

ISSN 1563-0331
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 2(82)

Алматы
"Қазақ университеті"
2016

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымжаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Наурызбаев Михаил Касымович
доктор технических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
nauryzbaev@bulletin.chemistry.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбектали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

Адильбекова Акбота Оразбаекевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Козиел Яцек
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Мун Григорий Алексеевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Мусабеков Куанышбек Битуович
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 2(82)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Аблаева К.Ә.

ИБ №10050

Подписано в печать 11.10.2016. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п. л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №4228. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2016

ИБ №10050

Басуға 11.10.2016 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №4228. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2016

Fe-нанотрубки: синтез, структурные и магнитные свойства

^{1,2}Козловский А.Л. *, ^{1,4,5}Здоровец М.В.,
³Канюков Е.Ю., ³Шумская Е.Е.,
²Кадыржанов К.К., ⁶Русаков В.С.

¹Институт ядерной физики Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан
²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, г. Астана, Казахстан
³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь
⁴Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Российская Федерация
⁵НИЯУ МИФИ, г. Москва, Российская Федерация
⁶МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация
*E-mail: artem88sddt@mail.ru

В работе представлены результаты исследования железных нанотрубок, полученных методом электрохимического осаждения в поры шаблонных матриц на основе полиэтилентерефталата. Изучены морфологические и структурные параметры синтезированных образцов нанотрубок с использованием растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионного анализа. Методами вибрационной магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии проведены исследования магнитных свойств нанотрубок. Определены их микро- и макро-магнитные параметры. Рентгеноструктурный анализ показал, что стенки нанотрубок обладают ОЦК структурой без выделенного направления при параметре кристаллической решетки $a=2.8627 \text{ \AA}$. Обнаружено, что из-за образования дефектов в процессе электрохимического осаждения на границе между кристаллитами происходит деформация кристаллической решетки, а также было установлено, что стенки нанотрубки состоят из отдельных кристаллитов, в один слой располагающихся друг над другом. На основании анализа результатов изучения зависимости намагниченности от магнитного поля установлено монотонное уменьшение основных магнитных характеристик массива Fe нанотрубок в интервале температур от 100 К до 300 К.

Ключевые слова: трековые мембраны; шаблонный синтез; электрохимическое осаждение; нанотрубки; магнитные свойства.

Fe nanotubes: synthesis, structural and magnetic properties

^{1,2}Kozlovskiy A.L. *, ^{1,4,5}Sdorovets M.V.,
³Kaniukov E. Yu., ³Shumskaya E.E.,
²Kadyrzhyanov K.K.

¹Institute of nuclear physics, Almaty, Kazakhstan
²L.N.Gumilyov Eurasian university, Aстана, Kazakhstan
³SSPA «Scientific and Practical Material Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Republic of Belarus
⁴Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation
⁵NRNU MEPhI, Moscow, Russian Federation
*E-mail: artem88sddt@mail.ru

The article presents results of investigations of hollow Fe nanotubes obtained by electrochemical deposition into the pores of polyethylene terephthalate membranes. Morphological and structural parameters of the synthesized samples of nanotubes were studied by methods of scanning electron microscopy, X-ray and energy dispersive analysis. The investigations of the magnetic properties of nanotubes were provided by Mossbauer and vibration magnetometer methods. Macro- and micromagnetic parameters of nanotubes were determined. X-ray analysis showed that walls of nanotubes have a BCC structure with non-preferred direction and the crystal lattice parameter $a = 2.8627 \text{ \AA}$. Due to defects formation in the process of electrochemical deposition, the deformation of crystal lattices occurs at crystallites interfaces. It was also found that walls of nanotubes were formed by separate crystallites settled layer by layer. Based on the analysis of the dependence of the magnetization on magnetic field, it was found that the basic magnetic characteristics of arrays of Fe nanotubes decreased monotonously in the temperature range from 100 to 300 K.

Keywords: track membranes; electrochemical deposition; nanotubes; templated synthesis; magnetic properties.

Fe-нанотүтікшелер: синтез, құрылымдық және магниттік қасиеттері

^{1,2}Козловский А.Л. *, ^{1,4,5}Здоровец М.В.,
³Канюков Е.Ю., ³Шумская Е.Е.,
²Кадыржанов К.К., ⁶Русаков В.С.

¹Қазақстан Республикасының Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан
²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
³Беларусь материалтану ҒПО ҰҒА, Минск, Беларусь Республикасы
⁴Тұңғыш Президент Борис Ельциннің атындағы Орал федералды университеті, Екатеринбург, Ресей
⁵ҰЗЯУ «МИФИ», Москва, Ресей
⁶М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу Мемлекеттік Университетінің Мәскеу, Ресей
*E-mail: artem88sddt@mail.ru

Бұл мақалада полиэтилентерефталат негізінде үлгісі матрица қуыстықтықтарына электрохимиялық тұндыру әдісімен өндірілген темір нанотүтікшелердің зерттеу нәтижелері ұсынылған. Растлық электрондық микроскопия, рентгенқұрылымдық және энергия-дисперсиялық талдау әдістерін пайдаланып нанотүтікшелердің синтезделген үлгілерінің морфологиялық және құрылымдық параметрлері зерттелді. Тербелмелі магнитометрии және Мессбауэр спектроскопия әдістерімен нанотүтікшелердің магниттік қасиеттері зерттелді. Олардың микро және макро-магниттік параметрлері анықталды. Рентгенқұрылымдық талдау арқылы нанотрубканың қабырғасы АОК құрылымдығымен белгілеген бағытының көрсетілген параметрін кристалдық шілтерін $a=2.8627 \text{ \AA}$ ие болған. Кемістігімен құралған электрохимиялық тұндыру жүрісінде кристаллит шегінде түрдің өзгеруі кристалдық шілтерін көрсетілген, және нанотрубканың қабырғасыны бөлек кристаллитер бір қабаттардан бірінің жоғарын бірі тұрады. Негізінде талдау жинағы магниттенгендік зерттеу тәуелділігінің магнитін өрісін бірқалыпты азайту негізгі магниттік сипаттамасын Fe ауқымды нанотрубканың аралық температура 100К басынан 300К аяғына дейін.

Түйін сөздер: тректік мембрана; үлгіні синтез; электрохимиялық тұндыру; нанотүтіктер; магниттік қасиеттері.



Fe-нанотрубки: синтез, структурные и магнитные свойства

^{1,2}Козловский А.Л.*, ^{1,4,5}Здоровец М.В., ³Канюков Е.Ю., ³Шумская Е.Е.,
²Кадыржанов К.К., ⁶Русаков В.С.

¹Институт ядерной физики Республики Казахстан, г. Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, г. Астана, Казахстан

³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Республика Беларусь

⁴Уральский федеральный университет им. Первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Российская Федерация

⁵НИЯУ МИФИ, г. Москва, Российская Федерация

⁶МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Российская Федерация

*Email: artem88sddt@mail.ru

1. Введение

В последние годы современные области науки и техники требуют новых материалов и наноразмерных устройств. Особый интерес представляют магнитные наноструктуры: наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки. На сегодняшний день разработано огромное множество способов получения магнитных наноструктур: ионно-трековая технология [1-3], литография [4,5], анодирование [6] и ряд других менее распространенных методик [7-9]. От способа получения наноструктур напрямую зависят их морфология, структура и состав, а также магнитные свойства. Возможность контроля физическими свойствами наноструктур путем варьирования формой, размерами и химическим составом [10,11] открывает широкие перспективы для их использования при биокатализе [12], биодетектировании [13], биосепарации [12], доставке лекарств [14], а также применения в качестве контрастных жидкостей [15,16].

Наиболее простым и перспективным способом получения магнитных наноструктур является метод шаблонного синтеза. Осаждение металлов в поры шаблонов происходит путем пропускания постоянного тока через раствор электролита, что позволяет получать наноструктуры с различной кристаллической структурой и морфологией. Большинство исследований процессов шаблонного синтеза металлических наноструктур были проведены для твердых подложек из оксидированного алюминия и кремния [17,18], что ограничило круг получаемых структур до нанопроволок. Необходимо отметить, что нанопроволоки так же были синтезированы,

однако представляли собой хрупкие тонкостенные структуры [19,20].

В данной работе представлена методика получения полых Fe нанотрубок методом шаблонного синтеза. В качестве шаблонов используются трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 12 мкм с диаметром пор 110 нм. Основной задачей работы является характеристика их морфологических и структурных свойств, а также исследование магнитных характеристик.

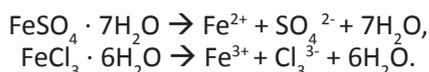
2. Эксперимент

При создании шаблонных матриц для синтеза нанотрубок использовались пленки ПЭТФ толщиной 12 мкм, которые облучались на ускорителе ДЦ-60 быстрыми тяжелыми ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Трансформация образовавшихся в результате облучения латентных треков в поры производилась посредством химического травления в растворе 2.2 М NaOH при температуре $85 \pm 1^\circ\text{C}$. Время травления составляло 70 с. Полученные трековые мембраны обрабатывались в растворах нейтрализации (1.0% водный раствор уксусной кислоты) и промывались в деионизированной воде. При таких условиях травления получались трековые мембраны с цилиндрическими порами диаметром $\sim 110 \text{ нм}$ (разница между диаметрами пор на лицевой и изнаночной поверхностях пленки составляла не более 5–7 нм).

Для создания проводящего слоя на поверхность матрицы методом магнетронного напыления в вакууме наносился слой золота толщиной 10 нм, который служил

рабочим электродом (катодом) при осаждении. При таких условиях напыления металл закрывал поры лишь частично, образуя металлическое кольцо на донной части поры, что задавало морфологию роста металла в порах и позволяло получать наноструктуры в форме нанотрубок.

Осаждение проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов 1,5В в течение 195 с при следующем составе электролита (г/л): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (234,5), $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,16), H_3BO_3 (45), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1). В процессе электрохимического осаждения растворенные соли железа распались по следующим реакциям:



В процессе электрохимического осаждения ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} устремляются к катоду по трекам шаблонной матрицы, формируя при этом нанотрубки. Контроль над процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром Agilent 34410А.

Исследование структурных особенностей и элементного состава нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой энергодисперсионного анализа (ЭДА) Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15кВ. Рентгенодифрактометрические исследования проводились на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu-анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $10\text{--}90^\circ 2\theta$ с шагом $0,02^\circ$. Съемка велась с накоплением при времени экспозиции в каждой точке не менее 3 с.

Изучение макромагнитных свойств проводилось с использованием вибрационной магнитометрии на универсальной измерительной системе «Liquid Helium Free High Field Measurement System (Cryogenic LTD)». Измерения выполнялись индукционным методом путем измерения наведенной электродвижущей силы индукции в сигнальных катушках колеблющимся с определенной частотой намагниченным образцом в интервале магнитных полей $B \pm 3$ Тл при

температурах в интервале $T=100\text{--}300$ К.

Мессбауэровские исследования проходили с использованием спектрометра MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовались методы восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра и модельной расшифровки спектра с учетом априорной информации об объекте исследования, реализованные в программе SpectrRelax.

3. Результаты и обсуждение

Заполнение пор в ПЭТФ шаблонах железом производилось методом электрохимического осаждения, которое дает возможность эффективного управления физическими и химическими свойствами синтезируемых наноструктур за счет высокой степени контроля процесса. Полученные в результате осаждения нанотрубки после удаления (вытравливания) полимерной матрицы приведены на рисунке 1.

Анализ РЭМ-снимков (рисунок 1а) показал, что длина нанотрубок равна толщине шаблона 12 мкм, а диаметры соответствуют диаметрам пор шаблонных матриц (110 нм). Изображение сколотой у основания единичной нанотрубки (рисунок 1б) наглядно демонстрирует, что полученные наноструктуры имеют форму полых трубок. Однако из-за недостаточного разрешения РЭМ и малого размера Fe нанотрубок анализ их внутренних диаметров d не представляется возможным.

Изучение диаметров пор и внутренних диаметров нанотрубок, находящихся в ПЭТФ шаблонах, проводилось манометрическим методом определения газопроницаемости, основанном на измерении изменения давления газа в замкнутой камере при давлении в интервале от 0,008 до 0,020 МПа с шагом 0,004 МПа. Величины внутренних диаметров вычислялись по формуле [21]:

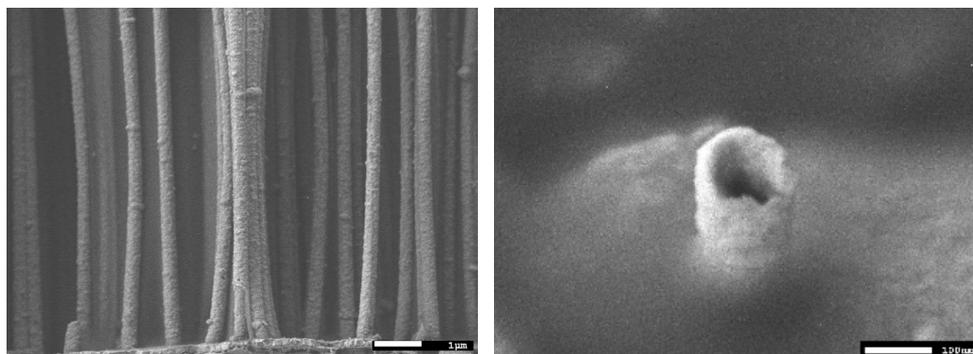


Рисунок 1 – РЭМ-изображения Fe-нанотрубок после удаления ПЭТФ. Массив нанотрубок (а); единичная нанотрубка сколотая у основания (б)

$$Q = \frac{nd^3}{6l} \sqrt{\frac{2\pi}{RTM}} \Delta p, \quad (1)$$

где d – диаметр поры шаблона или внутренний диаметр нанотрубки, Q – плотность молярного потока воздуха, l – толщина шаблона (длина нанотрубки), Δp – разность давлений, R – универсальная газовая постоянная, M – молярная масса воздуха, n – поверхностная плотность пор (флюенс облучения ПЭТФ пленок при получении шаблона), T – температура.

Полученное в результате расчетов методом газопрооницаемости среднее значение диаметра пор ПЭТФ шаблона составило 110 ± 3 нм, что находится в хорошем соответствии с данными, полученными в результате РЭМ исследований шаблонных матриц. Среднее значение внутреннего диаметра нанотрубок, определенное тем же методом, составило 69 ± 1 нм для всех исследуемых образцов. Знание d позволило оценить соответствующие толщины стенок нанотрубок – 21 ± 1 нм. Толщина стенок определялась как половина разницы между величинами внешних и внутренних диаметров. Химический состав нанотрубок исследовался с привлечением ЭДА (рисунок 2а).

Анализ ЭДА-спектров позволил установить, что полученные Fe нанотрубки на 100 % состоят из атомов железа без каких-либо оксидных примесей. Определение фазового состава нанотрубок проводилось методом рентгенодифрактометрического анализа. При этом на дифрактограмме исследуемого образца наблюдаются малоинтенсивные пики, характерные для дифракции на наноразмерных объектах (рисунок 2б). Анализ дифрактограмм позволил установить, что исследуемые образцы однофазны, обладают объемноцентрированной кубической структурой α -Fe (пространственная группа $Im\bar{3}m$) с индексами Миллера (110) и (211). Гало при $2\theta = 15..35^\circ$ и средний максимум $2\theta = 54^\circ$ соответствуют материалу шаблонной матрицы (ПЭТФ). В таблице 1 представлены величины параметра кристаллической решетки a и средние размеры кристаллитов τ , рассчитанные по уравнению Шерера (2).

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где $k = 0,9$ – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шерера), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина рефлекса на полувысоте (FWHM) и θ – угол дифракции (угол Брегга).

Анализ данных, приведенных в таблице 1, показывает, что параметр кристаллической решетки отличается от эталонного значения, что свидетельствует о деформации кристаллической решетки нанотрубок из-за дефектов, образующихся в процессе электроосаждения. Кроме того, анализ табличных данных указывает, что средние размеры кристаллитов сопоставимы с толщиной стенки нанотрубки, это свидетельствует о том, что стенка нанотрубки формируется из кристаллитов, с преобладающим текстурным направлением [110]. Соответственно, дефекты решетки будут скапливаться на границе между кристаллитами. Значения среднего размера кристаллитов и толщины стенки нанотрубки близки к величине магнитных доменов, таким образом можно сделать предположение о том, что синтезированные нанотрубки обладают магнитной текстурой.

Измерения зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля $M(H)$ для параллельной и перпендикулярной ориентации поля по отношению к оси нанотрубок проводились при температурах до 100 до 300 К. На рисунках 3а-3д приведены полученные петли гистерезиса для образцов нанотрубок. На вставках к рисункам представлены увеличенные фрагменты петель гистерезиса в полях до $\pm 0,5$ Тл, на основании которых были определены основные магнитные характеристики нанотрубок (H_c – коэрцитивность, M_r – остаточная намагниченность, M_s – намагниченность насыщения, M_r / M_s – коэффициент прямоугольности петли гистерезиса), которые приведены в таблице 2.

Значения основных магнитных характеристик нанотрубок монотонно увеличивается с понижением температуры, что связано с уменьшением теплового влияния на поведение магнитных доменов. Величины коэрцитивности и намагниченности для нанотрубок при параллельной и перпендику-

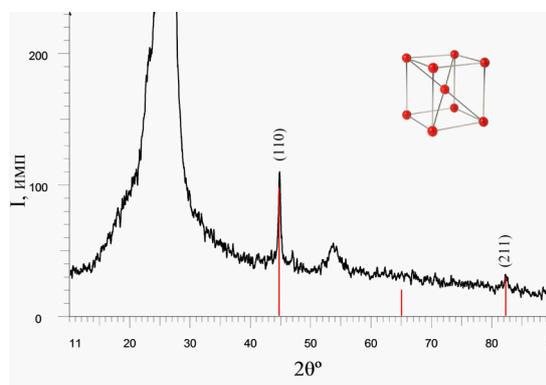
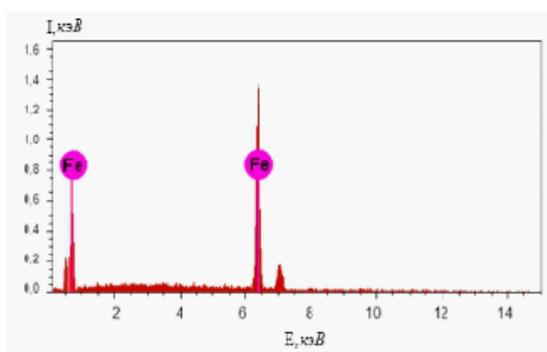


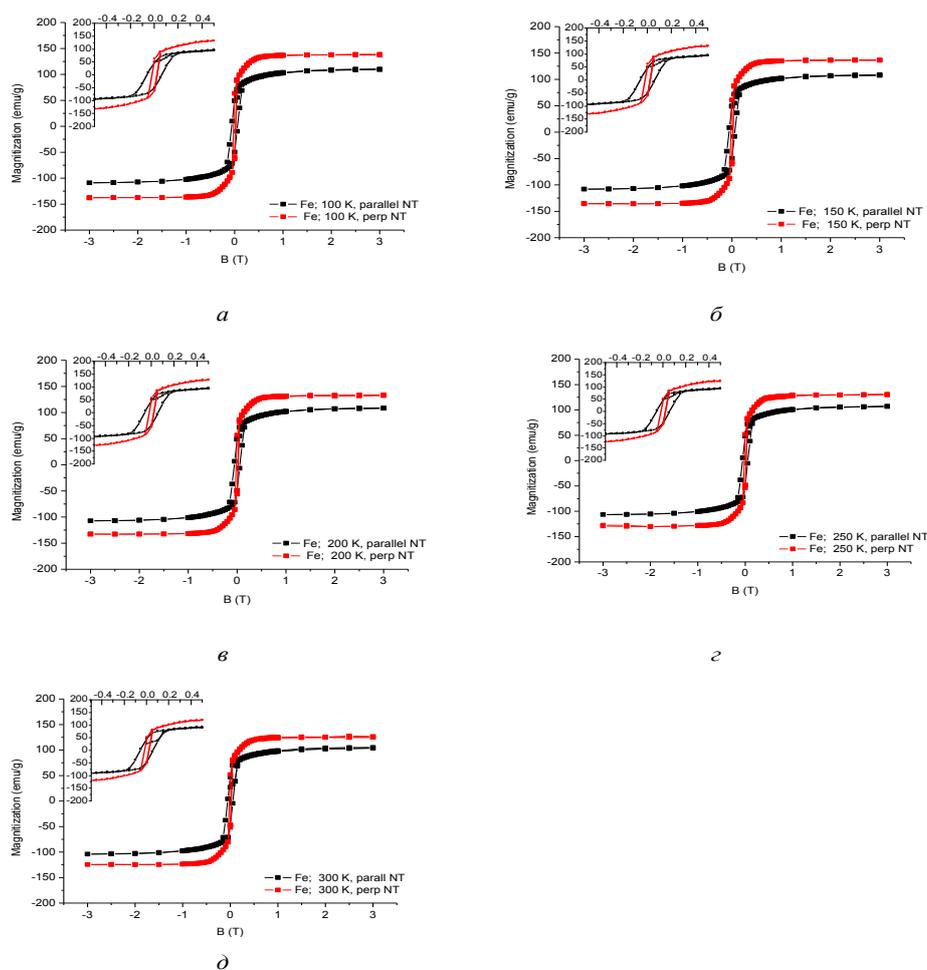
Рисунок 2 – Структурные особенности Fe-нанотрубок. Энергодисперсионный спектр (а); Рентгеновская дифрактограмма (б)

Таблица 1 – Рентгенодифрактометрические данные Fe-нанотрубок

Angle 2 θ °	d value, Å	Intensity, Counts	(hkl)	a, Å	FWHM, degrees	τ , нМ
44.820	2.02056	108	110	2.8627	0.370	21,86
82.280	1.17084	31.0	211		0.566	

Таблица 2 – Параметры петель гистерезиса для Fe-нанотрубок при двух различных геометриях прикладываемого магнитного поля при различных температурах

Температура	Параллельно НТ				Перпендикулярно НТ			
	H, oe	Mr, emu/g	Ms, emu/g	Mr/ Ms	H, oe	Mr, emu/g	Ms, emu/g	Mr/ Ms
100	610	49,5	109,0	0,454	210	63,0	137	0,46
150	590	49,6	108,0	0,454	205	61,0	136	0,448
200	575	49,0	108,0	0,454	210	56,5	133	0,424
250	565	48,8	107,0	0,454	191	53,0	130	0,407
300	575	47,0	103,5	0,454	180	52,0	125	0,416

Рисунок 3 – Графики зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля $M(H)$ нанотрубок в ПЭТФ шаблоне для параллельного (черная сплошная линия) и перпендикулярного (красная пунктирная линия) направления поля по отношению к ориентации нанотрубок при температурах: 100 К (а); 150 К (б); 200 К (в); 250 К (г); 300 К (д)

лярной ориентации поля относительно оси наноструктур значительно отличаются. Проявляющаяся анизотропия магнитных свойств также подтверждается мессбауэровскими исследованиями, представленными ниже (рисунок 4).

Необходимо отметить, что при сравнении магнитных характеристик при различных ориентациях магнитного поля наблюдается необычная картина: значения $H_{c||}$ значительно выше $H_{c\perp}$ при том, что $M_{s||}$ ниже $M_{s\perp}$. Такая неоднозначность в поведении магнитных характеристик может быть связана либо с наличием различных фаз в образце, либо большим разбросом в размерах кристаллитов, из которых состоит стенка нанотрубки. Учитывая, что при анализе атомарного и фазового состава методами энергодисперсионной спектроскопии и рентгенодифрактометрического анализа неоднородностей по составу обнаружено не было, можно предположить, что неоднозначность в поведении основных магнитных характеристик при приложении магнитного поля в различных направлениях относительно оси нанотрубки будет связано с наличием кристаллитов различного размера. Однако, для уточнения этой информации необходимо проведение дополнительных исследований.

Мессбауэровский спектр исследованных образцов железосодержащих нанотрубок был снят при комнатной температуре. В общем случае спектр представляет собой зеемановский секстет и два квадрупольных дублета. Полученный мессбауэровский спектр был обработан методом восстановления распределения сверхтонкого магнитного поля и методом модельной расшифровки.

Мессбауэровский спектр (рисунок 4а) для Fe нанотрубок и восстановленное распределение сверхтонкого магнитного поля (рисунок 4б) приведены на рисунке 4. Видно, что максимум восстановленного распределения сверхтонкого магнитного поля достигается при $H_n \approx 330$ кЭ. Средние значения сдвига δ мессбауэровской линии и квадрупольного смещения ϵ для зеемановского секстета близки к нулю. Следовательно, зеемановский секстет

соответствует α -Fe. Значения сдвигов квадрупольных дублетов, лежащие в диапазонах 1.27–1.35 мм/с и 0.20–0.42 мм/с, позволяют идентифицировать их как парциальные спектры катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящихся в парамагнитном состоянии.

Согласно полученным данным было определено влияние вкладов парциальных спектров катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , свидетельствующее о наличии в образцах катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые могут принадлежать солям железа, образующимся в процессе осаждения.

В соответствии с результатами восстановления сверхтонкого магнитного поля полученный спектр расшифровывался в модели суперпозиции зеемановского секстета, соответствующего основной фазе α -Fe, и двух квадрупольных дублетов, соответствующим примесным фазам, содержащим катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимся в парамагнитном состоянии. В результате модельной расшифровки мессбауэровских спектров железных нанотрубок были получены значения квадрупольного смещения ϵ : $-0,002 \pm 0,004$ мм/с, а также сдвига мессбауэровской линии δ : $0,002 \pm 0,004$ мм/с. Как видно, средние значения квадрупольного смещения ϵ и изомерного сдвига δ примерно равны 0, при этом среднее значение сверхтонкого магнитного поля $H_n = 330 \pm 0.6$ кЭ. Приведенные значения сверхтонких параметров соответствуют значениям для ядер ^{57}Fe в эталонных массивных образцах α -Fe.

