиже алынған суспензияның өзгерту бойынша бақыланады. Талдаудың физика химиялық әдістерімен соңғы өнімнің минералогиялық және элементті құрамы анықталды. Талдаулардың нәтижелері негізінде негізгі компонент болып синтезденетін өнім – фосфор (42% дейін), ал қоспалы минерал құраушы компонент болып темір, алюминий, калий, натрий табылатыны анықталды.

**Тірек сөздер:** глифосат, гербицидтер, улы химикаттар, пестицидтер, термиялық ыдырау, ыдырау жылдамдығы максимум.

---



---

**МАЗМҰНЫ**

|  |     |
|--|-----|
| <i>Кайралиева Т., Айдарова С.Б., Миллер Р.</i> Тамшылар мен көпіршіктер сұлбасын талдау арқылы беттік керілуді өлшеу әдісімен беттік-активті заттардың адсорбциялық параметрлерін анықтау .....  | 5   |
| <i>Ахметқалиева М.Ш., Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Жұмақанова А.С., Сендивелан С.</i> «Полковничий» аралындағы ашықкашганды топырақ құрамынан мырыш және қорғасын мөлшерін зерттеу.....  | 11  |
| <i>Жәкірова Н.Қ., Сасықова Л.Р., Әубәкіров Е.А., Қадірбеков Қ.А., Жұмақанова А.С., Сендивелан С.</i> Гетерополиқышкылдар негізіндегі крекинг катализаторы.....   | 16  |
| <i>Абилова Ж.А., Байсеитова А.М., Жеңіс Ж. Bergeia Crassifolia</i> химиялық құрамын зерттеу.....   | 24  |
| <i>Бишимбаева Г.Қ., Трофимов Б.А., Прозорова Г.Ф., Жұмабаева Д.С., Малькина А.Г., Коржова С.А., Налибаева А.М., Қыдырбаева Ұ.О.</i> Мұнайды күкіртсіздендіруде алынған ілеспелі күкірт негізінде күкірт-полимерлі композиттердің синтезінің өзіндік технологиясы ..... | 31  |
| <i>Бишимбаева Г.Қ., Прозорова Г.Ф., Налибаева А.М., Сәкибаева С.А., Турбекова Г.З., Коржова С.А., Қыдырбаева Ұ.О.</i> Мұнай-газ өңдеуінің ілеспелі күкірт негізінде алынған полимерлі күкірттің резецке өндірісінде қолдану мүмкіндіктері.....                         | 39  |
| <i>Дарменбаева А.С., Жармағамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Эль-сайд Негим.</i> Полиакриламидпен тұрақтанған отырғызылған Pd-Ag катализаторын синтездеу және каталитикалық қасиеттері .....  | 46  |
| <i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Ауезханова А., Жумаканова А.С., Носенко Ю.Г., Тлеулесов А.К., Ларичкин В.В.</i> Феррокорытпа өндірісінің қалдықтардан құрастырылған композиттік катализаторларды циклогексан тотығуы процесі негізінде зерттеу.....                    | 55  |
| <i>Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Седельникова Г.В., Суркова Т.Ю., Камалов Э.М., Ерденова М.Б., Магомедов Д.Р.</i> Алтын өндіру фабрикаларының флотация қалдықтарынан алтынды бөліп алу .....   | 62  |
| <i>Шамбилова Г. Қ., Абдықадыров Б. К., Ажғалиев М. Н., Аманов Н.К.</i> Полимер- N-метилморфолин-N-оксид жүйесінің фазалық тепе-теңдігі мен морфологиялық ерекшеліктері.....  | 70  |
| <i>Жармағамбетова А.К., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н., Джардималиева Г.И.</i> Жұмсақ жағдайда циклогексан мен Н-октанды кетондар мен спирттерге дейін тотықтыру .....   | 75  |
| <i>Василина Г.К., Мойса Р.М., Абильдин Т.С., Есемалиева А.С., Қуанышова С.Д.</i> Табиғи цеолиттердің құрылымының олардың қышқылдық қасиеттеріне әсері.....   | 81  |
| <i>Жұмаділлаева С.А., Баешов Ә.Б., Алтынбекова М.О., Абжалов Б.С., Зайков Ю.П.</i> Қымыздық қышқылының гидразинолиз реакциясын сульфохышқылды катионит қатысында зерттеу.....  | 87  |
| <i>Дюсебаева М.А., Жаймухамбетова Л.Н., Жеңіс Ж., Айша Х.</i> 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиолдың синтезі және түрлендірулері .....   | 92  |
| <i>Дормешкин О.Б., Кенжибаева Г.С., Шалатаев С.Ш., Жантасов Қ.Т., Шапалов Ш.Қ., Жантасова Д.М.</i> Глифосатты алу мақсатымен фосфорды шығарып алу үшін фосфор шламын гидравликалық жіктелім үрдісін зерттеу .....  | 97  |
| <i>Силачёв И.Ю.</i> ССР-Қ реакторын пайдалана отырып, компараторлық қнат арқылы фосфат шикізатында және оны қайта өңдеу өнімдерінде сирекжерлік металдар мөлшерін анықтау.....   | 103 |
| <i>Дормешкин О.Б., Шалатаев С.Ш., Жантасов Қ.Т., Шапалов Ш.Қ., Жантасова Д.М., Алтыбаев Ж.М.</i> Глифосат алу өндірісінің хал-жағдайымен шикізат ресурстары.....   | 115 |

СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| <i>Кайралиева Т., Айдарова С., Миллер Р.</i> Адсорбционные параметры ПАВ (поверхностно-активного вещества), установленные измерением данных поверхностного натяжения методом анализа профиля капель и пузырьков.....                               | 5   |
| <i>Ахметкалиева М.Ш., Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Жумаканова А.С., Сендивелан С.</i> Исследование содержания цинка и свинца в светло-каштановых почвах на территории острова «Полковничий» (Казахстан).....                                     | 11  |
| <i>Жакирова Н.К., Сасыкова Л.Р., Аубакиров Е.А., Кадирбеков К.А., Жумаканова А.С., Сендивелан С.</i> Катализаторы крекинга на основе гетерополикислот .....  | 16  |
| <i>Абилова Ж.А., Байсеитова А.М., Женис Ж.</i> Исследование химического состава <i>Bergenia Crassifolia</i> .....  | 24  |
| <i>Бишимбаева Г.К., Трофимов Б.А., Прозорова Г.Ф., Жумабаева Д.С., Малькина А.Г., Коржова С.А., Налибаева А.М., Кыдырбаева У.О.</i> Оригинальная технология синтеза серополимерных композитов на основе попутной серы обессеривания нефти.....     | 31  |
| <i>Бишимбаева Г.К., Прозорова Г.Ф., Налибаева А.М., Сакибаева С.А., Туребекова Г.З., Коржова С.А., Кыдырбаева У.О.</i> Возможности использования модифицированной полимерной серы на основе попутной нефтегазовой серы в производстве каучука..... | 39  |
| <i>Дарменбаева А.С., Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Негим Эль-сайд.</i> Синтез и каталитические свойства нанесенных Pd-Ag катализаторов, стабилизированных полиакриламидом.....  | 46  |
| <i>Шоманова Ж.К., Сафаров Р.З., Ауезханова А., Жумаканова А.С., Носенко Ю.Г., Тлеулесов А.К., Ларичкин В.В.</i> Изучение композитных катализаторов содержащих шлам ферросплавного производства в процессе окисления циклогексана.....              | 55  |
| <i>Кенжалиев Б.К., Койжанова А.К., Седельникова Г.В., Суркова Т.Ю., Камалов Э.М., Ерденова М.Б., Магомедов Д.Р.</i> Доизвлечение золота из отвальных хвостов флотации золотоизвлекательных фабрик.....   | 62  |
| <i>Шамбилова Г.К., Абдыкадыров Б.К., Ажгалиев М.Н., Аманов Н.К.</i> Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер - N-метилморфолин-N-оксид .....  | 70  |
| <i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Ахметова С.Н., Джардималиева Г.И.</i> Окисление циклогексана и N-октана до кетонов и спиртов в мягких условиях.....   | 75  |
| <i>Василина Г.К., Мойса Р.М., Абильдин Т.С., Есемалиева А.С., Куаньшова С.Д.</i> Влияние структуры природных цеолитов на их кислотные характеристики.....  | 81  |
| <i>Джумадуллаева С.А., Баешов А.Б., Алтынбекова М.О., Абжалов Б.С., Зайков Ю.П.</i> Исследование реакции гидразинолиза щавелевой кислоты в присутствии сульфокислотного катионита .....  | 87  |
| <i>Дюсебаева М.А., Жаймухамбетова Л.Н., Женис Ж., Айша Х.</i> Синтез и превращение 5-(2,4-дихлорфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола .....  | 92  |
| <i>Дормешкин О.Б., Кенжибаева Г.С., Шалатаев С.Ш., Жантасов К.Т., Шапалов Ш.К., Жантасова Д.М.</i> Исследование процесса гидравлической классификации фосфорного шлама с целью извлечения фосфора для производства глифосата .....                 | 97  |
| <i>Силачѳв И. Ю.</i> Определение содержания редкоземельных металлов в фосфатном сырье и продуктах его переработки компараторным ИНАА с использованием реактора ВВР-К .....   | 103 |
| <i>Дормешкин О.Б., Шалатаев С.Ш., Жантасов К.Т., Шапалов Ш.К., Жантасова Д.М., Алтыбаев Ж.М.</i> Состояние производства и сырьевые ресурсы для получения глифосата.....  | 115 |

