

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

№ 3(86)

Алматы
"Қазақ университеті"
2017

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cftma.kz

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО 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

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

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

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

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

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 3(86)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.

ИБ №11638

Подписано в печать 15.11.2017. Формат 60x84 1/8.
Объем 8.08 п. л. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №102. 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, 2017

ИБ №11638

Басуға 15.11.2017 жылы қол қойылды.
Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 8.08 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №102. 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, 2017

Күнбағыс майын платина және никель катализаторларымен салыстырмалы гидрлеу

^{1,2}Тоштай Қ. *, ¹Әуезов Ә.Б.,
³Жанте К.

¹Әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Ғылыми-технологиялық паркі,
Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық
университеті, Химиялық инженерия
ғылыми-білім беру орталығы,
Алматы, Қазақстан

³Лион қоршаған орта және катализ
институты, Лион, Франция

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

Бұл мақалада диатомитке отырғызылған платина катализаторы (1,0 масс. % Pt/D) коллоидтық адсорбция әдісімен синтезделініп алынды. Катализатордың характеристикалары рентгенді фазалық анализ, азот адсорбциясы (БЭТ), сканерлеуші электрондық және трансмиссионды электрондық микроскопия әдістерімен анықталды. Платина катализаторының активтілігі 0,5 МПа сутегі қысымында, 90°С-тан 130°С температура аралығында күнбағыс майын гидрлеу арқылы анықталды және өндірістік Ni катализаторымен салыстырылды. Йод саны 72-86 аралығына жеткенде барлық гидрлеу реакциялары тоқтатылды. Зерттеу нәтижелері Pt/D катализаторының Ni катализаторымен салыстырғанда, төмен температурада жоғары активті және селективті болып келетінін көрсетті. Гидрленген өнімдердің балқу температурасы және қатты триглицеридтердің мөлшері сияқты кейбір физикалық сипаттамалары зерттелді.

Түйін сөздер: гидрлеу; күнбағыс майы; Pt/диатомит катализаторы; активтілік; селективтілік; цис-транс изомерлену.

Comparative hydrogenation of the sunflower oil on platinum and nickel catalysts

^{1,2}Toshtay K. *, ¹Auyezov A.B.,
³Geantet C.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Scientific Technology Park,
Almaty, Kazakhstan

²Kazakh-British Technical University, School of
Chemical Engineering, Almaty, Kazakhstan

³Institute of Research on Catalysis and
Environment of Lyon, Lyon, France

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

The paper considers the diatomite-supported platinum catalyst (1.0 wt% Pt/D) synthesized using colloid adsorption method. The catalyst was characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption (BET), scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The activity of the platinum catalyst was investigated by sunflower hydrogenation at 0.5 MPa hydrogen pressure at temperature range from 90°C to 130°C and compared to a commercial Ni catalyst. All of the hydrogenation reactions were terminated at iodine value between approximately 72-86. The results demonstrated that Pt/diatomite catalyst exhibited the highest activity and selectivity at low temperature than the Ni catalyst in hydrogenation processes. Physical characteristics of hydrogenated products such as melting point and solid fat content were also examined.

Keywords: hydrogenation; sunflower oil; Pt/diatomite catalyst; activity; selectivity; *cis-trans* isomerization.

Сравнительное гидрирование подсолнечного масла на платиновом и никелевом катализаторах

^{1,2}Тоштай К. *, ¹Әуезов А.Б.,
³Жанте К.

¹Қазақстан Республикасының ұлттық университеті
им. алы-Фараби, Ғылыми-технологиялық
парк, Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық университеті,
Ғылыми-технологиялық инженерия
орталығы, Алматы, Қазақстан

³Лион қоршаған орта және катализ институты,
Лион, Франция

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

Рассматриваемый в данной статье 1% масс. Pt/D платиновый катализатор получен методом коллоидной адсорбции на диатомите. Характеристики катализатора определены с использованием методов рентгенофазового анализа, адсорбции азота (БЭТ), сканирующей электронной и трансмиссионной электронной микроскопии. Активность платинового катализатора была изучена в сравнении с промышленным никелевым катализатором в реакции гидрирования подсолнечного масла при давлении водорода 0,5 МПа и температуре 90-130°С. Реакция проводилась до достижения значения йодного числа, равному 72-86. Результаты исследований показали, что платиновый катализатор по сравнению с никелевым катализатором при низких температурах проявляет более высокую активность и селективность. Определены также температура плавления и содержание твердых триглицеридов в продуктах реакции.