В мессбауэровском спектре отношение интенсивностей резонансных линий секстета зависит от угла ϑ между направлением пролета гамма кванта и магнитным полем в образце и может быть описано уравнением (3).

$$\frac{I_{2,5}}{I_{1,6}} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{3(1 + \cos^2 \vartheta)}, \quad (3)$$

Анализ расчетов показал, что для железных нанотрубок характерно отсутствие магнитной текстуры, при этом наблю-

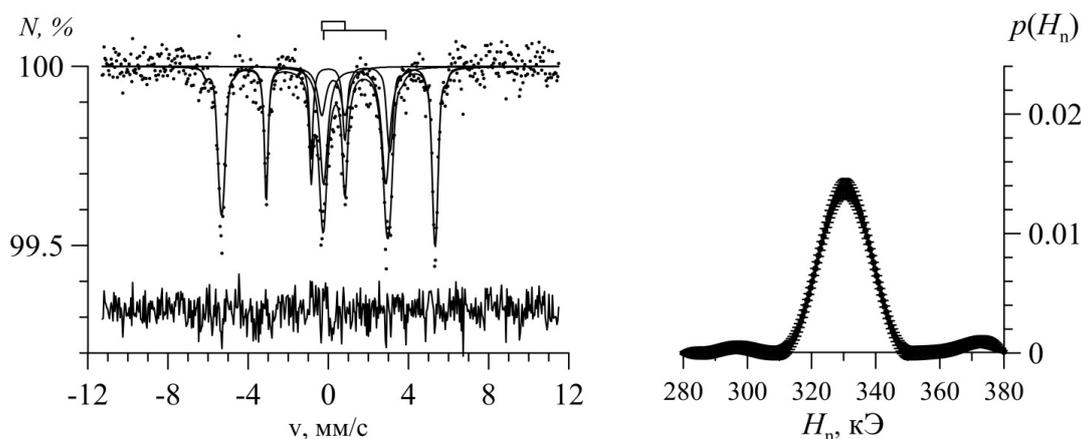


Рисунок 4 – Результаты обработки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe (а) и восстановленное при этом распределение сверхтонкого магнитного поля H_n (б)

дается случайное распределение направлений магнитных моментов атомов Fe.

4. Заключение

С использованием ПЭТФ шаблонов толщиной 12 мкм с цилиндрическими пораами диаметром 110 нм электрохимическим методом синтезированы Fe нанотрубки. Детальное изучение полученных наноструктур методами РЭМ и газопроницаемости позволило установить, что нанотрубки имеют длину $11,8 \pm 0,2$ мкм при величине внешних диаметров, соответствующих диаметрам пор, и толщине стенок 21 нм. Анализ структурных особенностей состава методами энергодисперсионной спектроскопии и рентгенодифрактометрии позволил установить, что нанотрубки на 100 % состоят из атомов железа без каких-либо оксидных примесей. Стенки нанотрубки имеют ОЦК

структуру без выделенного направления при параметре кристаллической решетки $a=2.8627 \text{ \AA}$. Показано, что из-за образования дефектов в процессе электрохимического осаждения на границе между кристаллитами синтеза происходит деформация кристаллической решетки, а также установлено, что стенки нанотрубки состоят из отдельных кристаллитов, в один слой располагающихся друг над другом.

На основании анализа результатов изучения зависимости намагниченности от магнитного поля установлено монотонное уменьшение основных магнитных характеристик массива Fe нанотрубок в интервале температур от 100 К до 300 К. Сравнение результатов измерения $M(H)$ и мессбауэровской спектроскопии позволило показать, что полученные нанотрубки не имеют магнитной текстуры из-за случайного распределения направлений магнитных моментов атомов Fe.

Список литературы

- 1 Dauginet-De Pra D., Ferain E., Legras R., Demoustier-Champagne S. Fabrication of a new generation of track etched templates and their use for the synthesis of metallic and organic nanostructures // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2002. – Vol.196, Is.1-2. – P.81-88.
- 2 Guo P., Martin C.R., Zhao Y., Ge J., Zare R.N. General method for producing organic nanoparticles using nanoporous membranes // Nano Letters. – 2010. – Vol.10(6). – P.2202–2206.
- 3 Shen C., Wang X., Zhang W., Kang F. Direct prototyping of patterned nanoporous carbon: a route from materials to on-chip devices // Scientific Reports. – 2013. – Vol.3. – No.2294.
- 4 Natelson D. Nanofabrication. Best of both worlds // Nature Materials. – 2006. – Vol.5. – P.853-854.
- 5 Chou S.Y., Krauss P.R., Renstrom P.J. Imprint lithography with 25-nanometer resolution // Science. – 1996. – Vol.272. – P.85-87.
- 6 Boarino L., Borini S., Amato G. Electrical Properties of Mesoporous Silicon: From a Surface Effect to Coulomb Blockade and More // Journal of The Electrochemical Society – 2009. – Vol.156 – P.K223-K226.
- 7 Ozel T., Bourret G.R., Mirkin C. A Coaxial lithography // Nature Nanotechnology. – 2015. – Vol. 10. – P.319-324.
- 8 Garcia R., Knoll A.W., Riedo E. Advanced scanning probe lithography // Nature Nanotechnology. – 2014. – Vol.9. – P.577-587.
- 9 Bailey T.C., Johnson S.C., Sreenivasan S.V., Ekerdt J.G., Willson C.G., Resnick D.J. Step and flash imprint lithography: an efficient nanoscale printing technology // Journal of Photopolymer Science and Technology. – 2002. – Vol.15. – P.481-486.
- 10 Vivas L.G., Ivanov Y.P., Trabada D.G., Proenca M.P., Chubykalo-Fesenko O., Vázquez M. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates // Nanotechnology. – 2013. – Vol.24. – No.105703.
- 11 Rawtani D., Sajan T., Agrawal Y.K. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: a review // Reviews on Advanced Materials Science. – 2015. – Vol.40. – P.177-187.
- 12 Mitchell D.T., Lee S.B., Martin C.R. Smart nanotubes for bioseparations and biocatalysis // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol.124. – P.11864-11865.
- 13 Liao S.-H., Chen K.-L., Wang C.-M., Chieh J.-J., Horng H.-E., Wang L.-M., Wu C., Yang H.-C. Using bio-functionalized magnetic nanoparticles and dynamic nuclear magnetic resonance to characterize the time-dependent spin-spin relaxation time for sensitive bio-detection // Sensors. – 2014. – Vol.14. – P.21409–21417.
- 14 Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery // Theranostics. – 2013. – Vol.3. – P. 986–1003.
- 15 He H.-Y. Facile synthesis of ultrafine CuS nanocrystalline/TiO₂: Fe nanotubes hybrids and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities in the dye degradation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol.227. – P.31-38.
- 16 Liu Y., Jiang H., Zhu Y., Yang X., Li C. Transition metals (Fe, Co, and Ni) encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as bi-functional catalysts for oxygen electrode reactions // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol.4. – P.1694-1701.
- 17 Boarino L., Borini S., Amato G. Electrical Properties of Mesoporous Silicon: From a Surface Effect to Coulomb Blockade and More // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – Vol.156. – P.K223-K226.
- 18 Qin J., Nogués J., Mikhaylova M., Roig A., Muñoz J.S., Muhammed M. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250-300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates // Chemistry of Materials. – 2005. – Vol.17. – P.1829-1834.

- 19 Hua Z., Yang S., Huang H., Lv L., Lu M., Gu B., Du Y. Metal nanotubes prepared by a sol–gel method followed by a hydrogen reduction procedure // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol.17. – P.5106-5110.
- 20 Zhou D., Wang T., Zhu M.G., Guo Z.H., Li W., Li F.S. Magnetic interaction in FeCo alloy nanotube array // *Journal of Magnetism*. – 2011. – Vol.16. – P.413-416.
- 21 Shao P., Ji G., Chen P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol.255. – P.1-11.

References

- 1 Dauginet-De Pra D, Ferain E, Legras R, Demoustier-Champagne S (2002) *Nucl Instrum Meth B* 196:81-88. [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01252-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01252-1)
- 2 Guo P, Martin CR, Zhao Y, Ge J, Zare RN (2010) *Nano Lett* 10:2202-2206. <http://dx.doi.org/10.1021/nl101057d>
- 3 Shen C, Wang X, Zhang W, Kang F (2013) *Scientific Reports* 3:2294. <http://dx.doi.org/10.1038/srep02294>
- 4 Natelson D (2006) *Nat Mater* 5:853-854. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1769>
- 5 Chou SY, Krauss PR, Renstrom PJ (1996) *Science* 272:85-87. <http://dx.doi.org/10.1126/science.272.5258.85>
- 6 Boarino L, Borini S, Amato G (2009) *J Electrochem Soc* 156:K223-K226. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3232202>
- 7 Ozel T, Bourret GR, Mirkin CA (2015) *Nat Nanotechnol* 10:319-324. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.33>
- 8 Garcia R, Knoll AW, Riedo E (2014) *Nat Nanotechnol* 9:577-587. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.157>
- 9 Bailey TC, Johnson SC, Sreenivasan SV, Ekerdt JG, Willson CG, Resnick DJ (2002) *J Photopolym Sci Tec* 15:481-486. <http://dx.doi.org/10.2494/photopolymer.15.481>
- 10 Vivas LG, Ivanov YP, Trabada DG, Proenca MP, Chubykalo-Fesenko O, Vázquez M (2013) *Nanotechnology* 24:105703. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/10/105703>
- 11 Rawtani D, Sajjan T, Agrawal YK (2015) *Rev Adv Mater Sci* 40:177-187.
- 12 Mitchell DT, Lee SB, Martin CR (2002) *J Am Chem Soc* 124:11864-11865. <http://dx.doi.org/10.1021/ja027247b>
- 13 Liao SH, Chen KL, Wang CM, Chieh JJ, Horng HE, Wang LM, Wu C, Yang HC (2014) *Sensors* 14:21409-21417. <http://dx.doi.org/10.3390/s141121409>
- 14 Yen SK, Padmanabhan P, Selvan ST (2013) *Theranostics* 3:986-1003. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.4827>
- 15 He HY (2016) *Micropor Mesopor Mat* 227:31-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.038>
- 16 Liu Y, Jiang H, Zhu Y, Yang X, Li C (2016) *J Mater Chem A* 4:1694-1701. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA10551J>
- 17 Boarino L, Borini S, Amato G (2009) *J Electrochem Soc* 156:K223-K226. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3232202>
- 18 Qin J, Nogués J, Mikhaylova M, Roig A, Muñoz JS, Muhammed M (2005) *Chem Mater* 17:1829-1834. <http://dx.doi.org/10.1021/cm047870q>
- 19 Hua Z, Yang S, Huang H, Lv L, Lu M, Gu B, Du Y (2006) *Nanotechnology* 17:5106-5110. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/20/011>
- 20 Zhou D, Wang T, Zhu MG, Guo ZH, Li W, Li FS (2011) *Journal of Magnetism* 16:413-416. <http://dx.doi.org/10.4283/JMAG.2011.16.4.413>
- 21 Shao P, Ji G, Chen P (2005) *J Membrane Sci* Vol.255:1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.018>

Бірікпе мыс-молибден концентратынан таңдамалы молибден концентратын алу

¹Түсіпбаев Н.Қ., ²Қоқанбаев Ә.Қ. *,
¹Семущкина Л.В., ¹Мұқанова А.А.,
²Мерей Ж.

¹«Металлургия және кен байыту орталығы» АҚ, Алматы қ., Қазақстан
²Әл-фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан.
*E-mail: azymbek.kokanbaev@kaznu.kz

Дәстүрлі флотореагенттермен қайтадан ұнтақтау үдеріс арқылы Ақтоғай кенорнының мыс-молибден біріккен концентратынан таңдамалы мыс және молибден концентраттарын алу мүмкіншіліктері қарастырылды. Қайта ұнтақтаусыз жағдайында молибден концентратындағы молибденнің мөлшері 8,0% болғанда бөлініп шығуы 83,12% және мыс концентратындағы мыстың мөлшері 21,3%, ал бөлініп шығуы 27,96%-ға тең болды. Қайта ұсақтау жағдайында молибден концентратындағы молибденнің мөлшері 24,0%, ал бөлініп шығуы 59,63% және мыс концентратындағы мыстың мөлшері 21,9%, ал бөлініп шығуы 61,23% құрайтындығы көрсетілді. Сонымен, бірікпе мыс-молибден концентратын қайта ұнтақтағанда молибден концентратындағы молибденнің мөлшері 16%-ға, ал мыс концентратының мөлшері 0,6%-ға артты.

Түйін сөздер: бірікпе мыс-молибден концентраты; флотация; қайта ұнтақтау; бөліп алу.

Preparation of selective molybdenum concentrate from collective copper- molybdenum concentrate

¹Tusupbaev N.K., ²Kokanbaev A.K. *,
¹Semushkina L.V., ¹Mukhanova A.A.,
²Merei Zh.

¹Institute of Metallurgy and Ore Benefication "JSC, Almaty, Kazakhstan
²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: azymbek.kokanbaev@kaznu.kz

The paper considers possibilities of selective separation of the concentrate of copper and molybdenum from a collective copper-molybdenum concentrate of Aktogay deposit using regrinding and conventional flotation reagents. In the case of conventional flotoreagents, the content of molybdenum in a molybdenum concentrate was 8.0% at extraction effectiveness 83.12%. At 27.96% extraction degree of copper, it's content in the concentrate equaled to 21.3%. After regrinding, molybdenum content in the concentrate was 24.0% at the extraction effectiveness 59.63%, and copper content in the concentrate was 21.9% at the recovery of 61.23%. Thus, the regrinding of a collective copper-molybdenum concentrate resulted in an increase in the content of molybdenum in molybdenum concentrate by 16%, and the copper concentration increased by 0.6%.

Keywords: collective copper-molybdenum concentrate; flotation; regrinding; extraction.

Селективное разделение коллективного медно- молибденового концентрата

¹Тусупбаев Н. К., ²Коканбаев А.К. *,
¹Семущкина Л.В., ¹Муқанова А.А.,
²Мерей Ж.

¹АО «Институт металлургии и обогашения», г. Алматы, Казахстан
²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
*E-mail: azymbek.kokanbaev@kaznu.kz

Рассмотрены возможности селективного разделения коллективного медно-молибденового концентрата Актогайского месторождения с применением традиционных флотореагентов и процесса доизмельчения. В случае использования традиционных реагентов содержание молибдена в молибденовом концентрате составило 8,0%, при извлечении 83,12%, а содержание меди в медном концентрате - 21,3%, при извлечении 27,96%. В случае доизмельчения содержание молибдена в молибденовом концентрате составило 24,0%, при извлечении 59,63%, а содержание меди в медном концентрате - 21,9%, при извлечении 61,23%. Доизмельчение коллективного медно-молибденового концентрата приводит к увеличению содержания молибдена в молибденовом концентрате на 16%, а содержание медного концентрата увеличивается на 0,6%.

Ключевые слова: коллективный медно-молибденовый концентрат; флотация; доизмельчение; разделение.



Бірікпе мыс-молибден концентратынан таңдамалы молибден концентратын алу

¹Түсіпбаев Н.Қ., ²Қоқанбаев Ә.Қ. *, ¹Семушкина Л.В., ¹Мұқанова А.А., ²Мерей Ж.

¹«Жер туралы ғылымдар, металлургия және байыту орталығы» АҚ, Алматы қ., Қазақстан

²Әл-фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан.

*E-mail: azymbek.kokanbaev@kaznu.kz

1. Кіріспе

Минералды шикізаттарды байыту технологиясындағы мәселелерді, яғни шикізаттағы қазбалардың өсуі, өңделінетін кен сапасының күрт төмендеуі, энерго және ресурсты жинақтау және т.с.с. шешу жаңа тәсілдерді талап етеді. Соңғы 20 жылдың ішінде кендегі түсті металдардың үлесі 1,5 есеге төмендесе, ал ондағы қиын байытылатын кендердің үлесі 15 тен 40%-ға өсті.

Молибденқұрамды кендерді байытудың негізгі қиыншылықтары олардың заттық құрамымен ерекшелінеді. Соның ішінде, кейбір байыту өнімдері анағұрлым өте майда ұнтақтауды қажет етеді. Кеннен микрометрлі өлшемді түйіршіктерді флотациялық бөліп алу тиімділігі жоғары емес, сол себепті байыту фабрикаларындағы бағалы компоненттердің шығынын өңдеу бірден-бір шешілмеген мәселе болып табылады. Осы мәселелерді шешуде бүкіл әлемдегі байытушы мамандар атсалысуда [1].

Флотациядағы майда түйіршіктердің атқаратын қызметі олардың ауа көпіршіктерімен соқтығысуы болып табылады. Ал флотация үдерісінің қарқынды жүруі оларға қосымша жинағыштар, аполярлы майлар (керосин, отын майы және т.б.) қосу арқылы жүргізіледі.

Қазіргі уақытта мыс-молибден концентраттарын бөліп алудың кеңінен таралған әдісіне, мыс және темір сульфидтерін басу үшін күкіртті және гидрокүкіртті натрийді қолданады, демек мыс-молибден концентратын 80-90°C температурада қыздырған кезде беріледі. Осындай жоғары температурада оттектің ерігіштігі төмендейді және күкіртті (S²⁻) және гидрокүкіртті (HS⁻) иондарының тотығу дәрежесі төмендейді [2-4].

Әлемдік барлау жұмыстарындағы молибден қоры – 249 мың тоннасы Қазақстан аймағында орналасқан. Молиб-

деннің анағұрлым ірі жерқойнауындағы қорлар Көктенкөл, Ақтоғай, Жоғары-Қайрақты, Қараоба, Айдарлы сияқты кен орындарында тіркелген. Түсті және сирек металды кендердің флотациялық технологиясын жетілдіру мен дамытудағы бастапқы бағыттың бірі, жаңадан таңдамалы әсер ететін органикалық флотациялық реагенттерді жасау болып табылады [5].

Соңғы кездері өндірілетін кен сапасының күрт төмендеуі, ол қиын байытылатын кендердің заттық құрамы мен бағалы компонент үлесінің азаюы және минерал қасиеттерінің бір-біріне жақындығы, майда сеппелілігі тау-кен өнеркәсіптерінің өркендеуіне кері әсерін тигізеді. Осындай минерал шикізаттары үшін, кеңінен таралған флотациялық байыту әдістері қолданыс тапты, демек, берілетін реагент уақыты аса маңызды рөл атқарады.

2. Тәжірибелік бөлім

Зерттеу әдістері. Жұмыста ИҚ-спектроскопия, рентгенфазалық, химиялық, электік талдаулар және флотация қолданылды. Флотация ФЛ-290, ФМ-1 және ФМ-2 (Ресей) флотомашиналарында жүргізілді.

Эксперименттік нәтижелерді талқылау. Ақтоғай кен орны мыс-молибден және бос жыныс минералдарынан тұратын күрделі кешен құрайды. Мұндай кендерді байытудың басты қиыншылықтарына физика-химиялық және флотациялық қасиеттеріне негізделген кендегі сульфидтердің үлесі, кеннің минералогиялық және химиялық құрамының тұрақсыздығы, әрі сульфид минералдарының бір-бірінен жігінің ажырамауы болып табылады. Кеннің негізгі пайдалы минералына халькопирит және молибденит жатады. Бұл кенді химиялық талдаумен зерттегенде, кенде молибден 0,009%; мыс 0,4%; темір 5,2%;

CaO 4,6%; Al₂O₃ 16,5%; SiO₂ 55,7%; MgO 4,6%; Ti 0,27% болатынын көрсетті.

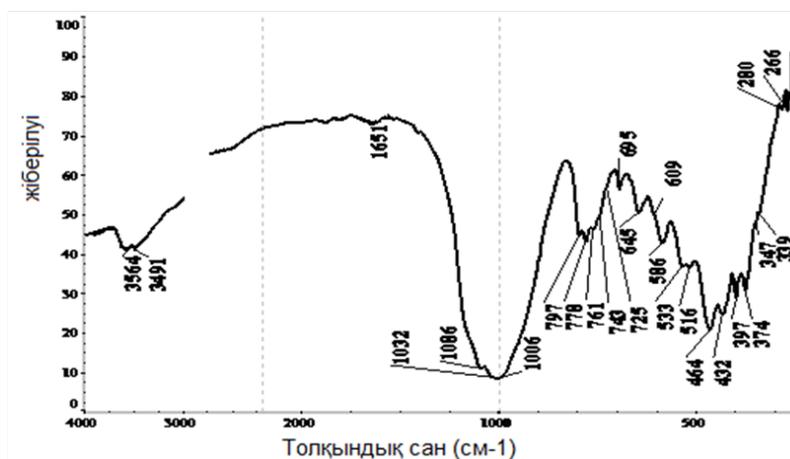
Сондай-ақ, кеннің ИҚС-талдау жұмыстары жасалынды. Спектрлер «Avatar 370» ИҚ-Фурье спектрометрінде алынды, спектр 4000-250 см⁻¹ KRS-5 қондырғысында вазелин майымен қоймалжын түрінде өткізілді, спектр ретінде салыстырмалы түрде вазелин майы түсірілді. Талдау нәтижелері бойынша (1-суретте) сынамада: Олигоклаз (OLIGOCLASE) - (Ca_{0.1-0.3}, Na_{0.9-0.7}) (Al, Si) Si₂O₈ – 1006, 761, 645, 586, 464, 432 см⁻¹; Альбит Na[AlSi₃O₈] – 761, 743п, 725п, 645, 609п, 586, 533, 464, 432 см⁻¹; Ортоклаз (ORTHOCLASE)–К[AlSi₃O₈]–1032, 761, 725п, 645, 586, 432 см⁻¹; Кварц α-SiO₂ – 1086, 797, 778, 695, 516, 464, 397, 374 см⁻¹ және аз мөлшерде пирит FeS₂ – 347 см⁻¹ кездесетіндігі көрсетілді.

Жоғары жылікті аймақта νОН валенттілік аймағындағы толқындық санының - 3564, 3491 см⁻¹ жұтылу

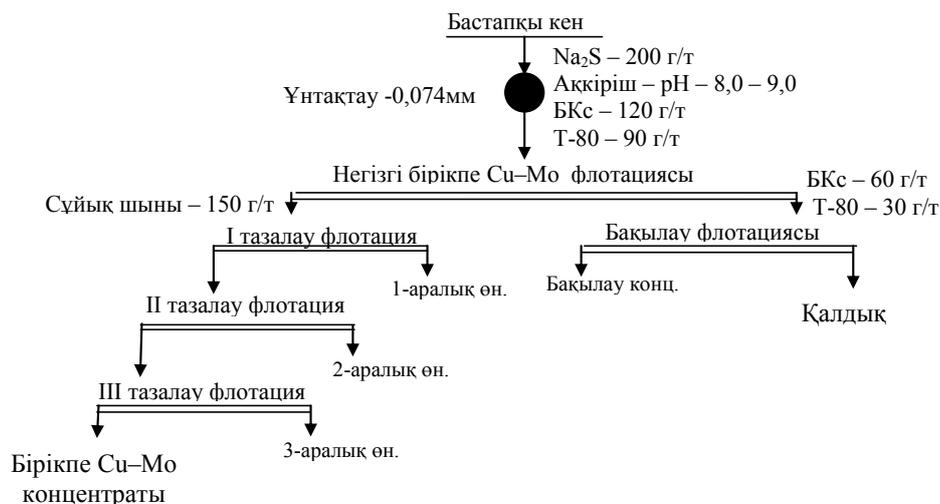
жолағы анықталды. 3564 см⁻¹ жұтылу жолағы νОН валенттілік аймағында хлорит тобындағы минералдарға жатады. Ал, 3491 см⁻¹ жұтылу жолағы пренит Ca₂Al₂ [(OH)₂ | Si₃O₁₀] және алунит KAl₃[(OH)₆|(SO₄)₂] минералдарына сәйкес екендігі анықталды. 340п, 279, 266 см⁻¹ толқындық сандарының жолағы, FeO₆ - 350-250 см⁻¹; MgO₆ - 400-300 см⁻¹ полиэдридтердің сіңу не жұту жолағындағы аймаққа сәйкес келеді.

Қажетті бірікпе мыс-молибден концентратын алу үшін Ақтоғай кен орнындағы бірікпе мыс-молибден флотациясының оңтайлы ұнтақтау дәрежесі мен реагенттік режимінің технологиялық сұлбасы өңделді. Ол негізгі бірікпе мыс-молибден флотациясы, бақылау және үш тазалау флотациясынан тұрады.