## CONTENTS

|   |     |
|---|-----|
| <i>Kairaliyeva T., Aidarova S., Miller R.</i> Surfactant adsorption parameters determined from surface tension data as measured by drop and bubble profile analysis tensiometry.....  | 5   |
| <i>Akhmetkaliyeva M.Sh., Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Zhumakanova A.S., Sendilvelan S.</i> Research of the content of zinc and lead in the light-chestnut soils on the territory of islands "Polkovnichii" (Kazakhstan).....   | 11  |
| <i>Zhakirova N.K., Sassykova L.R., Aubakirov Y.A., Kadirbekov K.A., Zhumakanova A.S., Sendilvelan S.</i> Catalysts of cracking on the basis of heteropolyacids.....   | 16  |
| <i>Abilova Zh.A., Baiseitova A.M., Jenis J.</i> Investigation of chemical constituents OF <i>Bergenia Crassifolia</i> .....   | 24  |
| <i>Bishimbayeva G.K., Trofimov B.A., Prozorova G.F., Zhumabayeva D.S., Malkina A.G., Korzhova S.A., Nalibayeva A.M., Kydyrbayeva U.O.</i> Original technology of synthesis polymer sulfur composites on the base of by-product sulfur of the petroleum desulfurization..... | 31  |
| <i>Bishimbayeva G.K., Prozorova G.F., Nalibayeva A.M., Sakibaeva S.A., Turebekova G.Z., Korzhova S.A., Kydyrbayeva U.O.</i> Potential of use the modified polymeric sulfur based on the by- product petroleum sulfur in the rubber production.....                          | 39  |
| <i>Darmenbayeva A.S., Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Jumekeyeva A.I., Negim El-Sayed.</i> Synthesis and catalytic properties of supported polyacrylamide-stabilized Pd-Ag catalysts.....  | 46  |
| <i>Shomanova Zh.K., Safarov R.Z., Auezhanova A., Zhumakanova A.S., Nosenko Yu.G., Tleulesov A.K., Larichkin V.V.</i> Study of composite catalysts containing sludge of ferroalloy production in the process of cyclohexane oxidation.....                                   | 55  |
| <i>Kenzhaliev B.K., Koizhanova A.K., Sedelnikova G.V., Surkova T.Yu., Kamalov E.M., Erdenova M.B., Magomedov D.R.</i> Extraction of gold from flotation tails of gold-processing plant.....   | 62  |
| <i>Shambilova G.K., Abdykadyrov B.K., Azhgaliev M.N., Amanov N.K.</i> Phase equilibrium and morphological features of polymer-N-methylmorpholine-N-oxide systems.....   | 70  |
| <i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Akhmetova S.N., Jardimalieva G.I.</i> Oxidation of cyclohexane and n-octane to ketones and alcohols under mild conditions.....  | 75  |
| <i>Vassilina G.K., Moisa R.M., Abildin T.S., Yessemaliyeva A.S., Kuanyshova S.D.</i> Effect of the structure of natural zeolites on their acidic characteristics.....   | 81  |
| <i>Dzhumadullayeva S.A., Bayeshov A.B., Altynbekova M.O., Abzhalov B.S., Zaykov Y.P.</i> Reaction of hydrazinolysis of oxalic acids at presence of sulfonic acid cation exchanger .....   | 87  |
| <i>Dyusebaeva M.A., Zhaimukhambetova L.N., Jenis J., Aisa H.</i> Synthesis and modification of 5-(2,4-dichlorophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol.....   | 92  |
| <i>Dormeshkin O.B., Kenzhibayeva G.S., Shalataev S.S., Zhantasov K.T., Shapalov Sh.K., Zhantasova D.M.</i> Investigation of the process of hydraulic classification of phosphorus slime to obtain the phosphorus for the production of glyphosates.....                     | 97  |
| <i>Silachyov I. Yu.</i> Phosphate raw material and its processing products analysis for rare earths by comparator INAA using reactor WWR-K.....   | 103 |
| <i>Dormeshkin O.B., Shalataev S.S., Zhantasov K.T., Shapalov Sh.K., Zhantasova D.M., Altybayev Zh.M.</i> State of production and raw material resources for glyphosate obtaining.....   | 115 |

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

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

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

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

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

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

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

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

Правила оформления статьи для публикации  
в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

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

**ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*  
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 03.12.2017.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

7,8 п.л. Тираж 300. Заказ 6.