Ключевые слова: гидрогенизация; подсолнечное масло; Pt/диатомит катализатор; активность; селективность; цис-транс изомеризация.



Күнбағыс майын платина және никель катализаторларымен салыстырмалы гидрлеу

^{1,2}Тоштай Қ. *, ¹Әуезов Ә.Б., ³Жанте К.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Ғылыми-технологиялық паркі, Алматы, Қазақстан

²Қазақстан-Британ техникалық университеті, Химиялық инженерия ғылыми-білім беру орталығы, Алматы, Қазақстан

³Лион қоршаған орта және катализ институты, Лион, Франция

*E-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com

1. Кіріспе

Өсімдік майларын каталитикалық жартылай гидрлеу, майлардың тотығуға қабілеттілігін және термиялық тұрақтылығын арттыра отырып, майларды өңдеудегі бірден бір универсалды әдіс болып табылады. Осы әдіс арқылы шортенинг, маргарин, спред, аспаздық майларды алады [1].

Қазіргі уақытта май өндірісінде гидрлеудің негізгі катализаторлары никель негізіндегі (Pricat-9910, Nysosel 222, SP-10, т.б) катализаторлар кеңінен қолданылып келеді. Процесс 180-230°C температурада және сутектің қысымы 1-5 атм. жағдайында жүргізіледі [2]. Никель мен оның қосылыстары аллергенді және канцерогенді әсерге ие бола тұра, өнімнен толық шығып кетпейді, гидрлеуден кейін оны фильтрлеп бөліп алудың қымбат операцияларын талап етеді. Сонымен қатар, пайдаланылған никель катализаторларын залалсыздандыруда қиындықтар туындайды. Ең бастысы, алынған өнімде көп мөлшерде транс изомерлер түзіледі [3].

Метаболикалық және эпидемиологиялық зерттеулер көрсеткендей, май қышқылдарының транс изомерлері біздің ағзамызда қорытылмайды. Олардың организмде жинақталуы қандағы тығыздығы төмен липопротейин мен тығыздығы жоғары липопротейиннің қалыпты ара қатынасына әсер етіп, қан құрамындағы жалпы холестериннің мөлшерін жоғарылатады, иммунитетті төмендетеді, жасуша мембраналарының, ферменттерінің қалыпты қызметін бұзады. Олардың әсерінен жүрек қан тамыр аурулары мен диабеттің пайда болуына себепші болады [4-7].

Тамақ өнеркәсібінде өсімдік майларын жартылай гидрленгенде, саломаста моно қаныққан триглицеридтер көбірек болып, транс изомерлердің үлесі белгіленген

мөлшерден аспауы керек. Сондықтан, гидрленген май өнімдері құрамындағы, транс изомерлерге байланысты әр мемлекеттердің денсаулық сақтау органдары баса назар аударып, оның стандартты мөлшерін бекітті [8,9].

Никельге альтернатив ретінде, өтпелі металдар Mo, W, Rh, Ir, Ru, Os, Ti, Re, Fe, Co, Pd, Pt, Cu және Ag негізіндегі катализаторлармен май гидрлеу әдістемесі белгілі. Кейінгі кездері көптеген зерттеушілер, осылардың ішінен қос байланысты гидрлеу процесінде, белсенділігі бойынша никель катализаторларынан асып түсетін, транс изомерлерді аз түзетін тасымалдағышқа отырғызылған Pd, Pt, Rh және биметалдық нанобөлшектер негізіндегі нано құрылымданған каталитикалық системаны зерттеді және осы аталған катализаторлардың тасымалдағышы ретінде көбінесе кизельгур, меншікті беттік ауданы дамыған көміртекті материялдар, Al₂O₃ және мезокеуекті материалдар (SBA-15, MCM-41) қолданылды [10-12].