Негізгі бірікпе мыс-молибден флотациясына жинағыш ретінде – натрийлі бутил ксантогенаты мен көбіктендіргіш



1-сурет – Ақтоғай кенорнындағы бастапқы кеннің инфрақызыл спектрі



2-сурет – Ақтоғай кенорнындағы бірікпе мыс-молибден флотациясының технологиялық сұлбасы

1-кесте – Ақтоғай кенорнындағы кеннен, бірікпе мыс-молибден флотациясының әртүрлі ұнтақтау уақытымен анықтау нәтижелері

Өнімдердің аталуы	Шығым, %	Үлесі, %		Бөліп алу дәрежесі, %		Ескертпе
		Cu	Mo	Cu	Mo	
Си-Мо концентраты	1,7	15,10	0,250	66,8	26,4	90% кл. – 0,05 мм
1-аралық өнім	8,5	0,10	0,010	2,2	5,3	
2-аралық өнім	1,6	0,29	0,012	1,2	1,2	
3-аралық өнім	1,0	1,00	0,020	2,6	1,2	
Бақыл.флот. конц.	3,4	0,12	0,016	1,1	3,4	
Қалдық	83,8	0,12	0,012	26,2	62,5	
Бастапқы кен	100,0	0,38	0,016	100,0	100,0	
Си-Мо концентраты	1,7	18,20	0,280	78,1	30,1	92% кл. – 0,05 мм
1-аралық өнім	9,1	0,15	0,01	3,4	5,8	
2-аралық өнім	1,7	0,30	0,013	1,3	1,4	
3-аралық өнім	1,2	1,10	0,022	3,3	1,7	
Бақыл.флот. конц.	3,6	0,15	0,015	1,4	3,4	
Қалдық	82,7	0,06	0,011	12,5	57,6	
Бастапқы кен	100,0	0,40	0,016	100,0	100,0	
Си-Мо концентраты	1,7	19,60	0,310	82,2	34,0	94 % кл. – 0,05 мм
1-аралық өнім	9,5	0,15	0,010	3,5	6,1	
2-аралық өнім	1,8	0,30	0,014	1,3	1,6	
3-аралық өнім	1,3	1,10	0,024	3,5	2,0	
Бақыл.флот. конц.	3,7	0,15	0,014	1,4	3,3	
Қалдық	82,0	0,04	0,010	8,1	52,9	
Бастапқы кен	100,0	0,41	0,016	100,0	100,0	
Си-Мо концентраты	1,6	18,50	0,270	74,5	29,9	96 % кл. – 0,05 мм
1-аралық өнім	10,2	0,14	0,010	3,6	7,1	
2-аралық өнім	2,1	0,29	0,013	1,5	1,9	
3-аралық өнім	1,2	1,00	0,022	3,0	1,8	
Бақыл.флот. конц.	2,9	0,12	0,013	0,9	2,6	
Қалдық	82,0	0,08	0,010	16,5	56,7	
Бастапқы кен	100,0	0,40	0,014	100,0	100,0	

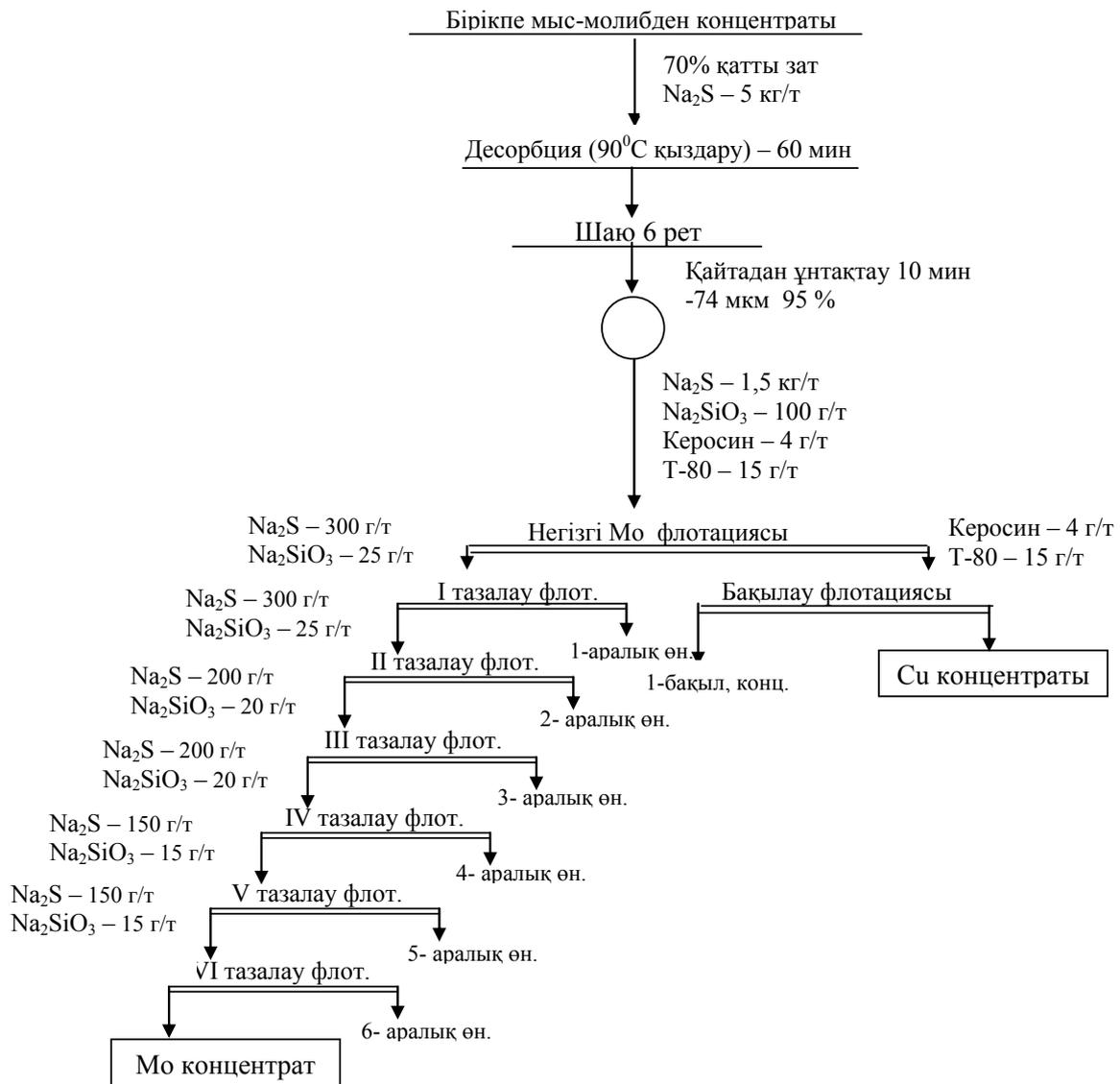
ретінде – Т-80 реагенттерін екі бөліп берілді. Анағұрлым сапалы бірікпе концентраттарды алу үшін, яғни бос жыныс тазалау үшін, тазалау операциясына сұйық шыны беріледі. Ал бақылау флотациясында бірікпе мыс және молибден минералдарын бөліп алу үшін жинағыш пен көбіктендіргіш реагентті беріледі. Бірікпе мыс-молибден концентратың алудың технологиялық сұлбасы 1-суретте келтірілген. Әр түрлі ұнтақтау уақытымен бірікпе мыс-молибден концентратын алу үшін зерттеу жұмыстары жүргізілді. Зерттеу нәтижелері 1-кестеде көрсетілген.

Зерттеу нәтижелері арқылы 0,05 мм кластағы 94% ұнтақтағанда бірікпе мыс-молибден концентраты алынды, ондағы мыстың үлесі 19,6% болғандағы бөліп алу дәрежесі 82,2% және молибденнің үлесі 0,31%, бөліп алу дәрежесі 34,0% құрайды.

Қайтадан ұнтақтау 95% дейінгі 0,074 мм класта жүргізіл-

ді. Бірікпе мыс-молибден концентратын қайтадан ұнтақтаусыз және қайтадан ұнтақтаумен таңдамалаудың зерттеу нәтижелерінің көрсеткіштері 2-кестеде, ал технологиялық сұлбасы 3-суретте берілген.

Әрі қарай, бірікпе циклде натрий бутил ксантогенатының оңтайлы жұмсалуды анықталды. Бутилді натрий ксантогенатының жұмсалуды 100 ден 190 г/т дейінгі аралығы зерттелінді. Бірікпе мыс-молибден флотациясындағындағы бутилді натрий ксантогенатының әртүрлі жұмсалудағы зерттеу нәтижелерін қорытындылайтын болсақ, бірікпе флотациядағы бутил натрий ксантогенатының оңтайлы жұмсалуды 160 г/т құрайтындығы көрсетілді. Бірікпе мыс-молибден концентратындағы мыстың үлесі 21,3%, бөліп алу дәрежесі 84,0%, ал ондағы молибденнің үлесі 0,35%, бөліп алу дәрежесі 37,7%.



3-сурет – Ақтоғай кен орнынан алынған, бірікпе мыс-молибден концентратының таңдамалы флотациясының технологиялық сұлбасы

Ақтоғай кенорнындағы алынған кеннен, бірікпе мыс-молибден концентратынан әрі қарай таңдамалы технологияны өңдеудегі зерттеу жұмыстары жүргізілді. Базалық реагенттер ретінде: натрий сульфиді, керосин, сұйық шыны, Т-80 қолданылды. Таңдамалы мыс және молибден флотациясының технологиялық сұлбасы мен реагенттік режимі 3-суретте келтірілді.

Таңдамалы мыс және молибден концентраттарын алу үшін, бұлау әдісімен 85-90°C температурада күкіртті натриймен десорбцияланды, ол негізгі, бақылау және алты тазалау операциясынан тұрады. Барлық таңдамалы флотацияның операциясындағы ортаның рН-ы 8,5-9,0 аралықты құрайды.

Қайтадан ұнтақтаусыз және қайтадан ұнтақтаумен базалық реагенттерді қолданғандағы бірікпе мыс-молибден

флотациясының селекциялық нәтижелері 2 – кестеде келтірілген.

Қайта ұсақтаусыз жағдайында молибден концентратындағы молибденнің үлесі 8,0% болғандағы бөліп алу дәрежесі 83,12% және мыс концентратындағы мыстың мөлшері 21,3%, ал бөліп алу дәрежесі 27,96%-ға тең болды. Негізгі молибден флотациясының алдында бірікпе мыс-молибден флотациясын қайтадан ұнтақтағандағы 95% -ға дейінгі -0,074 мм класта оңтайлы жағдай анықталды.

2-кесте – Қайтадан ұнтақтаусыз және қайтадан ұнтақтаумен, базалық реагенттерді қолданғандағы бірікпе мыс-молибден флотациясының селекциялық нәтижелері

Өнімдердің аталуы	Шығым,%	Үлесі, %		Бөліп алу дәрежесі, %		Ескертпе
		Cu	Mo	Cu	Mo	
Мо концентраты	6,69	11,60	8,00	3,83	83,12	Қайтадан ұнтақтаусыз
Cu концентраты	26,60	21,30	0,04	27,96	1,65	
1-аралық өнімі	9,90	13,60	0,16	6,64	2,46	
2-аралық өнімі	3,45	14,50	0,22	2,47	1,18	
3-аралық өнімі	5,21	17,80	0,27	4,58	2,18	
4-аралық өнімі	3,38	18,60	0,40	3,10	2,10	
5-аралық өнімі	3,70	21,90	0,37	4,00	2,13	
6-аралық өнімі	2,64	21,90	0,68	2,85	2,79	
Бақыл. флот. конц.	38,43	23,50	0,04	44,57	2,39	
Бірікпе концентрат	100,00	20,26	0,644	100,00	100,00	
Мо концентраты	1,60	7,30	24,00	0,58	59,63	Қайтадан ұнтақтаумен
Cu концентраты	56,70	21,90	0,05	61,23	4,40	
1-аралық өнімі	8,60	17,90	0,18	7,59	2,40	
2-аралық өнімі	14,90	17,50	1,10	12,86	25,45	
3-аралық өнімі	4,10	18,80	0,30	3,80	1,91	
4-аралық өнімі	2,60	19,60	0,39	2,51	1,57	
5-аралық өнімі	2,10	21,70	0,40	2,25	1,30	
6-аралық өнімі	2,00	22,40	0,70	2,21	2,17	
Бақыл. флот. конц.	7,40	19,10	0,10	6,97	1,15	
Бірікпе концентрат	100,00	20,28	0,644	100,00	100,00	

3. Қорытынды

Қайта ұсақтау жағдайында молибден концентратындағы молибденнің мөлшері 24,0%, ал бөліп алу дәрежесі 59,63% және мыс концентратындағы мыстың мөлшері 21,9%, ал бөліп алу дәрежесі 61,23% құрайтындығы көрсетілді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Абишев Д.Н., Еремін Ю.П. Обогащение тонковкрапленных руд – приоритетное направление горно-металлургического комплекса // Промышленность Казахстана. – 2000. – №2. – С.96.
- 2 Максимов И.И., Кучаев В.А., Отрожденнова Л.А., Колтунова Т.Е., Егорова В.Г. Разработка экономичных способов разделения коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата, получаемого на монголо-российском предприятии «Эрдэнэт» // Обогащение руд. – 1997. – №2. – С.32-34.
- 3 Херсонский М.И., Десятов А.М., Гээгт Ш., Баатархуу Ж., Дэлгэр Р., Туяа Ц. Разработка реагентного режима коллективной флотации медно-молибденовых руд месторождения «Эрдэнэтийн-Овоо» с применением модифицированных аэрофлотов // Материалы 9 Конгресса обогатителей стран СНГ. - Москва, Россия, 2013. – С.624-630.
- 4 Аскарлова М.А., Хушвакова О.Б., Кушимова Ф.К. и др. // Материалы IV конгресса обогатителей стран СНГ. – Москва, 2003. – С.110.
- 5 Jorjani E., Barkhordari H.R., Tayebi Khorami M., Fazeli A. Effects of aluminosilicate minerals on copper–molybdenum flotation from Sarcheshmeh porphyry ores // Minerals Engineering. – 2011. – Vol.24. – P.754-759

References

- 1 Abishev DN, Eremin YP (2000) Industry of Kazakhstan [Promyshlennost' Kazakhstana] 2:96. (In Russian).
- 2 Maksimov II, Mamaev VA, Otrozhdenova LA, Koltunova TE, Egorov VG (1997) Ore beneficiation [Obogashchenie rud] 2:32-34. (In Russian).
- 3 Khersonskii MI, Desyatov AM, Gezegt Sh, Baatarhuu J, Delger R, Tuya C (2013) Development of reagent regime of collective flotation of copper-molybdenum ores of Erdenetiyn-Ovoo deposit using modified aeroflots [Razrabotka reagentnogo rezhima kollektivnoy flotatsii medno-molibdenovyih rud mestorozhdeniya «Erdenetiyn-Ovoo» s primeneniem modifitsirovannyih aeroflo]. Proceeding of 9th CIS Congress of the Mineral Processing Engineers, Moscow, Russia. P.624-630. (In Russian)
- 4 Askarov MA, Hushvakova OB, Kushimova FK et al (2003) Proceeding of the 4th CIS Congress of the Mineral Processing Engineers, Moscow, Russia. P.110. (In Russian)
- 5 Jorjani E, Bakhordari HR, Tayebi Khorami M, Fazeli A (2011) Minerals Engineering 24:754-759.

Изменение водного и ионного стока рек Улькен Алматы и Киши Алматы в годовичном цикле

Романова С.М., Аканова Г.Ж. *,
Пономаренко О.И.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
*E-mail: gulsara_48@mail.ru

В статье приведены данные по водному и ионному стоку минеральных растворенных веществ реками Улькен Алматы и Киши Алматы, являющимися реками Северного склона Иле Алатау, в годовичном цикле (2015 г.). Полученные данные сопоставлены за многолетний период. Установлено, что суммарный ионный сток р. Улькен Алматы в верхнем пункте составлял 6285,7 т, а ниже по течению – 8419,4 т, т.е. по течению реки возрастает в 1,3 раза. Ионный сток р. Киши Алматы в верхнем пункте составил 7044,6 т, а ниже – 23931,5 т (в среднем) - 2393,1 т), т.е. по течению реки возрастает в 3,4 раза. Нижние участки рек выносят больше карбонатных солей кальция и магния, чем верхние: р. Улькен Алматы на 190,7 т, р. Киши Алматы на 642,8 т. Изменчивость стока главных ионов рек Улькен Алматы и Киши Алматы определяется антропогенным поступлением дополнительного вещества в результате непосредственного их сброса с водосборного бассейна, мелиорации, атмосферного переноса, либо диффузного загрязнения.

Ключевые слова: водный сток; ионный сток; расход воды; вынос карбонатных солей; растворенные минеральные вещества.

Variation of water and ion flows of Ulken Almaty and Kishi Almaty rivers during their annual cycles

Romanova S.M., Akanova G.Z. *,
Ponomarenko O.I.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: gulsara_48@mail.ru

The article presents data on water and ion flow of mineral solutes of Ulken Almaty and Kishi Almaty rivers, which are the rivers of the North slope of Ile Alatau mountains, in the annual cycle (2015). The obtained data were compared to the historic data. The total ion flow of Ulken Almaty river in the upper stream was 6285.7 tons, and downstream – 8419.4 tons, i.e., the river rises by 1.3 times. Ion flow of Kishi Almaty in the upper stream was 7044.6 tons, and the downstream – 23,931.5 tons (average) – 2393.1 tons, i.e., the river rises by 3.4 times. The downstream of rivers take away more carbonates of calcium and magnesium than the upper stream: Ulken Almaty - by 190.7 tons, Kishi Almaty – by 642.8 tons. The variability of the main flow of ions of Ulken Almaty and Kishi Almaty rivers is caused by anthropogenic receipt of additional substances as a result of their direct discharge from catchment basin, irrigation, atmospheric transport or diffusive pollution.

Keywords: water flow; ion flow; water consumption; removal of carbonate salts; dissolved minerals.

Үлкен Алматы және Кіші Алматы өзендерінің жылдық айналымдағы су ағыны мен ион ағынының өзгерісі

Романова С.М., Аканова Г.Ж. *,
Пономаренко О.И.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: gulsara_48@mail.ru

Иле Алатауы Солтүстік беткейі өзендеріне жататын Үлкен Алматы және Кіші Алматы өзендерінің жылдық айналымдағы (2015 ж.) минералды еріген заттардың су және ион ағысы бойынша мәліметтері мақалада келтірілді. Алынған мәліметтер көпжылдық кезеңмен салыстырылды. Үлкен Алматы өзенінің иондар ағысының қосындысы жоғарғы бөлікте 6285,7 т, ал төменгі бөлікте осы айлардың ішінде 8419,4 т болды, яғни өзен ағысы бойынша 1,3 есе артады. Кіші Алматы өзенінің жоғарғы бөлігінде иондар ағысы 7044,6 т, ал төменгі бөлігінде 23931,5 т (орташа) – 2393,1 т, яғни өзен ағысы бойынша 3,4 есе артады. Өзеннің төменгі бөліктері жоғарғы бөліктерімен салыстырғанда кальций және магний карбонатты тұздарын көбірек жинайды, Үлкен Алматы өзенінің жоғарғы бөлігінде 190,7 т, ал Кіші Алматы өзенінде 642,8 т. Үлкен Алматы және Кіші Алматы өзендеріндегі басты иондардың өзгерісі су қоймаларына мелиорация, атмосфералық ауысу немесе диффузиялық ластану және антропогенді қосымша заттардың түсуі нәтижесінде пайда болады.

Түйін сөздер: су ағыны; ион ағыны; су шығыны; карбонатты тұздардың шығарылуы; еріген минералды заттар.



Изменение водного и ионного стока рек Улькен Алматы и Киши Алматы в годичном цикле

Романова С.М., Аканова Г.Ж.*, Пономаренко О.И.

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

*E-mail: gulsara_48@mail.ru

1. Введение

Ионный сток рек представляет собой интегральную характеристику процессов формирования химического состава поверхностных вод. В ненарушенных природных условиях он определяется интенсивностью физико-химических и биологических процессов, активно протекающих в системе «вода-почва-растение». В условиях техногенеза фоновые гидрохимические характеристики претерпевают трансформацию вследствие изменения геохимических путей и скорости миграции химических веществ. Дополнительное привнесение человеком в агрохозяйственные ландшафты минеральных, органических, биогенных компонентов, как правило, способствует усилению выноса веществ с поверхностным водным стоком. Минеральные вещества также привносятся в реки с коммунально-бытовыми отходами, со сточными водами предприятий животноводства, пищевой, деревообрабатывающей и химической промышленности. Это приводит к постепенной смене естественного гидрохимического фона рек.

Сведения о величине ионного стока рек представляют несомненный интерес в связи с необходимостью уточнения отдельных расчетных элементов водно-солевого баланса Капшагайского водохранилища и конечного водоема – озеро Балхаш.

Результаты систематических гидрохимических и гидрологических наблюдений рек Северного склона Иле Алатау позволяют рассчитать сток минеральных веществ с территории речных бассейнов в Капшагайское водохранилище. Расчет стока химических веществ имеет большое значение не только для оценки ряда составляющих химического баланса и биологической продуктивности водоемов, но и для познания интенсивности эрозионно-аккумулятивных процессов, происходящих в бассейне

реки. В связи с этим изучение многолетней динамики этого процесса позволяет глубже понять характер влияния тех или иных литологических и антропогенных факторов в бассейне на формирование химического состава и качества речной воды.

Бражникова Л.В., Беремжанов Б.А. и Ибрагимова М.А. приводили данные по ионному стоку для рек всего Балхашского бассейна за 1936-1949 гг., [1, 2] и 1961-1968 гг. [3]. Невской А.Н. рассчитан ионный сток 17 рек засушливой зоны Казахстана и ей установлено, что в период пика паводка проходит до 80% ионного стока [4].

Ионный сток минеральных солей, биогенных и органических веществ, микроэлементов рек Северного склона Иле Алатау (Шилик, Тургень, Улькен Алматы, Киши Алматы и Есентай) после 1968 года рассчитывался авторами [5] за 2000 – 2003 гг., и сопоставлены с данными за период 2009-2010 гг.

Целью настоящего исследования являлось выявить изменение водного и ионного стока рек Киши Алматы и Улькен Алматы по течению за 2015 г.

2. Эксперимент

Для расчета ионного стока указанных рек использованы результаты химического анализа ежемесячных проб воды и их водного стока рек. Всего за 2015 год отобрано 50 проб воды в верховье и нижних участках рек. Согласно рекомендациям [6] определение неустойчивых компонентов воды (рН, HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , NH_4^+ , окисляемость и др.) проводилось сразу после отбора проб, остальных – в лаборатории после консервирования соответствующими реагентами.

Для определения компонентов химического состава воды были применены общепринятые в гидрохимической

практике методы. Проверка указанных методов показала, что процент ошибок не превышал допустимых значений их погрешности. Все пробы воды анализировались минимум в трех повторностях.

Ионный сток рассчитывался по общепринятой в гидрологии методике [7, 8]. Измерение расходов воды производили поверхностными поплавками с соблюдением необходимых рекомендаций [9].

Выбор репрезентативных створов наблюдений (4) на малых реках бассейна р. Или проводился исходя из обеспеченности гидрохимических створов синхронной гидрологической информацией: р. Киши Алматы – Медео, Бутаковка, п. Покровка (источник аль-Мерек); р. Улькен Алматы – 1-3 км выше микрорайона Орбита, п. Боралдай.

3. Результаты и обсуждение

Данные по водному стоку и стоку растворенных минеральных солей реками Улькен Алматы и Киши Алматы представлены в таблицах 1,2.

Расчет показал, что суммарный ионный сток р.Улькен Алматы в 2015 г., в верхнем пункте за 8 месяцев составлял 6285,7 т, а в нижнем за те же месяцы – 8419,4 т, т.е. по течению реки возрастает в 1,3 раза или на 2133,7 т. Река Улькен Алматы в нижнем течении выносит за 11 месяцев около 10923 т минеральных солей.

Ионный сток р. Киши Алматы в верхнем пункте составил 7044,6 т (в среднем за 10 месяцев 704,5 т), а в нижнем

за те же месяцы – 23931,5 т (в среднем) 2393,1 т), т.е. по течению реки возрастает в 3,4 раза.

Если рассматривать изменение стоков по сезонам года, то выявляется следующее. Рекой Улькен Алматы в верховье больше всего минеральных веществ выносятся летом 2986,9 т, что составляет 47,6% от годового стока (6285,7 т). Меньшее количество веществ выносятся осенью, 1360,6 т или 21,3% от годового стока. В остальные сезоны года ионный сток колеблется в пределах 12,5-18,5%. Вода р. Улькен Алматы в нижнем участке больше всего выносит веществ в осенний период (32,8% от годового стока), а зимой и весной величина стока составляет, соответственно, 2254,8 и 2398,0 т. В летнее время ионный сток здесь достигает 11,9 т, что на 35,7 т меньше, чем в верховье. Это связано с уменьшением водного стока (с 13,736 до 6,278 км³) и снижением концентрации солеобразующих ионов в 2,3-17,2 раза. Данный факт свидетельствует об изъятии воды из реки Улькен Алматы в нижнем ее течении (потери водного стока), возможно, на технические и ирригационные цели.

Рекой Киши Алматы в верховье больше всего минеральных веществ также выносятся летом 3935,4 т, что составляет 55,9% от годового стока (7045,63 т). Меньшее количество веществ выносятся осенью, 1671,2 т или 23,7% от годового стока. В остальные сезоны года ионный сток колеблется в пределах 9,7-10,7%. Вода р. Киши Алматы в нижнем участке больше всего выносит веществ в осенний период (30,4% от годового стока), а зимой, весной и летом величина стока составляет, соответственно, 4368,9 т, 5904,2 т, 6374,6 т.

Таблица 1 – Водный (км³) и ионный (т) сток р. Улькен Алматы по сезонам года, 2015 г.

Сезон	R _в , км ³	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na+K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ и, т	Σ и,% годового стока
Река Улькен Алматы, верховье									
Зима	4,038	126,57	31,06	35,02	503,33	66,67	21,20	783,85	12,6
Весна	4,264	169,19	28,53	108,28	629,22	187,33	31,84	1154,39	18,5
Лето	13,736	366,74	133,36	315,99	1532,54	168,01	470,25	2986,89	47,6
Осень	6,807	179,91	70,16	76,69	878,00	125,13	30,71	1360,6	21,3
Всего	28,845	842,41	263,11	535,98	3543,09	547,14	554,00	6285,73	-
Средне годовое	3,605	105,30	32,89	67,00	442,90	68,39	69,25	785,72	-
% от годового стока	-	13,4	4,2	8,5	56,4	8,7	8,8	-	-
Река Улькен Алматы, низовье									
Зима	6,582	315,53	119,58	156,93	1153,06	191,16	318,54	2254,8	26,8
Весна	8,702	400,52	63,696	222,98	1050,09	227,17	433,51	2397,96	28,5
Лето	6,278	142,01	44,72	55,30	678,02	51,43	27,37	998,85	11,9
Осень	9,266	356,02	73,99	365,81	1068,75	632,95	270,26	2767,78	32,8
Всего	30,828	1214,08	301,98	801,02	3949,92	1102,71	1049,68	8419,39	-
Средне годовое	3,853	151,76	37,75	100,13	493,74	137,84	131,21	1052,43	-
% от годового стока	-	14,4	3,6	9,5	46,9	13,1	12,5	-	-

Величина суммарного годового ионного стока рек определяется между отдельными ионами неравномерно. Для этих рек относительно больший сток из анионов приходится на ионы HCO_3^- (46,9-65,8%) и составляет 3543,1-12186,6 т (без пересчета на CO_3^{2-}), причем в нижних участках вынос гидрокарбонатных ионов становится меньше на 9,5-14,9 т. Сток, приходящийся на сульфатные и хлоридные ионы, составляет для р. Улькен Алматы в верховье, соответственно 8,7 и 8,8%, а для низовья, соответственно, 13,1-12,5% от годового стока. Сток, приходящийся на сульфатные и хлоридные ионы, для р. Киши Алматы в верховье составляет, соответственно 6,6 и 3,1%, а для низовья, соответственно, 17,8-5,4 % от годового стока.

Из катионов больше всего выносятся Ca^{2+} (10,6-16,3%), его суммарный сток составляет 842,4 - 2542,4 т, причем в нижних участках его больше на 371,7 т для р. Улькен Алматы и на 1390,7 т для р. Киши Алматы. Меньший суммарный сток приходится на остальные катионы: Na^+K^+ – для р. Улькен Алматы 536,0-801,0 т (8,5-9,5%), для р. Киши Алматы 310,3-2472,0 т (4,4-10,30%); Mg^{2+} – для р. Улькен Алматы 263,1-302,0 т (3,6-4,2%), для р. Киши Алматы 265,1-1193,6 т (3,8-5,0%).

Для этих исследуемых рек с возрастанием водности года или сезона происходит увеличение ионного стока (например, у р. Улькен Алматы коэффициент корреляции равен 0,89-0,95).

Представляет интерес рассчитать вынос гипотетических гидрокарбонатов кальция и магния в пересчете на

карбонаты кальция и магния по среднегодовым значениям концентрации соответствующих ионов и водному стоку (таблица 3). Установлено, что вынос CaCO_3 рекой Улькен Алматы в верховье составляет 272,6 т, в низовье - 419,7 т, соответственно, вынос MgCO_3 составляет 71,1 и 114,7 т. Для р. Киши Алматы вынос CaCO_3 в верховье составляет 236,5 т, в низовье - 604,8 т, соответственно, вынос MgCO_3 составляет 72,3 и 346,8 т. Как и следовало ожидать, нижние участки рек выносят больше карбонатных солей, чем верхние: р. Улькен Алматы на 190,7 т, р. Киши Алматы на 642,8 т.

Сопоставляя результаты исследований с данными за предшествующие годы, отметим следующее. За период с марта 2009 г по июль 2010 г (16 месяцев) водой р. Улькен Алматы в верховье вынесено 5486 т минеральных солей, а в низовье - 7135 т, причем на долю бикарбоната кальция (в пересчете на карбонат кальция) приходится в среднем 68 % от суммы всех солей [5]. Рекой Киши Алматы в верховье (Медео) за период с марта по ноябрь 2009 г. вынесено 3039 т веществ, из них гидрокарбоната кальция - 2833 т, а с января по май 2010 г., соответственно, 1737 и 1247 т, что составляет с средним за этот период 82% от суммы всех минеральных солей. В нижнем участке реки Киши Алматы водой было вынесено за 10 месяцев 2009 г. 18952 т солей, причем на долю гидрокарбоната кальция приходится 63%, а за 6 месяцев 2010 г., соответственно, 10568 т и 64%. Из данных таблицы 2 следует, что р. Киши Алматы, протекая через город Алматы, обогащается минеральными веществами на 24,7 тыс. т, иными словами, вынос солей

Таблица 2 – Водный (км^3) и ионный (т) сток р. Киши Алматы по сезонам года, 2015 г.

Сезон	$R_{\text{в}} \text{ км}^3$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl	Σ и, т	Σ и, % годового стока
Река Киши Алматы, верховье									
Зима	3,615	136,1	25,98	17,78	510,6	43,86	19,57	753,98	10,7
Весна	3,878	117,8	21,37	36,61	412,1	58,97	38,21	685,12	9,7
Лето	17,62	642,6	128,1	210,5	2582,45	242,38	129,24	3935,36	55,9
Осень	7,241	255,08	89,61	45,38	1127,42	122,68	31,00	1671,17	23,7
Всего	32,36	1151,69	265,07	310,34	4632,62	467,89	218,02	7045,63	-
Средне годовое	3,24	115,17	26,51	31,03	463,26	46,79	21,80	704,56	-
% от годового стока	-	16,3	3,8	4,4	65,8	6,6	3,1	-	-
Река Киши Алматы, низовье									
Зима	6,820	558,91	255,99	282,22	2261,2	724,07	286,46	4368,9	18,3
Весна	8,676	637,67	248,33	695,85	2758,5	1251,10	312,74	5904,2	24,7
Лето	11,790	552,96	295,53	818,05	3488,8	870,09	349,14	6374,6	26,6
Осень	11,090	792,83	393,74	675,92	3678,1	1411,43	331,93	7283,9	30,4
Всего	38,38	2542,37	1193,59	2472,04	12186,6	4256,7	1280,3	23931,6	-
Средне годовое	3,84	254,24	119,36	247,20	1218,7	425,67	128,03	2393,2	-
% от годового стока	-	10,6	5,0	10,3	50,9	17,8	5,4	-	-

Таблица 3 – Среднегодовой вынос карбонатов кальция и магния реками Улькен Алматы и Киши Алматы, 2015 г.

Река, пункт	Водный сток, км ³	Ca(HCO ₃) ₂ в пересчете на CaCO ₃	Mg(HCO ₃) ₂ в пересчете на MgCO ₃	Ca(HCO ₃) ₂ в пересчете на CaCO ₃	Mg (HCO ₃) ₂ в пересчете на MgCO ₃
		мг/л		Т	
р.УА, верховье	3,61	75,5	19,7	272,6	71,1
р.УА, низовье	3,85	109,0	29,8	419,7	114,7
р.КА, верховье	3,24	73,0	22,3	236,5	72,3
р.КА, низовье	3,84	157,5	90,3	604,8	346,8

возрастает более чем в 6 раз на нижнем участке по сравнению с верховьем.

Следует отметить, что площадь водосбора р. Киши Алматы больше (1240 км²) в 2,7 раза по сравнению с р. Улькен Алматы (461 км²), а средний за 2015 г., расход воды при выходе из гор р. Улькен Алматы (1,37 м³/с), р. Киши Алматы (1,22 м³/с) и в устьевых участках, соответственно, 1,40 м³/с и 1,44 м³/с мало отличаются. Этим объясняется большой вынос солей рекой Киши Алматы по сравнению с р. Улькен Алматы.

4. Заключение

На основании данных химического состава воды рек Улькен Алматы и Киши Алматы и их водного стока

за различные сезоны года 2015 г. рассчитан ионный сток минеральных веществ. Установлено, что суммарный ионный сток р. Улькен Алматы в верхнем пункте составлял 6285,7 т., а нижнем за те же месяцы – 8419,4 т, т.е. по течению реки возрастает в 1,3 раза. Ионный сток р. Киши Алматы в верхнем пункте составил 7044,6 т, а нижнем – 23931,5 т (в среднем) - 2393,1 т, т.е. по течению реки возрастает в 3,4 раза.

Нижние участки рек выносят больше карбонатных солей кальция и магния, чем верхние: р. Улькен Алматы на 190,7 т, р. Киши Алматы на 642,8 т.

Изменчивость стока главных ионов рек Улькен Алматы и Киши Алматы определяется антропогенным поступлением дополнительного вещества в результате непосредственного их сброса с водосборного бассейна, мелиорации, атмосферного переноса, либо диффузного загрязнения.

Список литературы

- 1 Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964. – С.215.
- 2 Бражникова Л.В. Ионный сток рек СССР. – Диссер. на соиск. уч. ст. к.г.н. – Иркутск, 1961. – С.250.
- 3 Ибрагимова М.А. Физико-химическая характеристика воды рек бассейна оз.Балхаш. – Диссер. на соиск. уч. ст. к.х.н. – Алма-Ата, 1969. – С.245.
- 4 Невская А.И. Гидрохимическая характеристика поверхностного стока засушливых районов Казахстана // Вестник АН КазССР. – 1956. – №9. – С.43-52.
- 5 Романова С.М., Куншыгар Д.Ж., Аканова Г.Ж. Вынос минеральных солей реками северного склона Иле Алатау // Поиск. – 2015. – №2. – С.141.
- 6 Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – С.541.
- 7 Никаноров А.М. Гидрохимия. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – С.351.
- 8 Алекин О.А., Бражникова Л.В. Методы расчета ионного стока // Гидрохимические материалы. – 1963. – С.135-149.
- 9 Быков В.Д., Васильев А.В. Гидрометрия. – Л.: Гидрометеиздат, 1974. – С.447.

References

- 1 Alekin OA, Brazhnikova LV (1964) Flow of solutes from the territory of the USSR [Stok rastvorenykh veshchestv s territorii SSSR]. Nauka, Moscow, USSR. P.215. (In Russian)
- 2 Brazhnikova LV (1961) Ion flow of rivers of USSR [Ionnyy stok rek SSSR]. Dissertation for Candidate of Geographic Sciences. Irkutsk, USSR. P.250. (In Russian)
- 3 Ibragimova MA (1969) Physico-chemical characteristics of water Balkhash lake basin [Fiziko-khimicheskaya kharakteristika vody rek basseyna oz.Balkhash]. Dissertation for Candidate of Chemistry Sciences. Alma-Ata, USSR. P.245. (In Russian)
- 4 Nevskaya AI (1956) Bulletin of AS of KazSSR [Vestnik AN KazSSR] 9:43-52. (In Russian)
- 5 Romanova SM, Kunshygar DZ, Akanova GZ (2015) Search [Poisk] 2:141. (In Russian)
- 6 Semenov AD (1977) Guidelines for chemical analysis of surface waters [Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh

-
- vod sushi]. Hydrometeoizdat, Leningrad, USSR. P.541. (In Russian)
- 7 Nikanorov AM (1989) Hydrochemistry [Gidrokimiya]. Hydrometeoizdat, Leningrad, USSR. P.351. (In Russian)
- 8 Alekin OA, Brazhnikova LV (1963) Hydrochemical materials [Gidrokhimicheskie materialy] 35:149. (In Russian)
- 9 Bykov VD, Vasilev AV (1974) Hydrometry [Gidrometriya]. Hydrometeoizdat, Leningrad, USSR. P.447. (In Russian)

Физико-химические свойства нефтяных эмульсий месторождений Северо-Западный Коныс и Жанаозен

Адильбекова А.О.*, Омарова К.И.,
Қарайтова М.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
*E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

Изучены физико-химические свойства нефтяных эмульсий двух различных месторождений Казахстана Северо-Западный Коныс и Жанаозен, относящихся по плотности к легким и тяжелым нефтям, соответственно. Определены качественный и количественный составы основных стабилизирующих компонентов нефтяных эмульсий (смола, асфальтенов и высокомолекулярных парафинов). Показаны степени дисперсности нефтяных эмульсий методом оптической микроскопии. Установлено, что по величине дисперсности данные пробы относятся к мелкодисперсным нефтяным эмульсиям, по склонности образовывать эмульсии – к низкостабильным (Коныс) и высокостабильным (Жанаозен) нефтяным эмульсиям. Обнаружено, что для легкой нефти месторождения Коныс ($\rho = 833 \text{ кг/м}^3$ при 20°C) содержание парафинов равно 11,5%, содержание смол – 0,69%, содержание асфальтенов – 0,19%. Такие же определения были проведены для тяжелой нефти (943 кг/м^3 при 20°C) месторождения Жанаозен: содержание парафинов превышает 30%, содержание смол равно 1,5%; содержание асфальтенов – 0,6%. Установлено, что образец нефти месторождения Жанаозен содержит 33% воды, хлористых солей – 154,8 мг/л, механических примесей – 5,22%, а в образцах нефти месторождения Северо-Западный Коныс содержание воды составляет 7,5%, содержание хлористых солей – 18 мг/л, механических примесей – 0,002%.

Ключевые слова: физико-химические свойства нефтяных эмульсий; стабилизирующие компоненты; хлористые соли; механические примеси; мелкодисперсные эмульсии; стабильность эмульсий.

Physical chemical characteristics of oil emulsions of North-West Konys and Zhanaozen oilfields

Adilbekova A.O.*, Omarova K.I.,
Karaitova M.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

Physical chemical properties of oil emulsions of two different oilfields of Kazakhstan - North-West Konys and Zhanaozen by their densities related to light and heavy oils, respectively, were studied. Qualitative and quantitative compositions of main stabilizing components of oil emulsions (resins, asphaltenes and high molecular paraffins) were determined. The dispersion degree of oil emulsions was determined using optical microscopy. It was found that samples relate to fine dispersed oil emulsions by dispersion, and to poorly stable (Konys) and highly stable (Zhanaozen) oil emulsions by ability to form emulsions. Light oil of Konys oilfield ($\rho = 833 \text{ kg/m}^3$ at 20°C) contains 11.5% of paraffins, 0.69% resins, 0.19% asphaltenes. The same measurements were carried out for heavy oil of Zhanaozen (943 kg/m^3 at 20°C) where paraffin content exceeded 30%, amount of resins was 1.5% and asphaltenes – 0.6%. The sample of Zhanaozen oilfield contains 33% of water, 154.8 mg/L chlorides, 5.22% mechanical impurities, and for oilfield samples of North-West Konys the water content was 7.5%, the content of chloride salts – 18 mg/L, and 0.002% of mechanical impurities.

Keywords: physical chemical properties of oil emulsions; stabilizing components; chlorides; mechanical impurities; fine dispersed emulsions; emulsions stability.

Солтүстік-Батыс Қоныс және Жаңаөзен кен орындары мұнай эмульсияларының физико-химиялық қасиеттері

Адильбекова А.О.*, Омарова К.И.,
Қарайтова М.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

Тығыздығы бойынша жеңіл және ауыр мұнайларға жататын Солтүстік-Батыс Қоныс және Жаңаөзен кен орындары мұнайларының физико-химиялық қасиеттері зерттелді. Мұнай эмульсияларының тұрақтандырғыш компоненттерінің (шайырлар, асфальтендер және жоғары молекулалық парафиндер) сапалық және сандық құрамы анықталды. Оптикалық микроскопия әдісі арқылы мұнай эмульсияларының дисперстілік дәрежесі көрсетілді. Дисперстілік дәрежесі бойынша мұнай үлгілері ұсақ дисперсті мұнай эмульсияларына, ал эмульсия түзу қабілеті бойынша тұрақтылығы төмен (Қоныс) және тұрақтылығы жоғары (Жаңаөзен) мұнай эмульсияларына жататыны анықталды. Қоныс кен орнының жеңіл мұнайындағы (20°C -ғы $\rho = 833 \text{ кг/м}^3$) парафиндердің мөлшері 11,5% шайырлар – 0,69%, асфальтендер мөлшері – 0,19% тең. Жаңаөзен мұнайы (20°C -ғы $\rho = 943 \text{ кг/м}^3$) үшін де осындай зерттеулер нәтижелері бойынша парафиндердің мөлшері 30% артады, шайырлар мөлшері 1,5%; асфальтендер 0,6% құрайды. Жаңаөзен кен орнының мұнайы құрамында 33% су, хлор тұздары – 154,8 мг/л, механикалық қоспалар 5,22% бар екені анықталды. Ал Солтүстік-Батыс Қоныс кен орнының мұнайында судың мөлшері 7,5%, хлорлы тұздардың – 18 мг/л, механикалық қоспалардың – 0,002% тең.

Түйін сөздер: мұнай эмульсияларының физико-химиялық қасиеттері; тұрақтандырғыш компоненттер; хлорлы тұздар; механикалық қоспалар; ұсақ дисперсті эмульсиялар; эмульсиялардың тұрақтылығы.



Физико-химические свойства нефтяных эмульсий месторождений Северо-Западный Коныс и Жанаозен

Адилбекова А.О.*, Омарова К.И., Карайтова М.

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

*E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

1. Введение

Обводнение сырой нефти различных месторождений вызывает серьезные осложнения при добыче, подготовке, транспорте и переработке нефти, так как водонефтяные эмульсии обладают высокой вязкостью и устойчивостью к разрушению [1]. Образование эмульсии начинается при движении нефти к устью скважины и продолжается при дальнейшем движении по промысловым коммуникациям, т.е. эмульсии образуются там, где происходит непрерывное перемешивание нефти с водой. Содержание воды в нефти приводит к удорожанию ее транспортировки и переработки [2].

Наибольшая доля энергозатрат в системе подготовки нефти связана с необходимостью разрушения стабильных эмульсий, которые вызывают коррозию и абразивный износ оборудования. Поэтому проблема обезвоживания нефтяных эмульсий является актуальной задачей для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей. Для эффективного разрушения водонефтяных эмульсий необходимо понимать природу стабилизации высокоустойчивых эмульсий различных месторождений [3].

Природными эмульгаторами нефтяных эмульсий могут быть низко- и высокомолекулярные компоненты нефти с достаточной поверхностной активностью (соли щелочноземельных нафтеновых кислот, карбоновые кислоты, асфальтены, смолы, высокомолекулярные парафины), а также твердые эмульгаторы, образуемые высокодисперсными частицами пород и микрокристаллами парафинов [4-7]. В природных условиях эмульгаторы всех групп часто встречаются одновременно в различных соотношениях в зависимости от содержания смол и нафтеновых кислот в нефти. Асфальтены, находясь в сырой нефти в коллоидно-дисперсном состоянии, концентрируются на поверхности раздела фаз и обра-

зуют защитную пленку. Этот процесс является необратимым. Поэтому эмульсионные свойства нефтей зависят от количественного содержания асфальтенов. Нефти, подвергнутые деасфальтизации, не способны к образованию стойких эмульсий [5].

Главным фактором, определяющим состояние асфальтенов в нефти, является углеводородный состав нефти, т.е. наличие смол и парафинов, которые также являются стабилизаторами нефтяной эмульсии. Парафиновые стабилизаторы придают защитным оболочкам на каплях эмульгированной воды высокую прочность. Асфальто-смолистый компонент – необходимая часть защитной оболочки, обеспечивающая прочные контакты частиц парафинового компонента, как между собой, так и с водной поверхностью капель. Прочность структурно-механического слоя со временем увеличивается из-за концентрирования высокомолекулярных стабилизаторов, т.е. происходит так называемое «старение» нефти [2, 8].

Процесс разрушения нефтяных эмульсий с применением деэмульгаторов является физико-химическим и зависит от компонентного состава и свойств защитных оболочек природных стабилизаторов обрабатываемых нефтяных эмульсий. Присутствие механических примесей в водонефтяных эмульсиях также увеличивает их устойчивость и требует применения для деэмульгирования больших количеств деэмульгаторов. На развитой поверхности частиц твердой фазы происходит адсорбционное поглощение молекул деэмульгатора, следствием чего является увеличение его удельного расхода, необходимого для расслоения нефти [3, 8].

Целью данной работы является изучение качественного и количественного состава основных стабилизирующих компонентов нефтяных эмульсий (смол, асфальтенов и парафинов) двух месторождений нефти РК Северо-Западный

Коньс и Жанаозен. В настоящее время физико-химические свойства и устойчивость нефтяных эмульсий месторождений РК описаны в литературе недостаточно [9-11]. Физико-химические свойства нефтяных эмульсий месторождений Коньс и Жанаозен ранее не были изучены с точки зрения природы и количества стабилизирующих компонентов в сырой нефти. Поэтому выбор эффективных деэмульгаторов на месторождениях проводится в основном методом подбора без соответствующего теоретического обоснования, основанном на знании механизмов устойчивости и разрушения водонефтяных эмульсий. Для изучения были выбраны именно пробы данных месторождений, так как они представляют собой образцы легкой и тяжелой нефти.

Для подготовки нефти к переработке необходимо также знать степень обводненности нефти, поэтому было исследовано содержание воды, растворенных в ней хлористых солей, минеральных примесей для нефтей данных месторождений и соответствие их содержания СТ РК 1347-2005 [12].

2. Эксперимент

В качестве объектов исследования были изучены нефти месторождения Северо-Западный Коньс Кызылординской области ($\rho = 833 \text{ кг/м}^3$ при 20°C) и месторождения Жанаозен (943 кг/м^3 при 20°C). Образцы нефти для исследования были предоставлены сотрудниками лабораторий месторождения Коньс и сотрудниками АО КИНГ («Казахстанский институт нефти и газа»).

Метод определения содержания воды в нефти. Определение содержания воды в нефти проводили методом Дина-Старка по ГОСТ 1314-2004. Этот метод основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями. Рассчитывали объемную долю воды, %, в нефти.

Метод определения содержания хлористых солей в нефти. Определение содержания хлористых солей проводили по ГОСТ 21534. Сущность метода заключается в извлечении хлористых солей из нефти водой и индикаторном титровании водной вытяжки при помощи $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. К водному экстракту из нефти приливали 0,2 моль/л раствора HNO_3 до pH 4 и 10 капель дифенилкарбазида и титровали до появления слабого розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Метод определения содержания механических примесей в нефти. Массовое содержание механических примесей определили по ГОСТ 6370, ISO 3735. Навеску испытуемой обезвоженной нефти растворяли в бензине. Раствор фильтровали через сухой бумажный фильтр, который был высушен и взвешен. По привесу фильтра находили количество механических примесей [12].

Оптический метод определения дисперсности нефтяной эмульсии. Дисперсность водных капель была определена при помощи оптического микроскопа. Каплю нефти помещали на стеклянную пластину и распределяли

на ее поверхности. Изображения были получены с помощью микроскопа «Leica DM6000M» в Национальной нанотехнологической лаборатории КазНУ им. аль-Фараби.

Определение содержания асфальтенов и смол в составе нефти было проведено согласно ГОСТ 11858-66, ASTM D 6560. Метод заключался в выделении асфальтенов n-гептаном или петролевым эфиром из нефти и последующем отделении их фильтрацией. Смолы, растворенные в фильтрате, адсорбировались на силикагеле и затем адсорбировались спирто-толуольной смесью.

Определение содержания парафинов в нефти было проведено согласно ГОСТ11851-85. Метод заключался в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ из нефти и последующем выделении парафинов смесью ацетона и толуола при температуре -20°C . Определение содержания парафинов, асфальто-смолистых веществ в составе нефти было проведено в испытательной лаборатории ТОО «Ойлсерт Интернешнл».

ИК-спектроскопический анализ нефти. ИК-спектроскопический анализ образцов нефти был проведен на Фурье ИК-спектрометре «Spectrum - 65» (PerkinElmer) в области $4000 - 450 \text{ см}^{-1}$.

Газохроматографический анализ состава нефти. Исследуемые образцы нефти, предварительно обезвоженной методом азеотропной перегонки, анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 7890A/5975C (Agilent, США), оснащенном автосамплером Combi-PAL (CTC Analytics, Швейцария) в лаборатории ЦФХМА КазНУ им. аль-Фараби. Растворенные в хлороформе образцы объемом 0,2 мкл вводили в испаритель - устройство для ввода проб газового хроматографа, нагретый до 280°C с делением потока 100:1. Хроматографировали в режиме постоянной скорости гелия (чистота 99,995 %, Оренбург-Техгаз, Россия), составляющей 1 мл/мин, на колонке DB-5MS длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Температуру программировали от 50°C (выдержка 1 мин) до 310°C (выдержка 30 мин) со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Время анализа 57 мин. Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме регистрации ионного тока в интервале массовых чисел 34-400. Температуры интерфейса, источника ионов и квадруполя составляли 310 , 230 и 150°C , соответственно. Регистрацию и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Agilent MSD ChemStation ver. E.02.02 SP1. Идентификацию пиков проводили с использованием библиотеки NIST'08.

Все измерения были повторены три раза для каждого образца нефти.

3. Результаты и обсуждения

Устойчивость нефтяных эмульсий различных месторождений сильно отличается и определяется качественным и количественным составом стабилизирующих компонентов, которые образуют на

границе раздела вода – нефть развитый адсорбционный слой ПАВ с высокой структурной вязкостью. Эффективными стабилизаторами являются природные компоненты нефти – маслорастворимые высокомолекулярные ПАВ – смолы, асфальтены, парафины. Соотношение стабилизирующих компонентов значительно меняется при изменении степени обводненности нефтяных эмульсий даже одно и того же месторождения. Устойчивость эмульсий определяется взаимодействием между асфальтенами и смолами и их количественным соотношением [13].

Нефти, добываемые в Казахстане, варьируются от легких до тяжелых. Запасы тяжелых нефтей значительно превышают запасы легких и маловязких нефтей [14]. Тяжелые нефти характеризуются высокой плотностью, высоким содержанием асфальтенов, смол и образуют высокостабильные эмульсии [4].

Поэтому подготовка нефти к переработке включает, в первую очередь, обезвоживание и обессоливание нефти, т.е. разрушение нефтяной эмульсии. В работе были изучены физико-химические свойства нефтяных эмульсий, которые, в свою очередь, влияют на их устойчивость. Содержание стабилизирующих компонентов в нефти различных месторождений может быть различным. Следовательно, и устойчивость нефтяных эмульсий, которые следует разрушить, может быть разной [3, 4, 13].

Были определены количества основных стабилизирующих компонентов нефти для нефтяных эмульсий различных месторождений, отличающихся по плотности.

Обнаружено, что для легкой нефти ($\rho = 833 \text{ кг/м}^3$ при 20°C) месторождения Северо-Западный Коныс Кызылординской области содержание парафинов равно 11,5%; содержание смол равно 0,69%; содержание асфальтенов – 0,19%. Такие же определения были проведены для тяжелой нефти (943 кг/м^3 при 20°C) месторождения Жанаозен. Установлены следующие количества для данных компонентов: содержание парафинов превышает 30%, содержание смол равно 1,5%; содержание асфальтенов – 0,6%.

Такое содержание высокомолекулярных парафинов, асфальтенов и смол в исследуемых образцах нефти способствует стабилизации глобул воды в нефтяных эмульсиях [8]. Известно, что нефти по склонности к образованию эмульсии в зависимости от содержания смол, асфальтенов и физико-химических характеристик можно

подразделить на три группы: высокоэмульсионные, среднеэмульсионные, низкоэмульсионные (таблица 1).

Согласно таблице 1, нефть месторождения Жанаозен относится к среднестабильным эмульсиям по содержанию высокомолекулярных компонентов, а по плотности и вязкости – к высокостабильным эмульсиям, тогда как легкая нефть месторождения Северо-Западный Коныс – к низкостабильным эмульсиям.

Для изучения качественных составов стабилизирующих компонентов нефти были использованы ИК-спектроскопический метод и метод газовой хроматографии. ИК-спектры для нефти месторождения Жанаозен показывают наличие парафиновых структур нормального и разветвленного строения, длинноцепочечные парафины (полосы при $2954,51$; $2850,24$; $1462,87$; $1377,13$; $719,77 \text{ см}^{-1}$). Полосы при $1162,25 \text{ см}^{-1}$ и $1073,08 \text{ см}^{-1}$ соответствуют ароматическим структурам, $1631,81 \text{ см}^{-1}$ – нафтеновым связям. Наличие полос, отвечающих конденсированным бензольным кольцам, подтверждает наличие асфальтенов и смол, так как в состав молекулы асфальтена входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из нескольких циклов (рисунок 1). При переходе от смол к асфальтенам увеличивается количество конденсированных циклов, гетероатомов.

Данные ИК-спектров пробы легкой нефти месторождения Северо-Западный Коныс (рисунок 2) показали, что данную нефть можно классифицировать как метановую нефть, так как в ее составе в большом количестве присутствуют n-алканы. Кроме того, присутствуют полосы поглощения, характерные для $\nu=2851 \text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{-CH}_2$), 2729 см^{-1} – карбонильные соединения, 1605 см^{-1} – бензольные группы, 1463 см^{-1} – производные алкилбензолов, 1377 см^{-1} – алканы ($\delta\text{-C(CH}_3\text{)}$), 1032 см^{-1} – ароматические соединения, (монозамещенные $\delta\text{-CH}$), 873 см^{-1} и 812 см^{-1} – ароматические соединения (тризамещенные $\delta\text{-CH}$ 1,2,4) и 720 см^{-1} – соответствуют длинноцепочечным алканам.

Методом газовой хроматографии установлено, что в составе нефти месторождения Коныс преобладают легкие фракции, а также n-алканы $\text{C}_9\text{-C}_{20}$ в большом количестве. Для пробы нефти Жанаозен хроматограмма также показывает наличие низших углеводородов нормального строения (рисунок 3 а, б).

Результаты газовой хроматографии коррелируют с результатами ИК-спектрометрического анализа.