Соңғы он жылдықта электрокатализ, мембраналық реактор технологиясы және жоғары критикалық жағдайда гидрлеу әдістері арқылы, гидрленген май өнімінің құрамындағы транс изомерлердің мөлшерін, айтарлықтай төмендететін жолдары қарастырылды [13,14].

Бұл зерттеу жұмысы отандық шикізат, диатомитті (Д) тасымалдағыш ретінде қолдану арқылы, 1,0 масс% Pt отырғызылған ұнтақ Pt/Д катализаторлары синтезделініп, оны күнбағыс майын гидрлеуге қолдану арқылы, платина катализаторының каталитикалық активтілігі және селективтілігін зерттеуге арналады. Сондай-ақ, алынған өнімдердегі май қышқылдарының құрамы, транс изомерлердің мөлшері, қаттылық дәрежесі және балқу температурасы өнеркәсіптік никелді катализаторымен (Pricat-9910) салыстырылды.

2. Тәжірибелік бөлім

2.1 Материалдар

Бұл жұмыста катализатор тасымалдағышы ретінде Ақтөбе облысының Мұғалжар кен орнының диатомиті, гидрлеуге тазартып ағартылған «Слобода» маркалы күнбағыс майы (ААҚ «ЭФКО», Россия) қолданылды.

2.2 Катализаторды дайындау әдістемесі

Платинаның монодисперстік коллоидтық бөлшектерін дайындау үшін хлорсутекті платина қышқылына $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, дистілденген су және поливинил спиртін белгілі қатынасын қостық, платинаны тотықсыздандыру үшін, натрий боргидридi ($NaBH_4$) қолданылды. Алынған платинаның золін адсорбциялық әдіспен өңделген диатомитке сіңдіре отырып 1,0%-дық платина катализаторы (1,0% Pt/Д) дайындалды. Катализатор тасымалдағышы ретінде қолданылған диатомитті өңдеу, [15,16] жұмыстарда толық қарастырылған.

2.3 Катализатордың физика-химиялық сипаттамасы

Синтезделген катализатордың рентген-фазалық анализін ұзын толқынды сәулеленуді CuK_α ($\lambda=1,5417\text{Å}$) пайдалана отырып, D8 Advance A25 (Bruker, Германия) дифрактометрінде жасалды. Дифрактограманың тіркеу режимі 40 кВ және 35 мА. Катализатордың меншікті беттік ауданы БЭТ әдістемесімен, кеуектердің жалпы көлемі және олардың размерлері бойынша таралымын Баррет-Джойнер-Халенд (БДХ) әдістемесіне сәйкес, азоттың төменгі температуралық (77К) сорбциясының Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, FL, АҚШ) анализаторынан алынған мәндері бойынша анықтадық. Тасымалдағыш пен катализатордың структурасы және морфологиялық құрылымы 5 кВ-тық үдемелі кернеулікте сканерлеуші электрондық микроскоптың (СЭМ) көмегімен (Hitachi-SU8010, Жапония) анықталды. Катализатордағы платина бөлшектерінің орналасуын және оның размерлерін жоғары дәлдікте жарықтандырылған (ТЕМ) трансмиссионды электронды микроскоп (JEM-2010, JEOL, Жапония) арқылы, 200 кВ-тық үдемелі кернеулікте және кристалдық торды 0,14 нм дәлдікте жүзеге асырдық.

2.4 Күнбағыс майын каталитикалық гидрлеу

Күнбағыс майын гидрлеу көлемі 100 мл-лік Parr 4848 (Parr Instrument Co., Moline, IL, АҚШ) периодтық реакторында жүргізілді. Алдын ала фракциясы 5 мкм-ден кіші ұнтақталған 0,06 г катализатордың өлшендісін және 60мл ағартылған күнбағыс майы реакторға жүктелді. Реакторды азотпен 3 рет үрлегеннен кейін, реакциялық қоспа қыздырылды. Керекті температураға жеткеннен кейін, реактордан азотты сутегі арқылы ығыстырып шығарып, қажетті қысымды және араластыруды іске қосып, гидрлеу реакциясын бастадық. Йодтық саны 72-86 болатын өнім алуға керекті сутегі көлемі жұтылғанда тәжірибені аяқтадық. Гидрлеу процесі аяқталғаннан кейін катализатор алынған үлгілерден центрифугалау әдісімен бөлініп алынды.