Таблица 1 – Классификация нефтей по склонности к образованию эмульсий [2]

Стабильность	Физико-химические характеристики нефтей			
	плотность, кг/м^3	кинематическая вязкость, $\nu \cdot 10^{-6}$ $\text{м}^2/\text{с}$	содержание, %	
			асфальтены	смолы
Высокоэмульсионные	860-890	Выше 15	2-4	8-20
Среднеэмульсионные	840-860	7-12	0,6-1,5	5-8
Низкоэмульсионные	700-840	4-8	0,7-1	До 5

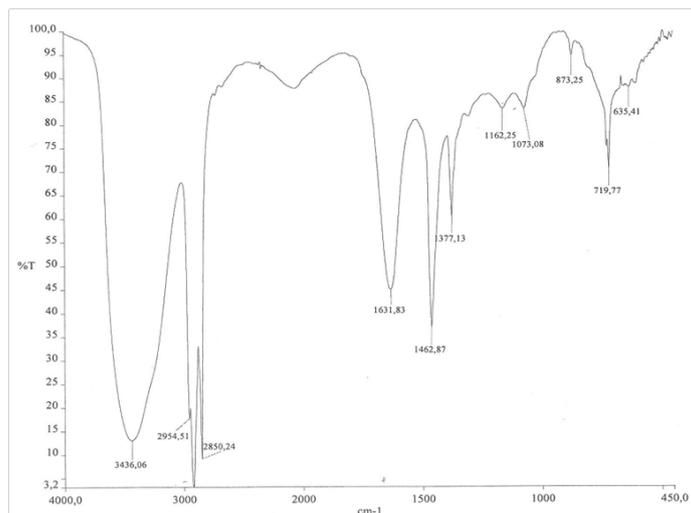


Рисунок 1 – ИК-спектр пробы сырой нефти месторождения Жанаозен

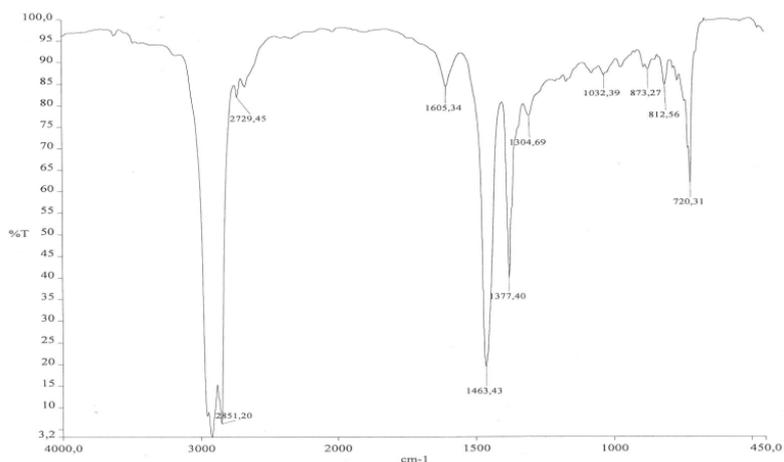


Рисунок 2 – ИК-спектр пробы сырой нефти месторождения Северо-Западный Коныс

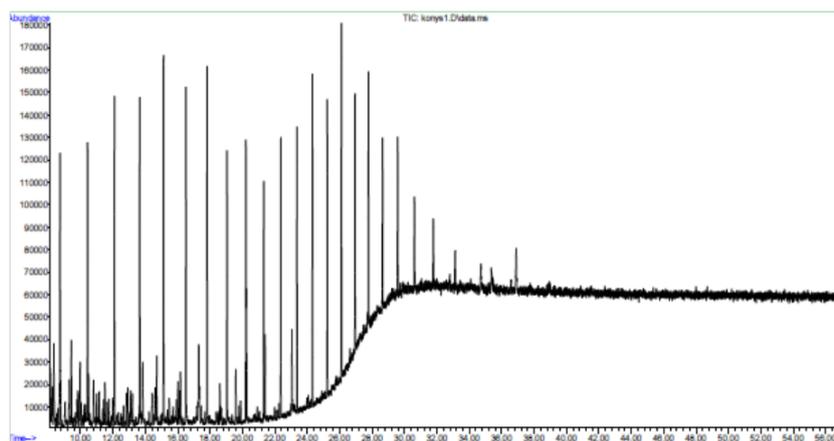
ИК-спектры пробы нефти Жанаозен показывают пики, соответствующие области поглощения гидроксильных групп ν -ОН $3436,06 \text{ см}^{-1}$, $3434,11 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии воды в составе сырой нефти.

Установлено, что образец нефти месторождения Жанаозен содержит 33% воды, а в образцах нефти месторождения Северо-Западный Коныс содержание воды 7,5%. Вода в сырой нефти содержится в диспергированном состоянии. Дисперсность является важной характеристикой эмульсий, влияющей на их свойства, такие как вязкость и плотность, способность к деэмульсации. Нефтяные эмульсии носят полидисперсный характер. Микрофотографии проб позволяют определить дисперсность нефтяной эмульсии вода/нефть (рисунки 4-5).

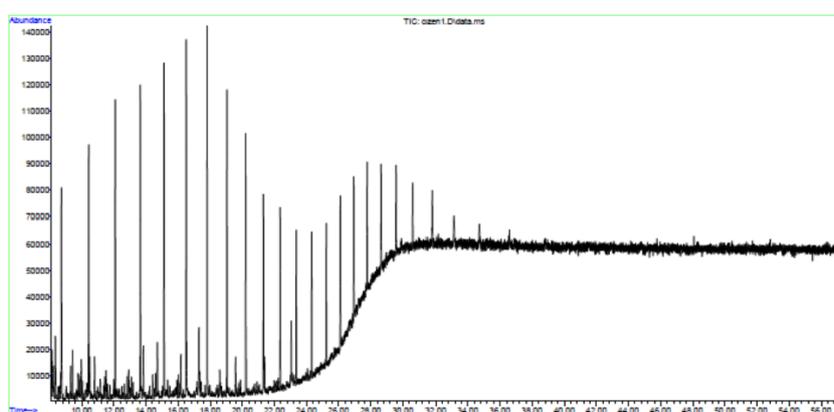
Размер частиц глобул воды, судя по изображениям для пробы нефти Коныс, равно примерно 1,4-11,9 мкм, для

пробы Жанаозен – 2-10 мкм. Микрофотографии проб эмульсий вода/нефть нефти Жанаозен ясно показывают, что капли воды окружены слоем определенной толщины. Это могут быть адсорбционные слои, сформированные также твердыми частицами механических примесей, которые могут быть гидрофобной природы или так называемые «черные эмульгаторы», состоящие из асфальтенов и смол. По величине дисперсности данные пробы относятся к мелкодисперсным нефтяным эмульсиям.

Отрицательное воздействие оказывают механические примеси, присутствующие в нефти [8]. Количество механических примесей были равны 0,002% (Коныс), и 5,22% (Жанаозен). Как видно, в нефти обоих месторождений содержание воды, хлористых солей и механических примесей значительно превышает их допустимое количество для переработки нефти [9]. Содержание хлористых солей для



а)



б)

Рисунок 3 – Хроматограммы проб нефти Северо-Западный Коныс (а), Жанаозен (б)

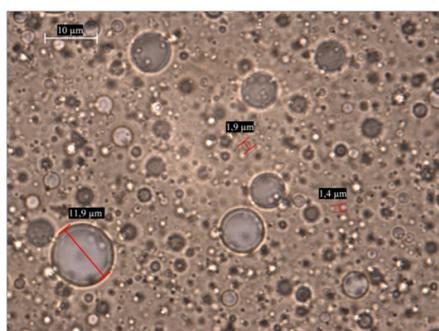


Рисунок 4 – Микрофотография пробы нефтяной эмульсии месторождения Северо-Западный Коныс

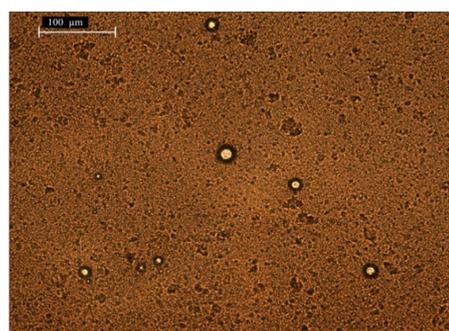


Рисунок 5 – Микрофотография пробы нефтяной эмульсии месторождения Жанаозен

нефти месторождения Жанаозен – 154,8 мг/л, а для нефти месторождения Коныс – 18 мг/л. В настоящее время, как показывает отечественный и международный опыт, требования для нефти, поступающей на НПЗ, повышаются и содержание воды должно быть не более 0,2%, хлористых солей – 3 мг/л и механических примесей не выше 0,005%. Как было сказано выше, вода и хлористые соли наносят

значительный ущерб при транспорте и переработке нефти, вызывая коррозию оборудования. Механические примеси могут отлагаться на стенках трубопроводов и оборудования, уменьшая их поперечное сечение и вызывая износ оборудования. Кроме того, механические примеси также оказывают стабилизирующее действие на эмульсию вода/нефть, образуя твердые стабилизаторы нефти. Устойчивость эмуль-

сии в присутствии твердых стабилизаторов определяется их количественным содержанием и природой частиц. Твердые частицы могут адсорбционно поглощать молекулы деэмульгатора [2, 15]. Поэтому сравнительно высокое содержание механических примесей в пробе нефти месторождения Жанаозен способствует стабилизации нефтяной эмульсии за счет развитой поверхности твердой фазы (рисунок 5), на которой может происходить как физическая адсорбция, так и хемосорбция асфальтенов и смол с образованием межфазных слоев высокой механической прочности.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования свойств нефтяных эмульсий двух месторождений Северо-Западный Коныс и Жанаозен показали, что нефти отличаются по физико-химическим свойствам и составу, что может влиять на устойчивость нефтяных эмульсий. Исследование состава стабилизирующих компонентов образцов двух нефтей

позволило разделить их по склонности образовывать эмульсии на низкостабильную (Коныс) и близкую к высокостабильной (Жанаозен) нефтяные эмульсии. Изучение физико-химических характеристик нефтяных эмульсий позволит прогнозировать подбор эффективных деэмульгаторов, растворителей для деэмульгаторов, используемых для разрушения водонефтяных эмульсий, что будет продолжением данных исследований.

Благодарность

Данная работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 4782/ГФ4 «Разработка деэмульгаторов на основе композиций низко- и высокомолекулярных ПАВ для разрушения водонефтяных эмульсий». Авторы выражают благодарность сотрудникам Национальной нанотехнологической лаборатории и ЦФХМА КазНУ имени аль-Фараби за помощь в проведении анализов.

Список литературы

- 1 Тронов В.П. Промысловая подготовка нефти. – Казань: Фэн, 2000. – 416 с.
- 2 Елеманов Б.Д., Герштанский О.С. Осложнения при добыче нефти. – М.: Наука, 2007. – 420 с.
- 3 Ибрагимов И.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. и др. Осложнения в нефтедобыче. – Уфа: Монография, 2003. – 302 с.
- 4 Ермаков С.А., Мордвинов А.А. О влиянии асфальтенов на устойчивость водонефтяных эмульсий // Нефтегазовое дело. – 2007. – №1. – С.1-9.
- 5 Joshi N.B., Mullins O.C., Abdul J., Creek J. and McFadden J. Asphaltene precipitation from live crude oils // Energy & Fuels. – 2001. – Vol.15. – P.979-986.
- 6 McLean J.D., Kilpatrick P.K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – Vol.189. – P.242-253.
- 7 Yarranton H.W., Hussein H., Masliyah J. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – Vol.228. – P.52-63.
- 8 Фукс И.Г. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов / под. ред. Туманян Б.П. – М.: Техника, 2001. – 95 с.
- 9 Надиров Н.К. Водонефтяная смесь и проблемы ее разделения // Нефть и газ. – 2010. – №3. – С.72-78.
- 10 Нурабаев Б.К. Эффективная технология обессоливания парафинистых нефтей месторождения Озен // Нефть и газ. – 2010. – №3. – С.39-41.
- 11 Ахметкалиев Р.Б. О механизме разделения устойчивых водонефтяных эмульсий // Нефть и газ Казахстана. – 1998. – №4. – С.59-63.
- 12 СТ РК 1347-2005 «Нефть. Общие технические условия».
- 13 Xia L., Lu S., Cao G. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol.271 – P.504-506.
- 14 Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Высоковязкие нефти: анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2005. – №1. – С.1-17.
- 15 Yan N., Gray M., Masliyah J. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol.193. – P.97-107.

References

- 1 Tronov VP (2000) Preparation of oil on oilfield [Promyslovaya podgotovka nefiti]. Fen, Kazan, Russia. (In Russian)
- 2 Elemanov BD, Gershtanskii OS (2007) Complications at Oil Recovery [Oslozhneniya pri dobyche nefiti]. Science, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Ibragimov IG, Hafiz AR, Shaidakov VV et al (2003) Complications in oil production [Oslozhneniya v nefte dobyche]. Monograph, Ufa, Russia. (In Russian)
- 4 Ermakov SA, Mordvinov AA (2007) Petroleum Engineering [Neftegazovoe delo] 1:1-9.

- 5 Joshi NB, Mullins OC, Abdul J, Creek J, McFadden J (2001) *Energ Fuel* 15:979-986. <http://dx.doi.org/10.1021/ef010047l>
- 6 McLean JD, Kilpatrick PK (1997) *J Colloid Interf Sci* 189(2):242-253. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1997.4807>
- 7 Yarranton HW, Hussein H, Masliyah J, (2000) *J Colloid Interf Sci* 228:52-63. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2000.6938>
- 8 Fuks GI (2001) *Colloid Chemistry of Oil and Oil Products [Kollodnaya himiya nefti i nefteproductov]*. Technique, Moscow. (In Russian)
- 9 Nadirov NK (2010) *Oil and Gas [Neft i gaz]* 3:72-78. (In Russian)
- 10 Nurabaev BK (2010) *Oil and Gas [Neft i gaz]* 3:39-41. (In Russian)
- 11 Ahmetkaliev RB (1998) *Oil and Gas of Kazakhstan [Neft i gaz Kazakhstana]* 4:59-63. (In Russian)
- 12 Ministry of Industry and Trade of Kazakhstan (2005) ST RK 1347-2005 "Oil. General technical terms». (In Russian)
- 13 Xia L, Lu S, Cao G (2004) *J Colloid Interf Sci* 271:504-506. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.027>
- 14 Polischuk YM, Yaschenko IG (2005) *Petroleum Engineering [Neftegazovoe delo]* 1:1-17. (In Russian)
- 15 Yan N, Gray M, Masliyah J (2001) *Coll Surf A* 193:97-107. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00748-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00748-8)

Концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах и атмосферных осадках в городах Алматы и Астана

¹Оразбаева Д.С.*, ²Каратаева Ұ.Ә,
¹Кенесов Б.Н., ²Бейсембаева К.А.,
²Мейрамкулова К.С.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан
*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

БТЭК (бензол, толуол, этилбензол и ксилол) являются одной из наиболее опасных групп органических токсикантов по объемам выбросов и рискам для здоровья населения. БТЭК присутствуют практически во всех техногенных и природных объектах. Наибольший риск здоровью населения представляет загрязнение БТЭК в городах, характеризующихся высокими плотностями населения и объемами выбросов БТЭК в окружающую среду. Целью данной работы было определение концентраций бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в образцах почв и атмосферных осадков, отобранных в городах Алматы и Астана. Скрининг и количественное определение аналитов проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. В качестве пробоподготовки использовали метод твердофазной микроэкстракции. В образцах почв, отобранных в городах Алматы и Астана, концентрации бензола составили от 25,7 до 455 нг/г, толуола - от 9,9 до 375 нг/г, этилбензола - от 1,8 до 386 нг/г, о-ксилола - от 2,4 до 217 нг/г. Концентрации БТЭК в образцах атмосферных осадков варьировались в диапазоне 8,2-21,2 нг/г для бензола; 0,8-5,1 нг/г для толуола; 0,1-1,1 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола. Содержание БТЭК в исследованных почвах в городах Алматы и Астана в среднем в десятки раз выше, чем в европейских городах.

Ключевые слова: бензол; толуол; этилбензол; ксилол; ароматические углеводороды; почва; газовая хроматография; твердофазная микроэкстракция

Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in soil and atmospheric precipitations in the cities of Almaty and Astana

¹Orazbayeva D.S.*, ²Karatayeva U.A.,
¹Kenessov B.N., ²Beysembayeva K.A.,
²Meyramkulova K.S.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) is one of the most dangerous groups of organic toxicants in terms of emissions and risks to public health. BTEX are present in almost all technogenic and natural objects. The greatest risk to public health is caused by BTEX contamination of cities characterized by high population densities and emissions to the environment. The aim of this work was to determine the concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in samples of soils and atmospheric precipitations selected in the cities of Almaty and Astana. Screening and quantification of analytes was performed by gas chromatography - mass spectrometry. Solid-phase microextraction was used for sample preparation. In the soil samples collected in the cities of Almaty and Astana, the concentrations of analytes ranged from 29.9 to 455 ng/g for benzene, from 9.9 to 375 ng/g for toluene, from 1.8 to 386 ng/g for ethylbenzene, and from 2.4 to 217 ng/g for o-xylene. Concentrations of BTEX in samples of atmospheric precipitations varied in the range of 8.2-21.2 ng/g for benzene; 0.8-5.1 ng/g for toluene; 0.1-1.1 ng/g for ethylbenzene; and 0.2-0.5 ng/g for o-xylene. BTEX concentrations in analyzed soil samples were in average ten times higher than those measured in European cities.

Keywords: benzene; toluene; ethylbenzene; xylene; aromatic hydrocarbons; soil; gas chromatography; solid phase microextraction

Алматы мен Астана қалаларының топырақтар мен атмосфералық жауын-шашын нысандарында бензол, толуол, этилбензол және о-ксилолдың концентрациялары

¹Оразбаева Д.С.*, ²Каратаева Ұ.Ә,
¹Кенесов Б.Н., ²Бейсембаева К.А.,
²Мейрамкулова К.С.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

²Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана қ., Қазақстан
*E-mail: orazbayeva@cfhma.kz

БТЭК (бензол, толуол, этилбензол и ксилол) шығарылу көлемі және халық денсаулығына қатері жағынан органикалық токсиканттардың ең қауіпті топтардың бірі болып табылады. БТЭК бүкіл техногендік және табиғи нысандарда кездеседі. Халық денсаулығына ең үлкен қатерің тигізетіні – БТЭК-мен халықтың тығыздығы жоғары және БТЭК шығарындылары көп қалалардың ластануы болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты Алматы және Астана қалаларында алынған топырақ пен жауын-шашын нысандарында бензол, толуол, этилбензол мен о-ксилол концентрацияларын анықтау болды. Скрининг және сандық анықтау масс-спектрлік детектрлеумен үйлескен газ хроматография әдісімен жүзеге асырылды. Үлгі дайындауда қатты фазалы микроэкстракция тәсілі қолданылды. Астана және Алматы қалаларында жиналған топырақ сынамаларындағы бензол концентрациялары 29,9 - 455 нг/г аралығында, толуол 9,9-375 нг/г; этилбензол 1,8-386 нг/г; о-ксилол 2,4-217 нг/г аралығында болып табылды. Жауын-шашын нысандарында концентрациялар бензол үшін 8,2-21,2 нг/г; толуол үшін 0,8-5,1 нг/г; этилбензол үшін 0,1-1,1 нг/г; о-ксилол үшін 0,2-0,5 нг/г аралығында жататыны анықталды. Алматы және Астана қалаларының зерттелген топырақтарында БТЭК мөлшелері Еуропаның қалаларымен салыстырғанда он шақты рет артық болып шықты.

Түйін сөздер: бензол; толуол; этилбензол; ксилол; ароматтық көмірсутектер; топырақ; газ хроматографиясы; қатты фазалы микроэкстракция



Концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах и атмосферных осадках в городах Алматы и Астана

¹Оразбаева Д.С. *, ²Каратаева Ұ.Ә., ¹Кенесов Б.Н., ²Бейсембаева К.А., ²Мейрамкулова К.С.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

*E-mail: orazbayeva@cfnma.kz

1. Введение

Определение летучих органических соединений (ЛОС) в природных и техногенных объектах является важной частью экологического мониторинга. Одной из наиболее токсичных групп органических соединений являются ароматические углеводороды. По объемам выбросов моноароматические углеводороды – бензол, толуол, этилбензол и ксилолы (БТЭК), выделяют как наиболее опасную для окружающей среды (ОС) и здоровья человека группу ЛОС. Токсические эффекты БТЭК связаны с их доказанной (бензол) или предполагаемой (другие БТЭК) канцерогенностью, нарушениями деятельности эндокринной и центральной нервной систем [1]. Согласно классификации канцерогенов по принципу весомости доказательств, разработанной Агентством по Защите Окружающей Среды (US EPA), бензол включен в группу А – веществ с доказанным канцерогенным воздействием на человека, в то время как канцерогенность других БТЭК не изучена.

Источниками загрязнения почвы и поверхностных вод БТЭК являются разливы и утечки нефти, автомобильного топлива (бензин, керосин и дизельное топливо), растворителей и продуктов на их основе (лаки, краски, резины, пестициды, детергенты и смачиватели) [2], а также захоронение отходов, содержащих БТЭК [3,4]. Также БТЭК могут адсорбироваться почвой и поверхностными водами из загрязненного воздуха, как, впрочем, имеет место и обратное загрязнение. БТЭК обладают высоким миграционным потенциалом в почве вследствие своей относительно высокой устойчивости к деградации и растворимости в воде. При определении бензола и толуола на территории бывшего завода по производству растворителей в Китае, концентрации аналитов на глубине 2-4 м в 3-5 раз превышали концентрации в поверхностных слоях почвы, при

этом с момента аварийного загрязнения территории прошло более 5 лет [5]. Высокую миграционную способность БТЭК подтверждают результаты их определения в подземных водах, где следы их загрязнения были обнаружены на глубинах 0-5 и 15-60 м [6].

В Республике Казахстан мониторинг состояния окружающей среды осуществляется РГП «Казгидромет» [7], которое ежеквартально публикует отчеты о состоянии окружающей среды в основных населенных пунктах. В представленных отчетах отсутствуют какие-либо данные о загрязнении почв, воды и атмосферных осадков ЛОС. Основными источниками загрязнений ЛОС в г. Алматы являются автотранспорт, ТЭЦ и частное отопление [8]. В воздухе г. Алматы определяли БТЭК методом твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС) [9]. Найденные концентрации составили от 24 до 89; от 32 до 96; от 6 до 23 и от 7 до 32 мкг/м³, для БТЭК, соответственно. Такое варьирование концентраций может быть вызвано наличием локальных источников загрязнения и слабой продуваемостью города. Также загрязненная почва может являться причиной локального повышения концентраций БТЭК в воздухе.

В настоящий момент в научной литературе отсутствуют данные о концентрациях БТЭК в почвах г. Алматы и Астана. В 2015 г. был проведен скрининг фенола, одного из продуктов трансформации БТЭК, в образцах почв г. Алматы, где он был обнаружен в 18 из 29 образцов [10]. По результатам количественного определения с использованием ТФМЭ-ГХ-МС и метода добавок, максимальная концентрация фенола составила 440 мкг/кг.

Целью данной работы было определить концентрации БТЭК в образцах почв и атмосферных осадков, отобранных в городах Алматы и Астана.

2. Эксперимент

2.1. Реактивы и оборудование

Бензол (99,9%), толуол (99,9%), этилбензол (99,8%), о-ксилол (97%) были приобретены у Sigma-Aldrich (Германия). Все рабочие растворы готовили растворением чистых веществ в метаноле (99%) (AppliChem, Германия).

Все калибровочные и исследуемые образцы готовились в виалах для парофазного анализа объемом 20 мл (НТА, Италия) с алюминиевыми обжимными крышками и прокладками из политетрафторэтилена/силикона (Zhejiang Aijiren Technology Co., Цюйчжоу, Чжэцзян, Китай). Виалы и прокладки перед анализом кондиционировали в течение 2 ч при температуре 140°C.

Анализы проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором 6890N/5973N (Agilent, США), оснащенном автосамплером Combi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью автоматизации твердофазной микроэкстракции).

2.2. Отбор проб

Для предварительной оценки загрязненности почв БТЭК было отобрано 29 проб в г. Алматы и 3 пробы в г. Астана. Отбор образцов почв в г. Алматы проводили в период с 17 по 24 июля 2015 г., в г. Астана – 23 февраля 2016 г. Образцы почв, отобранные в г. Астана, транспортировали в лабораторию в течение 24 ч. После поступления пробы в лаборатории хранили не более 7 дней.

Пробоотбор проводили на предположительно загрязненных участках (территории, прилегающие к АЗС (автомобильным заправочным станциям), крупным авто-трассам, парковкам) и в жилых районах города. Образцы почвы № 5, 16, 23 и 27 из г. Алматы были отобраны на территориях АЗС по ул. Шаляпина, ул. Толе би, пр. Райымбека и ул. Утеген батыра, соответственно. Карта отбора проб, составленная при помощи картографического сервиса Google Maps, доступна по ссылке в источнике [11]. Образцы почвы в г. Астана были отобраны в сквере у гостиницы «Акжайык», вдоль крупной автомагистрали (ул. Богенбай батыра) и в парковой зоне при доме приемов «Салтанат Сарайы».

Отбор проб проводили в виалы объемом 20 мл. Во избежание потерь ЛОС в воздушное пространство над пробой виалы полностью заполняли почвой. Пробы почв не усредняли, так как традиционный пробоотбор с усреднением почв приводит к практически полной потере летучих органических соединений из пробы (до 90-99 %) [12]

Образцы снега в г. Астана были отобраны одновременно в шести точках 23 февраля 2016 года, пробы дождевой воды в г. Алматы были отобраны в пяти точках 9 апреля 2016 года. Пробы перед анализом хранились не более пяти дней при температуре 4°C.

2.3. Параметры ГХ-МС

Хроматографирование проводили с использованием капиллярной колонки DB-WAXetr (Agilent, США) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,50 мкм при постоянной скорости газа-носителя, равной

1,0 мл/мин. Программа нагрева хроматографической колонки: выдержка 1 мин при 40°C, нагрев со скоростью 10°C/мин до 160°C, выдержка 2 мин. Полное время хроматографирования – 15 мин. Температуры инжектора, квадруполь и источника ионов МСД составляли 240, 150 и 230°C, соответственно.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (78, 91, 106 и 106 m/z для бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола, соответственно). Время регистрации каждого иона составляло 100 мс.

2.4. Параметры пробоподготовки

В качестве пробоподготовки использовали метод твердофазной микроэкстракции, основанный на сорбции аналитов из газовой фазы над пробой и последующей десорбции их в инжектор газового хроматографа. ТФМЭ позволяет проводить экстракцию и концентрирование аналитов без использования органических растворителей и с минимальными временными и трудовыми затратами, что соответствует принципам «зеленой» аналитической химии.

2.4.1. Скрининг почв, отобранных в г. Алматы

Для 29 проб, отобранных в г. Алматы, проводили определение откликов всех аналитов. Экстракцию БТЭК из газовой фазы в виале, содержащей навеску почвы 1,0 г, осуществляли сорбционным покрытием Карбоксен/полиметилсилоксан (Кар/ПДМС) толщиной 85 мкм в течение 30 мин при температуре 30°C.

2.4.2. Определение концентрации БТЭК в почве

Основной проблемой количественного определения ЛОС в почве является матричный эффект. Матрица почвы в общем случае включает минеральную (алюмосиликатные породы, неорганические вещества и др.), органическую (гумус) части, влагу и поры. При ТФМЭ-ГХ-МС определении ЛОС в почве матричный эффект заключается в разной эффективности экстракции аналита из разных почв, что делает невозможным использование метода внешнего стандарта [13]. При отсутствии подходящего внутреннего стандарта либо незагрязненных образцов для данной матрицы, оптимальным методом калибровки является метод добавок. Llompart и др. [14] the fibre was desorbed in the Gas Chromatograph (GC перед экстракцией БТЭК вносили добавку воды, которая позволяет повысить эффективность экстракции аналитов и уменьшить эффект матрицы. Однако в нашем исследовании для упрощения процедуры пробоподготовки было решено анализировать образцы без добавки воды. Такая процедура, однако, требует уравнивания образцов после внесения добавок аналитов [10,15].

Для каждого анализируемого образца в 5 виал объемом 20,0 мл отбирали навески массой 1,00 г, после чего в виалы инжестировали по 10 мкл стандартного раствора с концентрациями каждого аналита 0, 1, 5, 10 или 20 нг/мкл. Образцы почвы с введенными стандартами уравнивали в течение 5 ч при комнатной температуре. ТФМЭ проводили экстракционным покрытием Кар/ПДМС толщиной

85 мкм в течение 10 мин при температуре 30°C. Каждая точка была получена в одной параллели.

На рисунке 1 приведена типичная калибровочная зависимость, полученная при определении БТЭК в почве методом добавок (на примере образца №2, отобранного в г. Астана). Концентрацию аналитов определяли делением отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат (b), на тангенс угла наклона (a). От промахов избавлялись исключением точек, нарушающих линейность прямой, из калибровочной зависимости. Для всех проб были получены конечные калибровочные зависимости, состоящие, как минимум, из трех точек, с коэффициентами аппроксимации в диапазоне 0,985-0,999. Промехи могут быть обусловлены аппаратурной либо операторской погрешностью, а также неоднородностью пробы и, соответственно, разному распределению аналитов между почвой и газовой фазой над ней. Для снижения влияния неоднородности пробы можно увеличить массу почвы в виале, что увеличит ее представительность и уменьшит соотношение газовой фазы к почве. Увеличение массы навески также снизит вклад холостой пробы в результат определения [13].

Погрешность результата определения концентрации аналита методом добавок определяется, таким образом, погрешностью коэффициентов a и b уравнения калибровочной зависимости. Погрешности коэффициентов уравнения определяли методом наименьших квадратов с использованием функции ЛИНЕЙН программного обеспечения Microsoft Excel. Для полученных калибровочных зависимостей относительная погрешность коэффициента a варьировалась в диапазоне 0,7-13%. Лимитирующей погрешностью результата определения, как правило, является погрешность коэффициента b , соответствующего отклику аналита в пробе без добавки. Для бензола и толуола погрешность коэффициента b увеличивалась в диапазоне 0,4-14% с уменьшением концентрации

аналита, для этилбензола и о-ксилола – в диапазоне 0,8-41%.

2.4.3. Определение концентрации БТЭК в атмосферных осадках

Определение концентрации БТЭК в снеге проводили из водных растворов, образовавшихся в результате таяния образцов снега. В виалы объемом 20,0 мл отбирали по 5 мл образца, затем вносили по 10,0 мкл метанола. Метанол вносили для компенсации его влияния на степень экстракции, так как в калибровочные образцы были внесены стандарты аналитов в метаноле. Концентрацию БТЭК в пробах определяли методом внешнего стандарта (калибровочная зависимость представлена на рисунке 2), так как эффект матрицы при определении БТЭК в воде незначителен [16], поскольку аналиты слабополярны и сравнительно мало растворимы в воде, поэтому изменение таких параметров водного раствора, как ионная сила и pH, не вносит значимого эффекта на степень экстракции их из газовой фазы над водой. Калибровочные образцы готовили, внося в виалы объемом 20,0 мл по 5 мл дистиллированной воды и 10 мкл стандартного раствора БТЭК с концентрациями аналитов 0, 1, 5, 10 и 20 нг/мкл. Из газовой фазы над раствором проводили экстракцию при помощи экстракционного покрытия 100 мкм ПДМС при температуре 30°C. Время преинкубации и экстракции составляло 3 и 5 мин, соответственно. После экстракции экстракционное покрытие вводили в инжектор газового хроматографа. Каждая точка была получена в двух параллелях.

Для всех калибровочных прямых коэффициенты аппроксимации варьировались в диапазоне 0,989-0,999. Зависимость отклика аналита от его концентрации в растворе определяется, главным образом, растворимостью аналита в воде. Для бензола, имеющего наибольшую растворимость в воде среди БТЭК (1780 мг/л), тангенс угла наклона был в 5 раз меньше, чем для о-ксилола (175 мг/л).

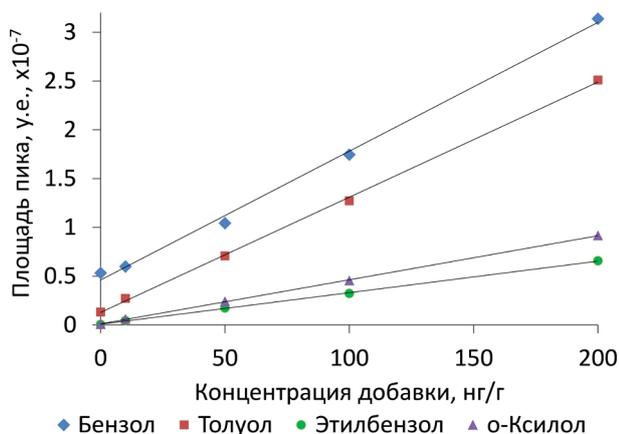


Рисунок 1 – Зависимости откликов БТЭК от концентрации добавки их стандарта в образце почвы №2 (г. Астана)

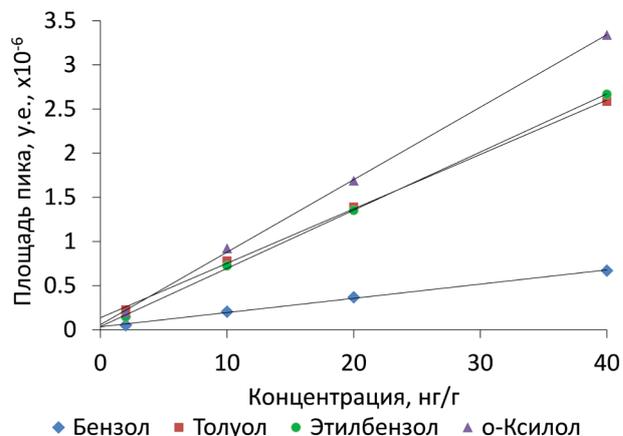


Рисунок 2 – Зависимости откликов БТЭК от их концентраций в водном растворе

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Скрининг почв, отобранных в г. Алматы

БТЭК относят к повсеместно распространенным соединениям, поскольку они встречаются во всех объектах ОС и, в особенности, в воздухе помещения. Концентрации бензола и толуола в воздухе г. Алматы составляют около 100 мкг/м³, что соответствует их массе в виале около 2 нг. Даже если аналит отсутствует в анализируемом образце почвы массой 1 г, его отклик будет соответствовать концентрации в почве 2 нг/г [13]. Поэтому для предварительной оценки загрязнения отобранных почв отклики аналитов в пробах сравнивали с откликами, полученными для холостой пробы – воздуха из лаборатории (рисунок 3).

Большинство образцов почв содержат значимые на фоне холостой пробы содержания этилбензола и о-ксилола, в то время как значимые загрязнения бензолом и толуолом обнаружены лишь для нескольких проб. Это может быть обусловлено более низкой летучестью этилбензола и о-ксилола из почв.

Значимые на фоне холостой пробы загрязнения бензолом были обнаружены в образцах, отобранных возле АЗС. Отклик бензола в образце №16 в 5 раз превышал отклик в холостой пробе, толуола – в 7 раз (688%), в то время, как отклики этилбензола и о-ксилола были ниже значений для холостой пробы. Наличие откликов ниже значений холостой пробы может быть связано с сорбцией аналитов из газовой фазы матрицей пробы. В образцах №8 и №27 отклики

бензола были в 3 раза больше, чем для фонового образца, а толуола - в 4 и 2 раза, соответственно. В обоих образцах (№ 8 и 27) отклик этилбензола в 5 и 8 раз превышал отклик холостой пробы, тогда как повышенный отклик о-ксилола (712% от холостой пробы) зарегистрирован только в пробе №27. К загрязненным БТЭК почвам также отнесли образцы № 4, 5 и 26. По результатам предварительной оценки загрязнения почв г. Алматы БТЭК для дальнейшего количественного анализа было выбрано 6 наиболее загрязненных образцов № 4, 5, 16, 17, 26 и 27.

3.2. Концентрации БТЭК в почвах, отобранных в городах Алматы и Астана

Найденные концентрации бензола в образцах почвы, отобранных в г. Алматы, варьировались в диапазоне 25,7- 455 нг/г, толуола – в диапазоне 79-375 нг/г, этилбензола – в диапазоне 26-386 нг/г, о-ксилола – в диапазоне 36,7-217 нг/г (рисунок 4). Наибольшая концентрация бензола (455 нг/г) была обнаружена в образце № 5, отобранном возле АЗС по ул. Шаляпина. Данная концентрация в 1,5 раза превышает ПДК (300 нг/г) [17]. Концентрации толуола, этилбензола и о-ксилола в данном образце составили 120; 102 и 103 нг/г, соответственно. В пробе №16, отобранной возле АЗС по улице Толе би, концентрации БТЭК значительно ниже и составляют 26; 79; 26 и 37 нг/г, соответственно.

Концентрации БТЭК в образцах почвы, отобранных в г. Астана, варьировались в диапазоне 29,9-214 нг/г для бензола, 9,9-72,8 нг/г для толуола, 1,8-10 нг/г для этил-

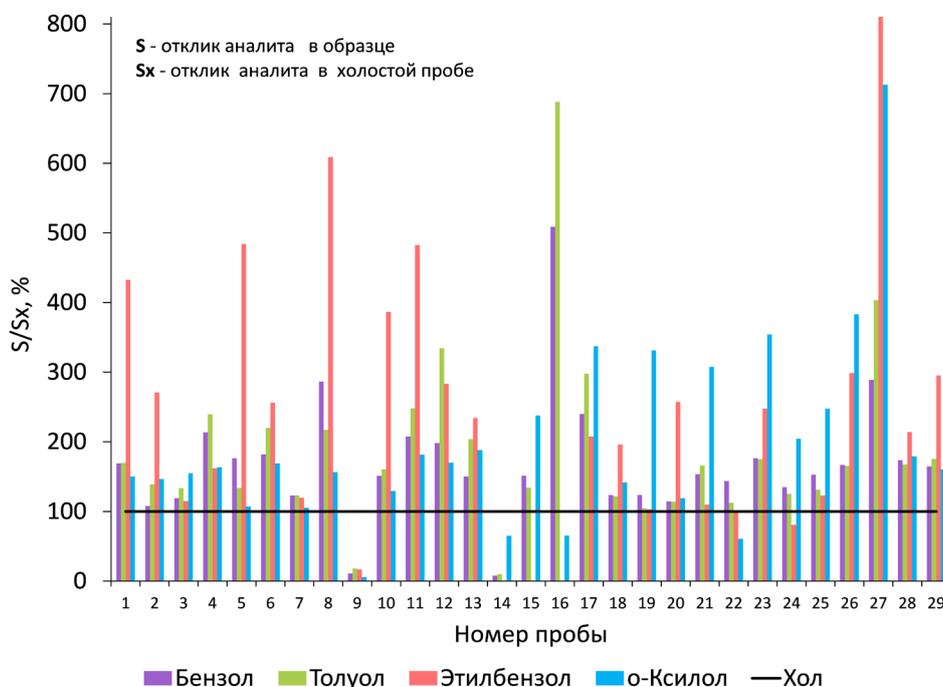


Рисунок 3 – Отношения откликов бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в отобранных образцах почв к их отклику в холостой пробе (лабораторный воздух)

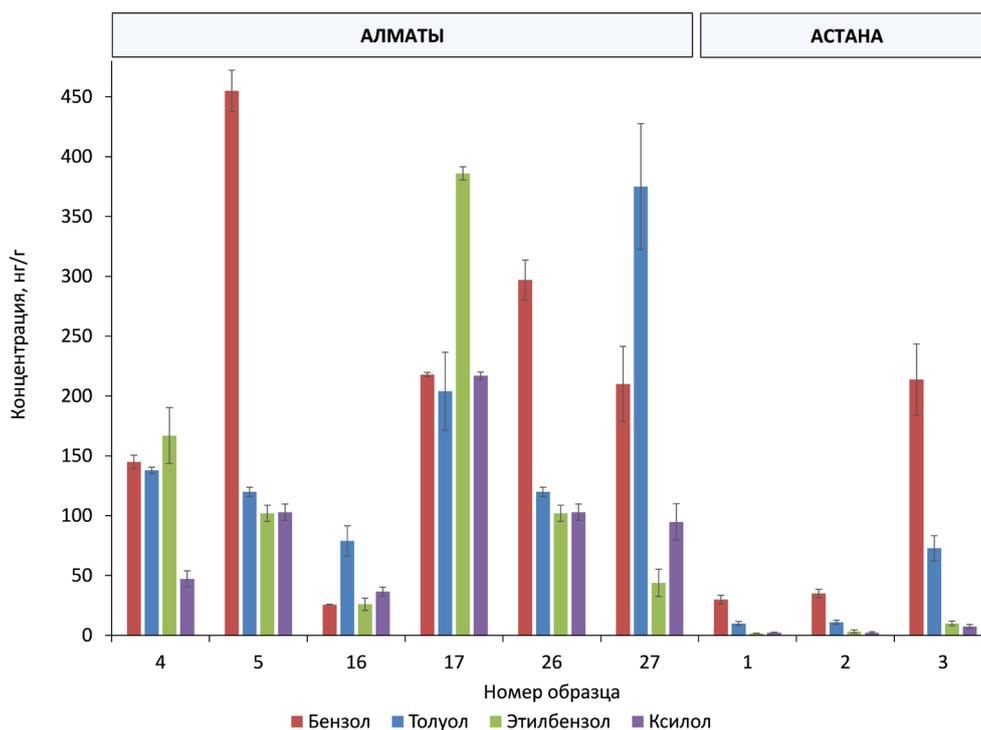


Рисунок 4 – Концентрации БТЭК, найденные в образцах почв, отобранных в г. Алматы и Астана

бензола и 2,4-7,4 нг/г для о-ксилола. Максимальные концентрации были обнаружены в образце №3, отобранном в парке отдыха возле «Салтанат Сарайы».

В целом, концентрации БТЭК в почвах, отобранных в г. Алматы, выше, чем в образцах, отобранных в г. Астана (рисунок 4). Это может быть вызвано тем, что для анализа почв из г. Алматы были отобраны самые загрязненные по результатам скрининга образцы. Кроме того, для г. Астана характерны более высокие скорости ветра, что способствует более быстрому испарению загрязнителей.

Найденные концентрации БТЭК в образцах почвы из городов Алматы и Астана выше, чем в крупных мегаполисах. Наиболее загрязненные образцы имеют концентрации, близкие к таковым в почвах, отобранных на территории завода по производству ксилола в Иране (таблица 1). Концентрации бензола на территории предприятий, где он применяется или ранее применялся, варьировались от 2 до 191 нг/г, этилбензола - от 5 до 160000 нг/г. Концентрации толуола в донных отложениях канализационных водоотводов в Нью-Джерси (США) варьировались в диапазоне 4-250 нг/г, ксилола – от 5 до 15 нг/г.

Несмотря на то, что только в одной из исследованных проб содержание бензола превышает ПДК, очевидно, что существует проблема высокого уровня загрязнения почв БТЭК, в особенности, в г. Алматы.

3.3. Определение концентрации БТЭК в атмосферных осадках

В дождевой воде и снеге концентрации бензола выше

концентраций остальных аналитов группы (рисунок 5), что свидетельствует о большей способности бензола к накоплению в водных объектах по сравнению с остальными аналитами. Это вызвано более высокой растворимостью бензола в воде по сравнению с другими аналитами. Концентрации всех БТЭК в дождевой воде г. Алматы в целом выше, чем в снеге г. Астана. Это может быть также связано с более высокими концентрациями БТЭК в почве и воздухе г. Алматы по сравнению с г. Астана.

Более высокие концентрации БТЭК в снеге и дождевой воде обнаружены в образцах, отобранных на территориях автомобильных парковок: образец 6 (Астана) – на территории ТРЦ «Хан-Шатыр», образцы 4 и 5 (Алматы) – со стоянки автобусов на Кок-Тобе и парковки около Центра физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА), соответственно. Концентрации БТЭК в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы, варьировались в диапазоне 8,2-21,2 нг/г для бензола; 1,0-2,2 для толуола; 0,1-0,5 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола. Концентрации БТЭК в образцах снега, отобранных в г. Астана, варьировались в диапазоне 0,3-9,9 нг/г для бензола; 0,8-5,1 нг/г для толуола; 0,1-1,1 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола. Максимальные концентрации бензола в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы, в 2 раза превышали концентрации, найденные в образцах снега г. Астаны. Концентрации толуола в образцах снега г. Астаны были, напротив, в 5 раз выше, чем в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы. Во всех образцах атмосферных осадков обнаружены в среднем равные следовые концентрации этилбензола и о-ксилола.

Таблица 1 – Концентрации БТЭК, найденные в реальных образцах почв

Местоположение (город, страна)	Место отбора почвы	Найденные концентрации, нг/г				Источник
		Бензол	Толуол	Этилбензол	о-Ксилол	
В жилых городских районах						
Алматы	Возле АЗС	25,7-455	79,0-375	26,0-386	36,7-217	Данная работа
Астана	Возле автомобильных дорог	29,9-214	9,9-72,8	1,8-10,0	2,4-7,4	Данная работа
Валенсия, Испания	Возле АЗС	0,20 нл/г	0,86-4,2 нл/г	0,2-6,8 нл/г	0,62-2,2 нл/г	[18]
Эбро, Испания	Возле АЗС	0,11	12	-	-	[19]
Гдыня, Польша	Возле АЗС	<2,0	2,8	<1,0	2,2	[20]
	Парк в центре города	2,5	2,1	<1,0	<1,0	
Румия, Польша	Возле АЗС	6,4	5,8	1,4	2,3	[20]
Онтарио, Канада	Центр технологии сточных вод	-	4,5	10,6	7,1	[21]
На территориях промышленных предприятий						
США	Специализированные заводы	2-191	-	5-160000	-	[22,23]
США	Донные отложения канализационных водотоков	-	4-250	-	5-15	[24,25]
Бендер-Хомейни, Иран	Завод по производству ксилола	434	215	196	163	[26]
Гирич, Китай	Бывший химический завод	0,2-5,4	1,3-67	-	-	[5]

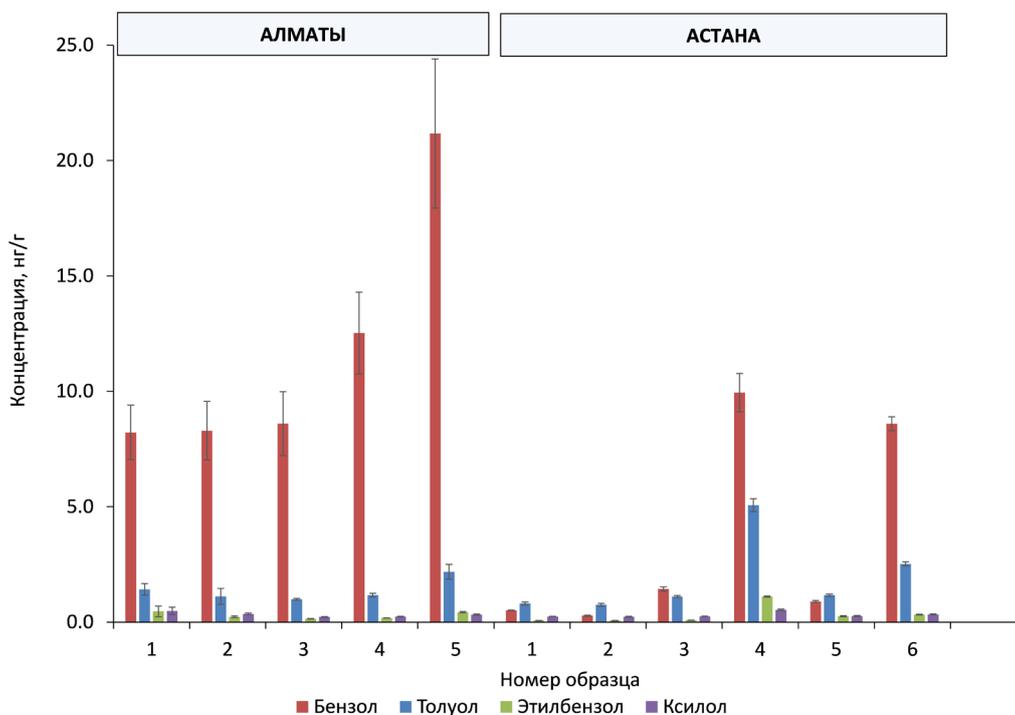


Рисунок 5 – Концентрации БТЭК, найденные в образцах дождевой воды, отобранных в г. Алматы, и в образцах снега, отобранных в г. Астана

Таблица 2 – Концентрации БТЭК, найденные в реальных образцах

Местоположение	Происхождение пробы	Найденные концентрации, нг/мл				Источник
		Бензол	Толуол	Этил-бензол	о-Ксилол	
Алматы	Дождевая вода возле автотрасс	8,2-21,2	1,0-2,2	0,1-0,5	0,2-0,5	Данная работа
Астана	Растаявший снег жилых районов города	0,3-9,9	0,8-5,1	0,1-1,1	0,2-0,5	Данная работа
Великобритания	Дождевая вода	82,7	-	-	-	[27]
США	Ливневые стоки	-	0,2-6,6	-	-	[24]
Швейцарские Альпы	Растаявший снег с перевала Юнгфрауйох	<0,019	0,206-0,236	0,086-0,112	0,124	[28]
Штат Северная Каролина, США	Ливневые стоки	0,09-0,15	0,11-32,84	0,07-0,36	0,08-2,37	[29]
Мехабад, Иран	Речная вода	<2,4	<1,4	<3,1	<2,0	[30]
Зенджан, Иран	Грунтовые воды возле АЗС	0,008	0,018	0,038	0,013	[31]
Чхунчхон, Южная Корея	Озеро Euam	1,33-4,45	1,02	0,659-0,796	0,590-0,705	[32]
Санта-Катарина, Бразилия	Речная вода, вода из крана	<0,15	<0,10	<0,07	<0,30	[33]

Концентрации бензола, обнаруженные в образцах атмосферных осадков в городах Алматы и Астана, в целом выше таковых для атмосферных осадков и водных объектов других городов (таблица 2). Исключение составляет дождевая вода в Великобритании (1980 г.) [22], где концентрация бензола составила 82,7 нг/г, что в 5-20 раз выше, чем в анализированных в данной работе образцах. Средние концентрации толуола и о-ксилола в исследованных образцах близки к их концентрациям в образцах ливневых стоков, отобранных в штате Северная Каролина, США.

4. Заключение

Скрининг бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах г. Алматы показал наличие БТЭК во всех 29 образцах, отобранных в различных локациях города, в том числе, возле АЗС и крупных автомагистралей.

С использованием ТФМЭ-ГХ-МС и метода добавок определены концентрации БТЭК в 6 наиболее загрязненных образцах, отобранных по результатам скрининга, а также в 3 образцах почвы, отобранных в г. Астана. В образцах почв, отобранных в городах Алматы и Астана, концентрации бензола составили от 25,7 до 455 нг/г, толуола - от 9,9 до 375 нг/г, этилбензола - от 1,8 до 386 нг/г, о-ксилола - от 2,4 до 217 нг/г.

Максимальные концентрации бензола в образцах почвы, отобранных г. Алматы, в среднем в 2 раза выше, чем в почвах, отобранных в г. Астана. Максимальные концентрации толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах г. Алматы

выше в 5, 35 и 30 раз, соответственно.

Концентрации БТЭК в образцах атмосферных осадков, отобранных в г. Алматы и Астана, варьировались в диапазоне 8,2-21,2 нг/г для бензола; 0,8-5,1 нг/г для толуола; 0,1-1,1 нг/г для этилбензола; и 0,2-0,5 нг/г для о-ксилола.

Содержание БТЭК в почвах общественных мест и территорий вблизи автозаправочных станций в городах Алматы и Астана в среднем в десятки раз выше концентраций, обнаруженных другими исследователями в крупных европейских городах.

Использованная в работе методика определения БТЭК в почвах на основе ТФМЭ и метода добавок показала свою эффективность. Однако она имеет существенный недостаток, вызванный необходимостью анализировать каждый образец не менее 5 раз с различными добавками аналита. Уменьшение количества необходимых анализов может быть достигнуто улучшением прецизионности методики, а также снижением вероятности промахов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан 3661/ГФ4 «Разработка и внедрение «зеленых» методик определения органических токсикантов в почвах».