Белгілі уақыт аралығындағы сутектің жұтылу жылдамдығы келесі формула бойынша анықталды:

$$v = (V_c - V_0) \cdot K / (t_c - t_0)$$

$$v = \Delta V_c \cdot K / \Delta t$$

Мұндағы: V_c және V_0 – жұтылған сутектің сәйкесінше бастапқы және соңғы көлемі (мл), ΔV_c – әрбір уақыт аралығындағы жұтылған сутектің көлемі, K – жүйедегі қысымға тәуелді коэффициент, Δt – уақыт аралығы (мин).

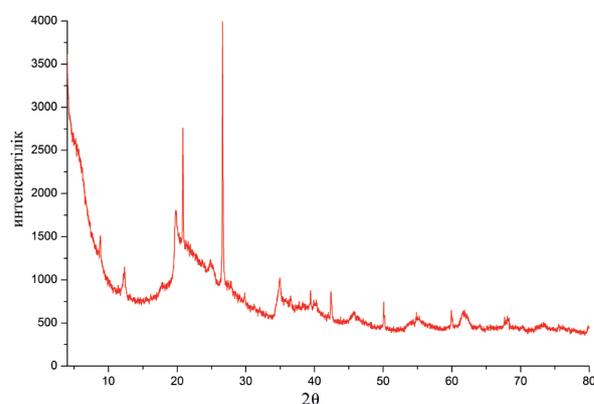
2.5 Май қышқылдарының құрамы

Анализделінетін майдың бастапқы және гидрленген өнімдегі май қышқылдарының құрамы жалынды-ионизациялық детекторлы капиллярлы газ хроматографта ГХ-1000 («Хромос», Россия) ГОСТ Р 52677-2006 әдістемесі арқылы анықталды [17]. CP-Sil88 капиллярлы колонкалы (100 м·0,25 мм·0,20 мкм) камераның (пештің) температурасы (100°C) – 4 мин, 100-170°C (5°C/мин) – 20 мин, сосын 240°C-та – 18 мин, зерттелінетін үлгінің жалпы ұсталынатын жұмыс уақыты 70 мин. Тасымалдаушы газ ретінде гелий қолданылады.

Йод саны ГОСТ Р ИСО 3961-2010 әдістемесі [18] және рефрактометр арқылы (ГОСТ Р 51445-99) 50°C – тағы сыну көрсеткіші бойынша анықталды [19]. Гидрленіп алынған саломастың балқу температурасы ГОСТ Р 52179-2003 ашық капиллярлық түтікті әдісін пайдалану арқылы анықталды [20]. Гидрленіп алынған өнімдегі, қатты триглицеридтің массалық үлесі «Minispec PC 120, Bruker» ядро магниттік резонанс (ЯМР) әдісімен (ГОСТ Р 53158-2008), 0-50°C температура аралығында анықталды [21].

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

1,0% Pt/Д катализаторының дифрактограммасы 1-суретте көрсетілген. Жақсы кристалданған кварцтың аздаған мөлшерінің болуы, рентген дифрактограммасында қайта шағылған «Гало» ($2\theta=26,28^\circ$; JCPDS карта №:46-1045) пикті береді, кремнезём үшін «Гало» пик центрі $2\theta=21,0^\circ$; осы бұрыштағы кристалдардың размерлері 0,3-0,5 нм аралығындағы болып келетін аморфты кремний оксидін сипаттайды. Тасымалдағышқа отырғызылған активті металдың мөлшері аз болуы себепті, дифрактограммдан платинаның пиктері байқалмайды.