Список литературы

- 1 Durmusoglu E., Taspinar F., Karademir A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol.176, Is.1-3. - P. 870-877.
- 2 Bolden A.L., Kwiatkowski C.F., Colborn T. New look at BTEX: are ambient levels a problem? // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – Vol.49, Is.9. – P.5261-5276.
- 3 James K.J., Stack M. The determination of volatile organic compounds in soils using solid phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of High Resolution Chromatography*. – 1996. – Vol.19. – P.515-519.
- 4 Gaujac A., Emidio E.S., Navickiene S., Ferreira S.L.C., Dórea H.S. Multivariate optimization of a solid phase microextraction-headspace procedure for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in effluent samples from a waste treatment plant // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol.1203, Is.1. – P.99-104.
- 5 Zhou Y.-Y., Yu J.-F., Yan Z.-G., Zhang C.-Y., Xie Y.-B., Ma L.-Q., Gu Q.-B., Li F.-S. Application of portable gas chromatography-photoionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in soils // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2013. – Vol.185, Is.4. – P.3037-3048.
- 6 Wang Z., Li K., Fingas M., Sigouin L., Ménard L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol.971, Is.1-2. – P.173-184.
- 7 Интернет ресурс РГП Казгидромет. Мониторинг окружающей среды. URL: http://www.kazhydromet.kz/ru/mon_oksreda (23.03.2016).
- 8 Carlsen L., Kenessov B.N., Baimatova N.K., Kenessova O.A. Assessment of the air quality of Almaty. Focussing on the traffic component // *International Journal of Biology and Chemistry*. – 2013. – Vol.49. – P.49-69.
- 9 Baimatova N., Kenessov B., Koziel J.A., Carlsen L., Bektassov M., Demyanenko O.P. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS // *Talanta*. – 2016. – Vol.154. – P.46-52.
- 10 Yegemova S.S., Derbissalin M., Kenessov B.N., Koziel J.A. Quantification of phenol in soil using solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry and standard addition // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2015. – Is.4. – P.4-12.
- 11 Оразбаева Д.С., Каратаева Ұ.Ә., Кенесов Б.Н., Бейсембаева К.А., Мейрамкулова К.С. Карта отбора проб почвы и снега в г. Алматы и Астана [Electronic resource]2016. - URL: <https://www.google.com/maps/d/edit?hl=ru&authuser=0&mid=1ETCKGSnSMLv nBR-edRqim17NCh4> (accessed: 30.04.2016).
- 12 Hewitt A., Lukash N. Estimating the Total Concentration of Volatile Organic Compounds in Soil: A Decision Tool for Sample Handling. – 1997. – 35 p.
- 13 Kenessov B., Koziel J.A., Bakaikina N., Orazbayeva D. Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. - 2016. – In press.
- 14 Llompарт M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol.48, Is.2. – P.451-459.
- 15 Yegemova S., Bakaikina N.V., Kenessov B., Koziel J.A., Naurzybayev M. Determination of 1-methyl-1H-1,2,4-triazole in soils contaminated by rocket fuel using solid-phase microextraction, isotope dilution and gas chromatography-mass spectrometry // *Talanta*. – 2015. – Vol.143. – P.226-233.
- 16 Souza-Silva É., Jiang R., Rodríguez-Lafuente A., Gionfriddo E., Pawliszyn J. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices I. Environmental analysis // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol.71. – P.224-235.
- 17 ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – Введен 2006-04-01.
- 18 Esteve-Turrillas F., Armenta S., Garrigues S., Pastor A., de la Guardia M. Headspace-mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol.587, Is.1. – P.89-96.
- 19 Rosell M., Lacorte S., Barceló D. Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol.1132, Is.1-2. – P.28-38.
- 20 Zygmunt B., Namiesnik J. Solid-phase microextraction-gas chromatographic determination of volatile monoaromatic hydrocarbons in soil // *Fresenius' Journal of Analytical chemistry*. – 2001. – Vol.370, Is.8. – P.1096-1099.
- 21 Zhang Z., Pawliszyn J. Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction Device // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol.67, Is.1. – P.34-43.
- 22 Toxicological profile for benzene. – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2006. – 289 p.
- 23 Toxicological profile for ethylbenzene – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2003. - 242 p.
- 24 Toxicological profile for toluene – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2007. – 334 p.
- 25 Toxicological profile for xylene – Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005. – 258 p.
- 26 Farhadi K., Mamaghanian M., Maleki R. A sol-gel based solid phase microextraction fiber for analysis of aromatic hydrocarbons // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol.152, Is.2. – P.677-682.

- 27 Colenutt B.A., Thorburn S. Gas chromatographic analysis of trace hydrocarbon pollutants in water samples // *International Journal of Environmental Studies*. – 1980. – Vol.15, Is.1. – P.25-32.
- 28 Sieg K., Fries E., Püttmann W. Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol.1178, Is.1-2. – P.178-186.
- 29 Borden R.C., Black D.C., McBlief K. V. MTBE and aromatic hydrocarbons in North Carolina stormwater runoff // *Environmental Pollution*. – 2002. – Vol.118, Is.1. – P.141-152.
- 30 Moinfar S., Khayatian G., Milani-Hosseini M.-R. Continuous sample drop flow-based microextraction method as a microextraction technique for determination of organic compounds in water sample // *Talanta*. – 2014. – Vol. 129. – P. 309-314.
- 31 Hosseinzadeh R., Tahmasebi R., Farhadi K., Moosavi-Movahedi A.A., Jouyban A., Badraghi J. Novel cationic surfactant ion pair based solid phase microextraction fiber for nano-level analysis of BTEX // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2011. – Vol.84, Is. – P.13-17.
- 32 Kim H., Kim S., Lee S. Use of flat-sheet membrane extraction with a sorbent interface for solvent-free determination of BTEX in water // *Talanta*. – 2012. – Vol.97. – P.432-437.
- 33 Bianchin J.N., Nardini G., Merib J., Dias A.N., Martendal E., Carasek E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextra // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol.1233. – P.22-2

References

- 1 Durmusoglu E, Taspinar F, Karademir A (2010) *J Hazard Mater* 176:870-877. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.117>
- 2 Bolden AL, Kwiatkowski CF, Colborn T (2015) *Environ Sci Technol* 49:5261-5276. <http://dx.doi.org/10.1021/es505316f>
- 3 James KJ, Stack M a (1996) *J High Resolut Chromatogr* 19:515-519. <http://dx.doi.org/10.1002/jhrc.1240190908>
- 4 Gaujac A, Emídio ES, Navickiene S, Ferreira SLC, Dórea HS (2008) *J Chromatogr A* 1203:99-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.022>
- 5 Zhou Y-Y, Yu J-F, Yan Z-G, Zhang C-Y, Xie Y-B, Ma L-Q, et al. (2013) *Environ Monit Assess* 185:3037-3048. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2771-1>
- 6 Wang Z, Li K, Fingas M, Sigouin L, Ménard L (2002) *J Chromatogr A* 971:173-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01003-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01003-8)
- 7 RSE Kazhydromet. Environmental monitoring (2016) http://www.kazhydromet.kz/ru/mon_oksreda. Accessed 23 Mar 2016. (In Russian)
- 8 Carlsen L, Kenessov BN, Baimatova NK, Kenessova OA (2013) *Int J Biol Chem* 49:49-69.
- 9 Baimatova N, Kenessov B, Koziel JA, Carlsen L, Bektassov M, Demyanenko OP (2016) *Talanta* 154:46-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050>
- 10 Yegemova SS, Derbissalin M, Kenessov BN, Koziel JA (2015) *Chem Bull Kazakh Natl Univ* 4-12. <http://dx.doi.org/10.15328/cb672>
- 11 Orazbayeva DC, Karatayeva UA, Kenessov BN, Beissembayeva KA, Meyramkwlova KS (2016) <https://www.google.com/maps/d/edit?hl=ru&authuser=0&mid=1ETCKGSnSMLvnBR-edRqim17NCh4>. Accessed 30 Apr 2016. (In Russian)
- 12 Hewitt A, Lukash N (1997) Special Report 97-12. Estimating the total concentration of volatile organic compounds in soil: a decision tool for sample handling. US Army Corps of Engineers®, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, USA.
- 13 Kenessov B, Koziel JA, Bakaikina N, Orazbayeva D (2016) *TrAC Trends Anal Chem*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.007>
- 14 Llompарт M, Li K, Fingas M (1999) *Talanta* 48:451-459. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00263-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00263-X)
- 15 Yegemova S, Bakaikina NV, Kenessov B, Koziel JA, Naurzybayev M (2015) *Talanta* 143:226-233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.05.045>
- 16 Souza-Silva É, Jiang R, Rodríguez-Lafuente A, Gionfriddo E, Pawliszyn J (2015) *TrAC Trends Anal Chem*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.016>
- 17 (2006) FH 2.1.7.2041-06. Maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the soil [Predel'no dopustimyye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve]. (In Russian)
- 18 Esteve-Turrillas F, Armenta S, Garrigues S, Pastor A, de la Guardia M (2007) *Anal Chim Acta* 587:89-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.036>
- 19 Rosell M, Lacorte S, Barceló D (2006) *J Chromatogr A* 1132:28-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.060>
- 20 Zygmunt B, Namiesnik J (2001) *Fresenius J Anal Chem* 370:1096-9. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100918>
- 21 Zhang Z, Pawliszyn J (1995) *Anal Chem* 67:34-43. <http://dx.doi.org/10.1021/ac00097a007>
- 22 ATSDR (2006). Toxicological profile for benzene. Atlanta, USA. P.1-289.
- 23 ATSDR (2003). Toxicological profile for ethylbenzene. Atlanta, USA. P.1-242.

- 24 ATSDR (2007). Toxicological profile for toluene. Atlanta, USA. P.1-334.
- 25 ATSDR (2005). Toxicological profile for xylene. Atlanta, USA. P.1-258.
- 26 Farhadi K, Mamaghanian M, Maleki R (2008) J Hazard Mater 152:677-682. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.057>
- 27 Colenutt BA, Thorburn S (1980) Int J Environ Stud 15:25-32. <http://dx.doi.org/10.1080/00207238008737420>
- 28 Sieg K, Fries E, Püttmann W (2008) J Chromatogr A 1178:178-186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.025>
- 29 Borden RC, Black DC, McBlief K V. (2002) Environ Pollut 118:141-152. [http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00204-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00204-4)
- 30 Moinfar S, Khayatian G, Milani-Hosseini M-R (2014) Talanta 129:309-314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.058>
- 31 Hosseinzadeh R, Tahmasebi R, Farhadi K, Moosavi-Movahedi AA, Jouyban A, Badraghi J (2011) Colloids Surfaces B Biointerfaces 84:13-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.036>
- 32 Kim H, Kim S, Lee S (2012) Talanta 97:432-437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.058>
- 33 Bianchin JN, Nardini G, Merib J, Dias AN, Martendal E, Carasek E (2012) J Chromatogr A 1233:22-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.022>

Применение радиационной прививочной полимеризации для модификации полипропилена

¹Наурызова С.З.*, ¹Шайхутдинов Е.М.,
¹Елигбаева Г.Ж., ²Сатаев М.С.,
²Кошкарбаева Ш.Т.

¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

*E-mail: saule_nauryzova@mail.ru

Статья посвящена поверхностной модификации изотактического полипропилена путем радиационной прививки функциональных полярных групп с целью последующей металлизации полимерного материала. Представленные ИК-спектры, результаты измерения краевого угла смачивания модифицированного материала указывают на улучшение гидрофильности поверхности. Установлена степень прививки функциональных групп к поверхности изотактического полипропилена. Предложена схема поэтапного модифицирования поверхности полипропилена. Для получения токопроводящего слоя на поверхности модифицированного полипропилена использован низкотемпературный газо-фазный метод нанесения электропроводящих пленок фосфида меди. Приведены экспериментальные результаты, показывающие, что фосфид меди обладает электрической проводимостью и придает покрытию повышенную твердость.

Ключевые слова: модификация; радиационная прививка; гидрофильность; смачивание; фосфид меди.

Use of radiation graft polymerization for modification of polypropylene

¹Nauryzova S.Z.*, ¹Shaihtudinov E.M.,
¹Yeligbayeva G.Zh., ²Satayev M.S.,
²Koshkarbayeva Sh.T.

¹ K.I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan

² M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

*E-mail: saule_nauryzova@mail.ru

The article investigates the process of applying the conductive layer on isotactic polypropylene modified by the radiation grafting monomer for improving the wettability of the surface. Presented IR spectra, the results of measuring the contact angle of the modified material indicate the improved surface hydrophilicity. The degree of grafting functional groups to the surface of isotactic polypropylene is determined. A scheme of gradual modification of polypropylene surface is presented. As the primary layer for the polymer metallization, copper-phosphorus film may be used. Copper-phosphorus films were obtained by reduction of copper compounds with phosphine gas. Experimental results show that the copper phosphide is electrically conductive coating and imparts an increased hardness.

Keywords: modification; radiation grafting; hydrophility; wettability; copper phosphide.

Радиационды егу полимеризацияны полипропиленді модификациялау үшін қолдану

¹Наурызова С.З.*, ¹Шайхутдинов Е.М.,
¹Елигбаева Г.Ж., ²Сатаев М.С.,
²Кошкарбаева Ш.Т.

¹Қ.И. Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан

*E-mail: saule_nauryzova@mail.ru

Мақалада изотактикалық полипропиленді радиациялық түрлендіру арқылы бетінің жұғу қабілетін жақсартып тоқ өткізетін қабаттымен жабу үрдісі зерттелген. Түрлендірілген полипропиленнің ИҚ- спектрлері және жұғу бұрышы өзгергені көрсетілген. Изотактикалық полипропилен бетіне функционалдық топтарының егу дәрижесі анықталды. Полипропилен бетінің түрлендіру сатыларының нұсқасы ұсынылды. Модификацияланған полипропиленнің бетін тоқ өткізетін қабатымен жабу үшін төменгі температуралық газдық фазада өтетін әдіс қолданған және нәтижесінде мыс фосфидінің қабыршақтары түзеді. Мыс фосфидінің электр-өткізгіш қасиеті бар екені және беттік қабатқа қосымша беріктілік беретіне анықталды.

Түйін сөздер: түрлендіру; радиациялық егу; гидрофильдік; жұғу; мыс фосфиді.



Применение радиационной прививочной полимеризации для модификации полипропилена

¹Наурызова С.З. *, ¹Шайхутдинов Е.М., ¹Елигбаева Г.Ж., ²Сатаев М.С., ²Кошкарбаева Ш.Т.

¹Казакский национальный исследовательский технический университет им. К. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

*E-mail: saule_nauryzova@mail.ru

1. Введение

Большинство современных крупнотоннажных производств нефтехимического профиля ориентировано на выпуск базовых марок немодифицированных полимеров. Такая ситуация значительно ограничивает области их применения. Основная проблема связана с невысокими значениями поверхностной энергии и с низкой адгезией немодифицированных полимерных материалов к различным поверхностям [1].

Как известно, эксплуатационные свойства изделий определяются, прежде всего, структурой и свойствами поверхностных слоев. Модификация полимерной поверхности металлами позволяет получить материалы, обладающие уникальным сочетанием свойств, которые принципиально отличаются от свойств исходных материалов. В этом отношении металлизированные полимерные материалы представляют все возрастающий интерес [2].

Для получения металлических покрытий используют только модифицированные пластмассы, т.е. специально изготовленные для этих целей, поскольку поверхность пластмасс, как правило, непригодна для металлизации. Модификация полимеров, специально предназначенных для дальнейшей металлизации поверхности, призвана обеспечить размещение полярных функциональных групп в поверхностных слоях полимерных материалов. Это оказывает большое влияние на смачиваемость, адгезию, фрикционные и электрические свойства, биосовместимость и другие характеристики полимеров. При изучении данных по модифицированию поверхности полимеров для металлизации были отмечены следующие функциональные группы, прививаемые на поверхности полимера для увеличения его адгезии к металлу: хелатные агенты;

вещества, содержащие карбонильные остатки, а также их комбинации [3].

Большинство методов нанесения металлических пленок на полимерные материалы предусматривают создание на гидрофильной поверхности полимера каталитически активных центров путем восстановления соединений палладия [2,4,5].

В работе [6] для химической активации поверхности полипропилена использован метод бромирования с последующим гидролизом связи углерод-галоген щелочью, при этом поверхность приобретает способность к иммобилизации ионов серебра (I) и меди (II).

Помимо этого, применяются разработки электропроводящих полимерных материалов, основанные на использовании проводящих наполнителей, в качестве которых предлагаются карбиды, нитриды и карбонитриды титана [7], электропроводящих полиолефиновых композитов на основе смесей полиэтиленов (ПЭ) и полипропиленов (ПП) с техническим углеродом при различном порядке совмещения компонентов [8].

Известно, что полимеры с высокой степенью сопряжения проявляют полупроводниковые свойства, при этом проводимость без использования допирующих добавок составляет 10^{-9} - 10^{-13} Ом⁻¹·см⁻¹ [9]. Кроме того, отмечается, что заряженная полимерная цепь бывает неустойчива к атмосферной влаге, и широкое применение таких полимеров сдерживается высокими производственными расходами, низкой растворимостью в органических растворителях.

Среди беспалладиевых методов следует отметить низкотемпературный газо-фазный метод нанесения каталитически активных электропроводящих пленок фосфида меди [10]. Кроме того, этот метод позволяет ввести

в поверхностный слой различные частицы, придающие ему дополнительные функциональные свойства [10-13].

При модификации полимерных материалов путем радиационной прививки функциональных полярных групп изменяется химическое строение поверхности и улучшается адгезия к различным материалам [14]. Применение радиационной прививочной полимеризации позволяет модифицировать полимерные материалы и изделия из них независимо от их природы, конфигурации и формы [3]. Методами радиационной прививки получают полимерные материалы широкого назначения, адгезионно-активные полимеры, ионообменные материалы, нанесенные катализаторы и другие материалы [15]. Для решения ряда практических задач более выгодно модифицирование уже известных полимеров, приводящее к изменению поверхностных характеристик материалов. Прививочная полимеризация виниловых мономеров, содержащих полярные группы, на поверхности полимерных материалов является эффективным способом модификации их адгезионных характеристик и смачиваемости.

Наибольшее распространение получила прививочная полимеризация по радикальному механизму [14], когда активными центрами являются свободные радикалы, образующиеся при обработке модифицируемого материала рентгеновскими лучами, γ -лучами, быстрыми электронами и нейтронами.

Поскольку все операции в процессе металлизации идут в водных растворах, основное условие для успешной работы – это хорошая смачиваемость образца. В технологии классической металлизации полимеров этого добиваются травлением исходных материалов агрессивными реагентами (концентрированная серная кислота, растворы бихроматов и т.д.), что сопровождается большим количеством промывных вод.

Нами проводились попытки металлизировать полиэтилен и полипропилен по общепринятой классической технологии металлизации пластмасс. Однако нанесенные металлические покрытия очень быстро вздувались и отслаивались от полимерной основы. Сцепление покрытия с основой было очень слабое. Практическая пригодность металлизированных пластмасс определяется, в первую очередь, адгезией между металлом и полимерной матрицей.

Выбор в качестве объекта исследований полипропилена связан с тем обстоятельством, что на сегодняшний день это пока один из немногих полимеров, производство которого налажено нефтехимической отраслью Республики Казахстан, хотя в государственных программах развития страны не раз подчеркивалась необходимость глубокой переработки нефти и получения продуктов нефтехимии. В этой связи следует упомянуть завод нефтехимического профиля компании Шеврон (г. Атырау) по производству полимерных труб, где выпускают металлизированную полимерную продукцию в виде слоев полимера и металла, соединенных адгезивом. Слой адгезива может вызвать понижение элек-

тропроводности, к тому же быстрее подвержен старению, в связи с этим более предпочтительной видится непосредственная металлизация полимерной поверхности.

Целью исследований было проверить разработанный нами ранее способ металлизации на предварительно модифицированный радиационной прививкой полипропилен. Сырьем для производства полипропилена является пропиленовая фракция, получаемая на установке газо-фракционирования из пропан-пропиленовой фракции АО «Павлодарский нефтехимический завод».

Поверхность полипропилена модифицировали путем радиационной прививки винилового мономера, содержащего реакционноспособные группы, для улучшения смачивания поверхности. Посредством такой предварительной обработки поверхности полимерного материала придается способность к иммобилизации через комплексообразование, обеспечивающее стабилизацию за счет ассоциатов. Для нанесения промежуточных токопроводящих пленок использовали газо-фазный метод с образованием фосфида меди.

2. Эксперимент

Объектом исследования являлся полипропилен изотактический, номинальная толщина образца составляла 3 мм, плотность материала 920 кг/м³.

В качестве мономера для радиационной модификации использовали акриловую кислоту марки «химически чистый» (ХЧ) без дополнительной очистки. Были приготовлены 5%-ные водные растворы мономера.

Для обезжиривания исходных материалов применяли ацетон.

Для процесса модификации полимерных материалов был использован метод прямой прививки. Образцы полимерных материалов помещали в ампулы с 5%-ным водным раствором мономера и насыщали аргоном.

Для создания центров инициирования прививочной полимеризации на матрицу изотактического полипропилена проводили облучение на ускорителе электронов ЭЛВ-4 при комнатной температуре на воздухе мощностью дозы 50 кГр в сутки до поглощенных доз 500 и 750 кГр.

После извлечения образцы материала промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 80°C и между листами фильтровальной бумаги, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

Степень прививки (α ,%) определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где m_0 и m – массы образцов полипропилена до и после прививки, соответственно, г.

Анализ полученных образцов привитых сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры

записаны на ИК Фурье-спектрометре фирмы PERKIN ELMER, США.

Смачиваемость образцов определялась на приборе «Катетометр» измерением величины краевого угла θ , который образуется на границе твердое тело-жидкость (вода).

Для получения токопроводящего слоя использовали методику, описанную в работе [12]. Для этого сначала на поверхности образца путем окунания на 1-2 мин в раствор, содержащий 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, получали пленку раствора соли меди, и затем этот поверхностный слой обрабатывали фосфином. Процесс проводился в герметичной камере до прекращения поглощения фосфина (обычно 5-10 мин). При этом пленка раствора соли меди преобразуется в фосфид меди. Изучены свойства фосфидного покрытия.

3. Результаты и обсуждение

С целью повышения гидрофильности была проведена радиационная прививка акриловой кислоты на поверхность полипропилена. Ранее прямая прививка таких виниловых мономеров, как акриловая, малеиновая, метакриловая кислоты, показала большую степень прививки в случае акриловой кислоты [16]. На рисунках 1 и 2 показаны ИК-спектры исходной полимерной подложки и полимера, модифицированного радиационной прививкой.

В исходном немодифицированном полипропилене (рисунок 1) область 2848 см^{-1} соответствует полосе поглощения валентных колебаний связи в группах $-\text{CH}_2-$; 1705 см^{-1} полоса колебаний карбонильной связи $\text{C}=\text{O}$, которая, очевидно, обусловлена процессом деструкции исходного образца полипропилена [17]; поглощения в

области 1463 и 1376 см^{-1} указывают на наличие большого количества алифатических структур. Полосы поглощения в области 718 см^{-1} характеризуют наличие фрагментов $\text{C}-\text{H}$ связи средней интенсивности [18]. Линии в области волновых чисел $2428,18 \text{ см}^{-1}$ и $2723,19 \text{ см}^{-1}$ отвечают за асимметричные и симметричные валентные колебания метильной группы (CH_3). Полосы на волновых числах $1158,98 \text{ см}^{-1}$, $998,48 \text{ см}^{-1}$, 900 см^{-1} и 808 см^{-1} принято относить к линиям, обусловленным областями регулярности полимера.

Сравнение ИК-спектров образцов исходного немодифицированного полипропилена и радиационно-привитого сополимера акриловой кислоты на матрицу полипропилена подтверждает появление карбонильных и гидроксильных функциональных групп в процессе прививочной полимеризации.

Следует отметить, что применение водного раствора мономера для радиационной прививки исключает или намного понижает протекание гомополимеризации. Кроме того, применение водных растворов представляется более технологичным, поскольку исключаются операции по регенерации растворителя.

Степень прививки, определенная гравиметрически, составила 32,98%.

Экспериментальные данные по измерению краевого угла смачивания показывают, что радиационная прививка акриловой кислоты на поверхность полипропилена приводит к гидрофилизации поверхности полимерного материала. В таблице 1 представлены данные по величинам краевого угла, образуемого каплей воды на поверхности исходного полипропилена и модифицированных прививочной полимеризацией образцов полипропилена при дозах облучения 500 и 750 кГр.

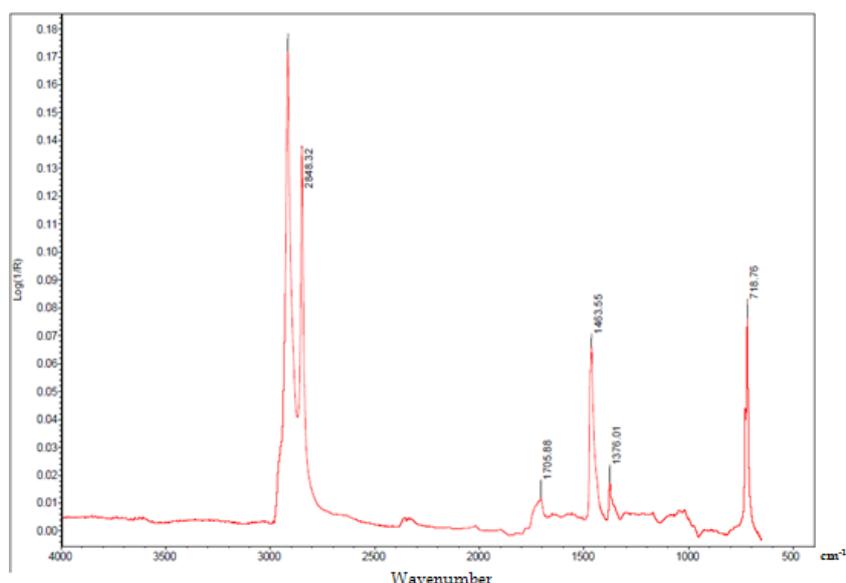


Рисунок 1 – ИК-спектр образца исходного полипропилена

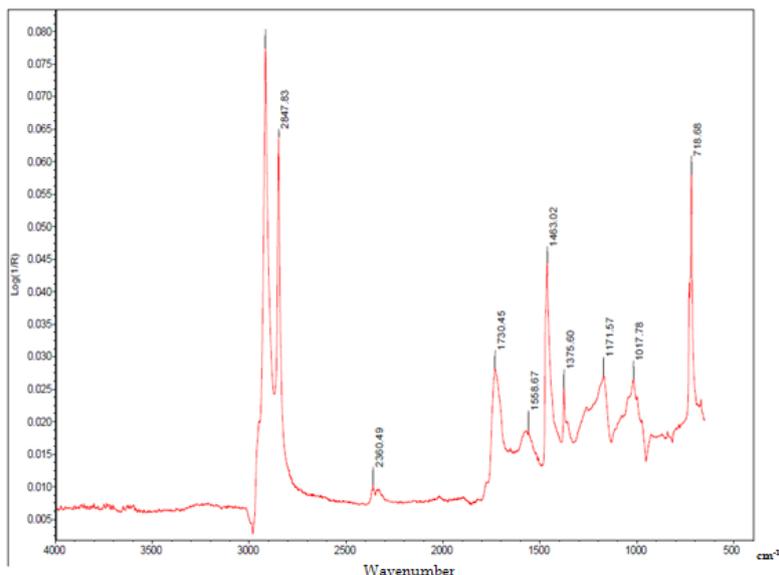


Рисунок 2 – ИК-спектр сополимера полипропилена и акриловой кислоты при дозе облучения 750 кГр

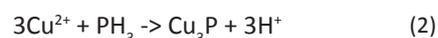
Из таблицы 1 видно, что для сополимера полипропилена и акриловой кислоты краевой угол θ при дозе облучения 500 кГр сначала уменьшился незначительно: с 64° (для образца исходного немодифицированного полипропилена) до 61° , однако с увеличением дозы облучения до 750 кГр краевой угол θ понизился до 43° . Следовательно, повышение дозы облучения способствует улучшению смачиваемости поверхности исследуемого полимерного материала.

Далее модифицированный образец сополимера ПП с акриловой кислотой подвергали сорбции иона металла из водного раствора медного купороса. Затем образец обрабатывался газообразным фосфином. При этом имеет место образование разнолигандного комплекса с центральным ионом меди. В координационную сферу комплекса входят привитые к поверхности полипропилена функциональные группы и нейтральные молекулы фосфина (рисунок 3).

Уровень адсорбции меди на подложке зависит от смачиваемости поверхности образца раствором сульфата меди. Объем раствора, унесенного образцом после смачивания соответствующим раствором, находили путем количественного определения сульфата меди в данном слое. Для этого измеряли объем фосфина, затрачиваемого

на перевод сульфата меди в фосфид. Эта величина (объем фосфина) позволяла вычислить массу полученного на образце фосфида меди и затем определить толщину фосфидного слоя. Этот метод соответствует используемым в гальванотехнике ГОСТам.

Нанесение токопроводящего слоя проводилось по запатентованному ранее способу [13]. При этом сорбированный ион меди реагирует с фосфином, образуя фосфид меди по реакции:



В работе [19] также сообщается о взаимодействии лиганда с центральным атомом. Химическим анализом установлено, что содержание фосфора в сплаве составляет 10-12%. Это позволяет идентифицировать полученный фосфид как Cu_3P , где содержание фосфора составляет 12,1%.

Для химической металлизации в качестве восстановителей применяют водородсодержащие соединения. Применение в этом качестве водорода требует проведения процесса восстановления при высокой температуре [2]. При восстановлении фосфином в покрытие включается фосфор. Такие покрытия представляют значительный интерес, так как это дает возможность изменять в широких пределах

Таблица 1 – Углы смачивания немодифицированного и модифицированных прививочной полимеризацией образцов полипропилена (ПП), $^\circ$

Образцы	Доза облучения, кГр	
	500	750
Немодифицированный ПП	64±3	
ПП + акриловая кислота	61±7	43±3

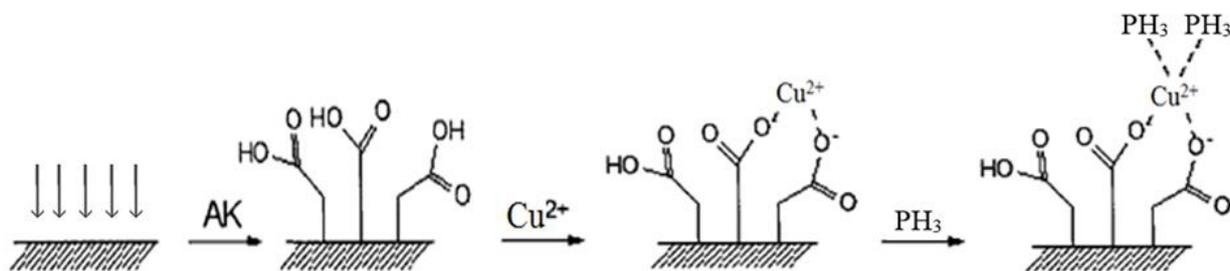


Рисунок 3 – Схема модифицирования полипропилена (ПП)

свойства покрытий: увеличивать твердость, магнитные свойства, коррозионную стойкость, уменьшать электропроводность и т.п. [2].

Для получения пленки фосфида меди можно использовать также отходящие газы процесса получения гипофосфита натрия. При этом до 20% фосфора переходит в фосфин. В настоящее время такие фосфинсодержащие газы сжигают с получением оксидов фосфора. Проведенные исследования на лабораторной установке по синтезу гипофосфита натрия показали, что фосфинсодержащие отходящие газы могут быть использованы в качестве восстановителя при получении медь-фосфорной пленки. Исследованиями установлено, что при этом качество медь-фосфорной пленки не изменялось. Осуществление этого процесса в промышленных условиях позволит более экономично использовать отходящие газы. Также этот процесс является экологически оправданным, так как в атмосферу практически не попадают ни фосфин, ни оксиды фосфора, вследствие чего отпадает необходимость установки газоочистных установок.

Такой метод восстановления адсорбированной меди способствует тому, что образовавшийся фосфид меди оказывается иммобилизованным, дополнительно закрепленным на подложке, тем самым улучшается адгезия фосфидного слоя к полимерной основе. При этом следует отметить, что хотя в ходе эксперимента проводилась отмывка гомополимера от облученного образца ПП, полностью исключить образование ПАК нельзя. Сшивание полиакриловой кислоты не происходит, поскольку процесс низкотемпературный. Такой гидрогель отличается хорошей влагопоглощаемостью, и происходит абсорбция ионов меди на его поверхности. Возможно, формирование фосфида меди произошло на слое гидрогеля акриловой кислоты. Слой гидрогеля ПАК может проявлять демфирующие свойства и выступать связующим подслоем между полимерной основой и фосфидной пленкой.

Пленка фосфида меди имеет предел прочности 33 кгс/мм² и широко используется как подслой, улучшающий пайку деталей [20]. Сформированная пленка фосфида меди от темно-стального до черного цвета имеет толщину 0,3-0,5 мкм. При этом время контакта фосфина с образцом составляло не менее 15 мин.

Как было установлено ранее [10], образовавшийся

фосфид меди обладает электропроводными свойствами и может выступать промежуточным токопроводящим слоем при последующей металлизации, например, меднении. Электропроводный подслой должен обеспечить прочную связь металла с полимерной основой. По ГОСТ 20214-74 проводниками считаются материалы с проводимостью больше $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, полупроводниками – материалы с проводимостью $10^3\text{-}10^{10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, диэлектриками – меньше $10^{10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

В работе [21] удельная проводимость образцов, синтезированных на полиамидной подложке сополимеров виниледенхлорида и акриловой кислоты и содержащих в привитой цепи чередующиеся фрагменты с сопряженными связями и частицами серебра, составила $10^{-3}\text{-}10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что указывает на полупроводниковый характер проводимости.

Проведенные в представленной работе испытания показали хорошую электрическую проводимость фосфидного покрытия в пределах $(359\text{-}400)\cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ или $(3,59\text{-}4,00)\cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Для сравнения у Си – $58\ 100\ 000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; у полипропилена (объемная) – $10^{-14}\text{-}10^{-15} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; (поверхностная) – $10^{-16}\text{-}10^{-17} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

Электродный потенциал фосфида меди 0,33 В близок к потенциалу чистой меди [22]. Полученная пленка устойчива в щелочах, в большинстве солей, в разбавленных минеральных кислотах (кроме азотной). Фосфидная пленка растворима в концентрированных растворах серной, соляной и фосфорной кислот. В азотной кислоте она растворяется при любых концентрациях. По этим свойствам фосфида также близки к меди.

Предполагается, что благодаря фосфиду меди увеличивается твердость полимерного материала (таблица 2). Фосфид меди широко применяется в промышленности как раскислитель меди, увеличивающий твердость этого металла [23]. Кроме того, фосфиды меди обладают антифрикционными свойствами, т.е. повышают износостойкость и создают необходимые условия для хорошей работы подшипников [23].

При вакуумной металлизации напыленный слой металла составляет 0,01-0,1 мкм, причем сверху наносят еще защитный слой лака [2]. Толстослойная (до 2 мкм) вакуумная металлизация требует достаточно термостойкие пластмассы, выдерживающие температуру 150—200°C [2].

Таблица 2 – Твердость фосфидных покрытий на основах из полипропилена (по Шору по шкале D)

Материал основы	Покрытие	Твердость, (по Шору по шкале D)
ПП (немодифицированный)		65±3
ПП (немодифицированный)	Фосфид меди	86±3
ПП (модифицированный)		66±2
ПП (модифицированный)	Фосфид меди	87±7

Измерение твердости фосфидных пленок на полимерных образцах проводилось на специальном твердомере для пластмасс, где указывается твердость по Шору по шкале D (HARDMATIC, Mituto, Hardness Test ISO 868, for plastics ASTM D 2240, Japan).

Следовательно, медь-фосфорные покрытия, полученные низкотемпературным газофазовым восстановлением поверхностных пленок сульфата меди, состоят из фосфида меди Cu_3P , который придает покрытию повышенную твердость. Следует подчеркнуть, что промежуточный слой, связывающий в единое целое весь композиционный материал, является наиболее ответственным элементом металлизированной пластмассы, поскольку обеспечивает сцепление покрытия с основой, от его структуры и свойств зависит надежность всей системы.

Таким образом, радиационная прививка реакционно-способных групп на поверхность полимерного материала способствует улучшению гидрофильности поверхности и делает возможным процесс последующей металлизации. Это позволяет избежать операции травления с применением агрессивных реагентов, а также использования дорогостоящего и дефицитного палладия, не требует высоких температур, что особенно важно при металлизации нетермостойких полимерных материалов.

4. Заключение

Для реализации поставленной цели получения модифицированного полимерного материала проводили

Список литературы

- 1 Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.
- 2 Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
- 3 Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, 1988. – 137 с.
- 4 Петрова Т.П. Химические покрытия // Соросовский обзорный журнал. – 2000. – №11. – С.78-83.
- 5 Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. – Л.: Машиностроение, 1977. – 80 с.
- 6 Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А. Химическая активация поверхности полипропилена с использованием ионов серебра (I) и меди (II) в качестве модифицирующих агентов // Пластические массы. – 2010. – №6. – С.35-37.
- 7 Ишков А.В., Сагалаков А.М. Электропроводящие полимерные материалы с нестехиометрическими карбонитридами титана // Пластические массы. – 2006. – №12. – С.10-13.
- 8 Марков В. А. Влияние способа приготовления электропроводящих композитов на основе ПЭ, ПП и технического углерода на их свойства при повышенных температурах // Пластические массы. – 2015. – № 1/2. – С.13-17.

последовательную обработку изотактического полипропилена. Первый этап – радиационно-химическая прививка на матрицу изотактического полипропилена акриловой кислоты (в 5%-водном растворе) при дозе облучения 750 кГр – приводил к получению материала, способного к сорбции ионов металлов. Второй этап – сорбция модифицированным полипропиленом соединения меди из водного раствора, содержащего 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Третий этап – обработка фосфином с образованием фосфида меди, служащего токопроводящим слоем для последующей металлизации.

Таким образом, прививочная полимеризация из жидкой фазы водного раствора мономера является эффективным способом модификации поверхности полипропилена, приводящая к гидрофилизации и улучшению смачиваемости, что повышает эффективность металлизации и расширяет функциональные возможности такого материала. Тем самым открываются новые перспективы практического применения изотактического полипропилена отечественного производства.

Благодарности

Работа была профинансирована из бюджетных средств КазНУ имени К.И. Сатпаева.

- 9 Inzelt G. Conducting polymers. A new era in electrochemistry. – Berlin: Springer, 2008.
- 10 Koshkarbaeva T.Sh., Nauryzova S.Z., Sataev M.S., Tleuova A.B. Low-temperature gas-phase metallization of dielectrics // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol.28, No.(3). – P.1281-1284.
- 11 Sataev M.S., Koshkarbaeva S.T., Perni S., Nauryzova S.Z., Prokopovich P. A galvanic-chemical method for preparing diamond containing coatings // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol.480. – P.384-389.
- 12 Наурызова С.З., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т. Химико-гальванический метод получения комбинированных покрытий // *Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. – Волгоград, 2011. – Т.2. – 464 с.
- 13 Инновационный патент РК №25319. Способ получения композиционных покрытий // Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш. Т., Наурызова С. З., Кожакулов Н. К., Аманбаева К. Б., Ауешов А. П. – Оpub. 08.12.2011.
- 14 Guven O., Alacakir A., Tan E. An atomic force microscopic study of the surfaces of polyethylene and polycarbonate films irradiated with gamma rays // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1997. – Vol. 50, Is.2. – P.165-170.
- 15 Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
- 16 Круль Л.П., Поликарпов А.П. Успехи в синтезе привитых материалов методами радиационной прививочной полимеризации // *Успехи химии*. – 1990. – Т.59, №5. – С.469-481.
- 17 Наурызова С.З., Изтлеуова М., Елигбаева Г.Ж. Поверхностная модификация полиэтилена путем радиационного облучения // *Промышленность Казахстана*. – 2015. – №1 (88). – С.85-88.
- 18 Кромптон Т. Анализ пластиков / пер. с англ. Маслова С.А. / под ред. Заикова Г.А. –М.: Мир, 1988. – 679 с.
- 19 Тарасевич Б.Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 222 с.
- 20 Кукушкин Ю.Н. Химия молекул, координированных ионами металлов. – С.-Пб.: Химия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 1997.
- 21 Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Пайка металлов. – М.: Машиностроение, 1977. – 87 с.
- 22 Tsetlin B.L., Golubev V.N., Vlasov A.V., Khokhlov A.R., Vannikov A.V., Tameev A.R. Polymeric semiconductors with a pre-specified alternation of conjugated bonds and metal clusters // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2004. – Vol. 25. – P.628-631.
- 23 Патент РК №12758. Способ изготовления оксидно-никелевого электрода // Сатаев М.С., Дауренбекова Л.М. – Оpub. 08.08.1994.
- 24 *Металлы и сплавы. Справочник*. – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2003. – 153 с.

References

- 1 Nazarov VG (2008) Surface modification of polymers: monograph [Poverhnostnaya modifikatsiya polimerov: monografiya]. MGUP, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 978-5-8122-0934-6
- 2 Shalkauskas M, Vashkyalis A (1985) Chemical plating of plastics [Khimicheskaya metallizatsiya plastmass]. Khimiya, Leningrad, USSR. (In Russian)
- 3 Povstugar VI, Kodolov VI, Mihailova SS (1988) The structure and the surface properties of polymeric materials [Stroenie i svoystva poverhnosti polimernih materialov]. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 4 Petrova TP (2000) *Soros Educational Journal* [Sorosovskiy obozrevatelnyy zhurnal] 11:78-83. (In Russian)
- 5 Ilin VA (1977) Metallization of dielectrics [Metallizatsiya dielektrikov]. Mashinostroenie, Leningrad, USSR. (In Russian)
- 6 Vershinina IA, Gornuhina OV, Golubchikov OA (2010) Plastic masses [Plasticheskie massi] 6:35-37. (In Russian)
- 7 Ishkov AV, Sagalakov AM (2006) Plastic masses [Plasticheskie massi] 12:10-13. (In Russian)
- 8 Markov VA (2015) Plastic masses [Plasticheskie massi] 1/2:13-17. (In Russian)
- 9 Inzelt G (2008) *Conducting polymers. A new era in electrochemistry*. Springer, Berlin, Germany. ISBN 978-3-642-27621-7
- 10 Koshkarbaeva ShT, Nauryzova SZ, Sataev MS, Tleuova AB (2012) *Oriental Journal of Chemistry* 28:1281-1284.
- 11 Sataev MS, Koshkarbaeva ShT, Perni S, Nauryzova SZ, Prokopovich P (2015) *Colloid Surface A* 480:384-389. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.014>
- 12 Nauryzova SZ, Sataev MS, Koshkarbaeva Sh T (2015) Chemical and electrochemical method of obtaining composite coatings [Khimiko-galvanicheskiy metod polucheniya kombinirovannih pokritii]. Materials of the XIX Mendeleev Congress on General and Applied chemistry, Volgograd, Russia. Part 2.
- 13 Sataev MS, Koshkarbaeva ShT, Nauryzova SZ, Kozhakulov NK, Amanbayeva KB, Aueshov AP (2011) Method of obtaining composite coatings [Metod polucheniya kompozitsionnih pokritii]. Innovational Patent of the Republic of Kazakhstan No.25319 [Innovatsionnyy patent Respubliki Kazakhstan №25319]. (In Russian)
- 14 Guven O, Alacakir A, Tan E (1997) *Radiat Phys Chem* 50:165-170. [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(97\)00002-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(97)00002-9)
- 15 Povstugar VI, Kodolov VI, Mihailova SS (1988) The structure and the surface properties of polymeric materials [Stroenie i svoystva poverhnosti polimernih materialov]. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian). ISBN 5-7245-0115-5

- 16 Krul LP, Polikarpov AP (1990) Russ Chem Rev 59:807-826. (In Russian). <http://dx.doi.org/10.1070/RC1990v059n05ABEH003537>
- 17 Nauryzova SZ, Iztleuova M, Yeligbayeva GZh (2015) Industry of Kazakhstan [Promishlennost Kazakhstana] 1:85-88.
- 18 Krompton T (1988) Analysis of plastics [Analiz plastikov]. Trans. Maslova SA, ed. Zaikova GA. Mir, Moscow, USSR. P.679. (In Russian)
- 19 Tarasevich BN (2012) Basics of IR spectroscopy with Fourier transform. Sample preparation Infrared spectroscopy [Osnovi IK-spektroskopii s pereobrazovaniem Fure. Podgotovka prob v IK-spektroskopii]. M.V. Lomonosov MGU, Moscow, Russia. P.222. (In Russian)
- 20 Kukushkin UN (1997) Chemical molecules coordinated with metal ions [Khimiya molekul, koordinirovannih ionami metallov]. Khimiya, Saint Petersburg, Russia. (In Russian)
- 21 Lashko NF, Lashko SV (1977) Metal soldering [Paika metallov]. Mashinostroenie, Moscow, USSR. P87. (In Russian).
- 22 Tsetlin BL, Golubev VN, Vlasov AV, Khokhlov AR, Vannikov AV, Tameev AR (2004) Macromol Rapid Comm 25:628-361. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200300201>
- 23 Satayev MS, Daurenbekova LM (1994) The manufacturing method of the nickel oxide electrode [Sposob izgotovleniya oksidno-nikelevogo elektroda]. Patent of the Republic of Kazakhstan No.12758 [Patent Respubliki Kazakhstan №12758]. (In Russian)
- 24 (2003) Metals and alloys. Directory [Metalli i splavi. Spravochnik]. ANO NPO "Professional", Saint Petersburg, Russia. (In Russian)



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



*Доктору химических наук, профессору, Лауреату
Государственной премии РК, академику КазНАЕН и МАИН,
члену-корреспонденту НАН РК, Кавалеру ордена «Құрмет»,
Заслуженному изобретателю РК*

Баешову Абдуали Баешовичу – 70 лет

Уважаемый Абдуали Баешович!

Сколь интересен и прекрасен Ваш жизненный путь, как много сил, времени и душевной заботы отдано Вами на благо развития науки нашей страны! Вы внесли уникальный вклад в развитие электрохимии, гидроэлектрометаллургии и экологии по многим направлениям: электрохимия переменного тока (синтез неорганических соединений металлов при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц); электрохимические методы обезвреживания твердых, жидких и газообразных отходов производства, сульфидирования окисленных труднообогатимых руд цветных металлов, преобразования тепловой энергии в электрическую; электрохимическое окисление и восстановление диэлектриков, таких как сера, селен, фосфор и др.; разработка принципиально новых методов получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков цветных и благородных металлов; восстановление трудновосстанавливаемых и «невосстанавливаемых» анионов селена, теллура, мышьяка и др.

Ваша целеустремленность, широчайший кругозор, увлеченная и плодотворная научно-исследовательская работа снискали Вам высокое признание и заслуженное уважение.

«Ученый», «профессионал своего дела», «умелый организатор» и еще много-много других добрых слов приходит на ум, когда звучит Ваше имя. Имя, которое освещено целым созвездием блестящих человеческих качеств и не менее блестящих званий – Изобретатель СССР; академик КазНАЕН, Казахской общественной академии Прикладной экологии, Международной академии информатизации; чл.-корр. Национальной академии наук РК; Лауреат Государственной премии РК в области науки, техники и образования; трижды обладатель Государственной научной стипендии, обладатель Международной премии в области научных исследований (Сократовский Комитет Оксфордского университета, Великобритания); Заслуженный деятель МКТУ им. Х.А. Ясави; Лауреат премии им. академика Е. Букетова; Заслуженный изобретатель РК; Лауреат Народной премии «Общественное признание» в номинации «Профессиональные достижения» РК.

Многие десятилетия созидательного, творческого и активного труда раскрыли в Вас многогранный талант незаурядного человека, замечательного ученого и исследователя. Ваша неутомимая и разносторонняя деятельность на различных поприщах неизменно получает всеобщее признание, отмечена множеством заслуженных наград, таких, как Почетные Грамоты Президиума АН КазССР, Министерства высшего образования, НАН РК; Орден

«Құрмет»; Медаль им. Б. Алтынсарина «За заслуги в развитии науки в РК»; Почетный титул «The name in Science» («Имя в науке», Сократовский Комитет Оксфордского университета, Великобритания); Золотая медаль им. В.И. Блинникова «За вклад в изобретательское и патентное дело» (Евразийская патентная организация), Юбилейные медали за высокие заслуги в развитии ИОСУ Центрального Казахстана, Химико-металлургического института, ЮКГУ им. М. Ауэзова.

Сегодня важная веха на Вашем жизненном пути отмечается в интернациональном масштабе: Ваше имя внесено во Всемирный реестр выдающихся ученых мира, Вам вручена медаль славы «За вклад в мировую науку».

Ваша многолетняя общественно-научная и педагогическая деятельность (1970-1991 гг. – аспирант, м.н.с., с.н.с., в.н.с., зав. лабораторией Химико-металлургического института; 1991-1995 гг. – зав. кафедрой химии и декан экологического факультета, 1996-2005 гг. – вице-президент, ректор, директор Кентауского отделения МКТУ им. А. Ясави; 2005-2010 гг. – зам. директора, 2010-2012 гг. – Генеральный директор ИОКЭ им. Д.В. Сокольского, с 2005 г. – зав. лабораторией электрохимических технологий ИОКЭ) служит примером для многих молодых исследователей.

Вызывает искреннее восхищение Ваши профессионализм, трудолюбие и неиссякаемая энергия. Вы являетесь автором более 1300 научных, научно-методических и научно-популярных трудов и 29 монографий, учебников, учебных пособий, а также более 190 авторских свидетельств СССР, патентов РК и зарубежных стран (США, Канады, Китая, Великобритании, Австрии, Голландии, Венгрии и др.). Решением Государственного Комитета изобретений СССР и Национального института интеллектуальной собственности РК Ваши изобретения признаны новаторскими и оригинальными и им присвоено имя автора: «Способ определения фосфора в фосфорном шламе Букетова-Баешова» (1983 г.), «Способ получения ультрадисперсного порошка меди Баешова-Журинова» (1987 г.), «Устройство Баешова для преобразования энергии» (2013 г.), «Устройство Баешова для транспортировки энергии» (2014 г.). Вы являетесь автором первого инновационного патента РК. Под Вашим руководством защищено более 40 кандидатских и докторских диссертаций. Полученные патенты и авторские свидетельства имеют большое значение для производства, некоторые из них внедрены и многие готовы к внедрению.

Ваш талант и увлеченность не ограничиваются только сферой технических наук, Вы являетесь композитором-любителем, Вами создан ряд кюев и песен, выпущен сборник кюев «Ясави толғауы».

Позвольте выразить Вам глубокую признательность за Вашу созидательную творческую работу.

Примите сердечные поздравления и самые добрые пожелания в связи с Вашим замечательным юбилеем! Множество Ваших поклонников, единомышленников и учеников от всей души желают Вам всего самого доброго, счастья, здоровья, благополучия и долгих лет жизни.

Желаем Вам неиссякаемого творческого вдохновения, плодотворной созидательной деятельности, дальнейших профессиональных успехов и полного осуществления всех задуманных Вами творческих планов!

От имени учеников:

д.х.н. Доспаев М.М.

к.х.н. Коңурбаев А.Е.

к.х.н. Абдувалиева У.А.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Козловский А.Л., Здоровец М.В., Канюков Е.Ю., Шумская Е.Е., Кадыржанов К.К., Русаков В.С.</i> Fe-нанотрубки: синтез, структурные и магнитные свойства.....	4
<i>Түсіпбаев Н.Қ., Қоқанбаев Ә.Қ., Семушкина Л.В., Мұқанова А.А., Мерей Ж.</i> Бірікпе мыс-молибден концентратынан таңдамалы молибден концентратын алу	12
<i>Романова С.М., Аканова Г.Ж., Пономаренко О.И.</i> Изменение водного и ионного стока рек Улькен Алматы и Киши Алматы в годичном цикле.....	20
<i>Адильбекова А.О., Омарова К.И., Карайтова М.</i> Физико-химические свойства нефтяных эмульсий месторождений Северо-Западный Коныс и Жанаозен.....	26
<i>Оразбаева Д.С., Каратаева Ұ.Ә, Кенесов Б.Н., Бейсембаева К.А., Мейрамкулова К.С.</i> Концентрации бензола, толуола, этилбензола и о-ксилола в почвах и атмосферных осадках в городах Алматы и Астана	34
<i>Наурызова С.З., Шайхутдинов Е.М., Елигбаева Г.Ж., Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т.</i> Применение радиационной прививочной полимеризации для модификации полипропилена	46
ЮБИЛЕИ Баешову Абдуали Баешовичу – 70 лет	56

CONTENT

<i>Kozlovskiy A.L., Sdorovets M.V., Kaniukov E. Yu., Shumskaya E.E., Kadyrzhanov K.K.</i> Fe-nanotubes: synthesis, structural and magnetic properties	4
<i>Tusupbaev N.K., Kokanbaev A.K., Semushkina L.V., Mukhanova A.A., Merei Zh.</i> Preparation of selective molybdenum concentrate from collective copper-molybdenum concentrate.....	12
<i>Romanova S.M., Akanova G.Z., Ponomarenko O.I.</i> Variation of water and ion flows of Ulken Almaty and Kishi Almaty rivers during their annual cycles	20
<i>Adilbekova A.O., Omarova K.I., Karaitova M.</i> Physical chemical characteristics of oil emulsions of North-West Konys and Zhanaozen oilfields.....	26
<i>Orazbayeva D.S., Karatayeva U.A., Kenessov B.N., Beysembayeva K.A., Meyramkulova K.S.</i> Concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in soil and atmospheric precipitations in the cities of Almaty and Astana	34
<i>Nauryzova S.Z., Shaihutdinov E.M., Yeligbayeva G.Zh., Satayev M.S., Koshkarbayeva Sh.T.</i> Use of radiation graft polymerization for modification of polypropylene.....	46
ANNIVERSARIES To Bayeshov Abduali Bayeshovich – 70 years	56

УСПЕЙТЕ ПОДПИСАТЬСЯ НА СВОЙ ЖУРНАЛ

АКЦИЯ!!!

**Каждому подписчику
ПУБЛИКАЦИЯ СТАТЬИ
БЕСПЛАТНО!!!**

- Акция действительна при наличии квитанции об оплате годовой подписки.
- Статья должна соответствовать требованиям размещения публикации в журнале.
- Статья печатается в той серии журнала, на которую подписался автор.
- Все нюансы, связанные с публикацией статьи, обсуждаются с ответственным секретарем журнала.

Издательский дом
«Қазақ университеті»
г. Алматы,
пр. аль-Фараби, 71
8 (727) 377 34 11, 221 14 65

АО «КАЗПОЧТА»
г. Алматы,
ул. Богенбай батыра, 134
8 (727 2) 61 61 12

ТОО «Евразия пресс»
г. Алматы,
ул. Жибек Жолы, 6/2
8 (727) 382 25 11

ТОО «Эврика-пресс»
г. Алматы,
ул. Кожамкулова, 124, оф. 47
8 (727) 233 76 19, 233 78 50