1-сурет – 1,0% Pt/Д катализаторының дифрактограммасы

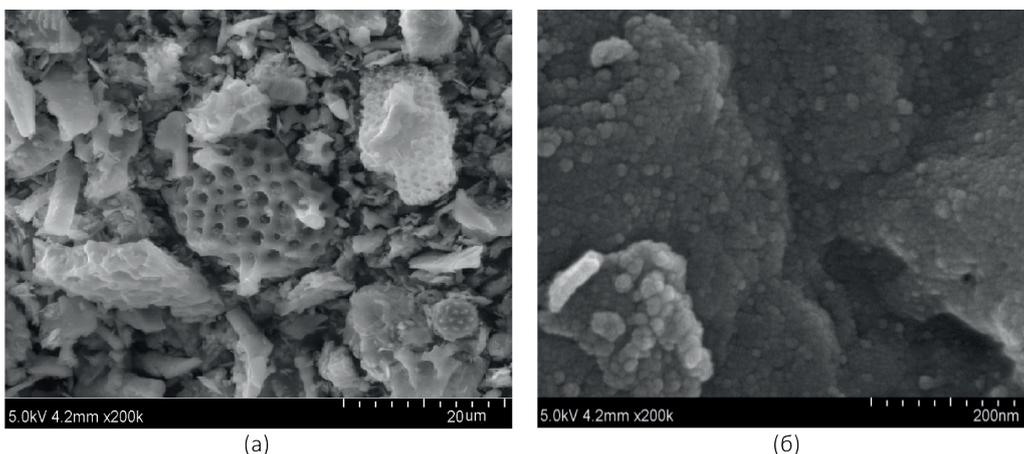
Бастапқы диатомит (2а-сурет) және диатомитке отырғызылған платина катализаторының (2б-сурет) СЭМ микрофотографиясындағы беттер текстурасының арасындағы үлкен айырмашылық көрініп тұр. Өңделген диатомиттың СЭМ фотосуретінен, микрокеуектердегі қатты скелеттер және бос кеуектерді анық көруге болады.

1,0% Pt/Д катализаторындағы түзілген кристалдардың размері шамамен 1-2 мкм блок-формалы болады. Синтезделген катализатордың морфологиясы өңделген диатомиттен мүлдем басқаша болады, диатомиттың алғашқы структурасы толық бұзылып, жаңа кристалдық форма түзілгенін көруге болады.

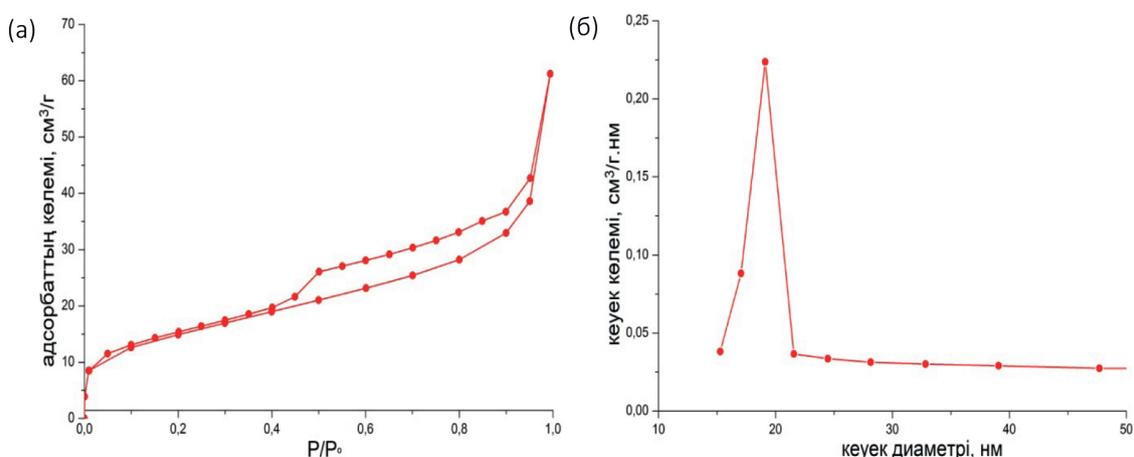
1,0% Pt/Д катализаторының кеуек системасы, IUPAC классификациясы бойынша адсорбция-десорбция изотермасының II-типіне және H3 типтегі гистерезиске (3а-сурет) сәйкес келіп [22], меншікті беттік ауданы 45,84 м²/г, кеуектердің көлемі сәйкесінше 0,08 см³/г. Яғни, зерттелінген катализатор макрокеукті денелердегі моно және поликабатты адсорбцияларға тән сипатты береді.

БДХ әдістемесі арқылы кеуектердің размерлері бойынша таралымының дифференциалдық қисығынан (3б-сурет), кеуектердің орташа диаметрі 19,15 нм екенін көруге болады.

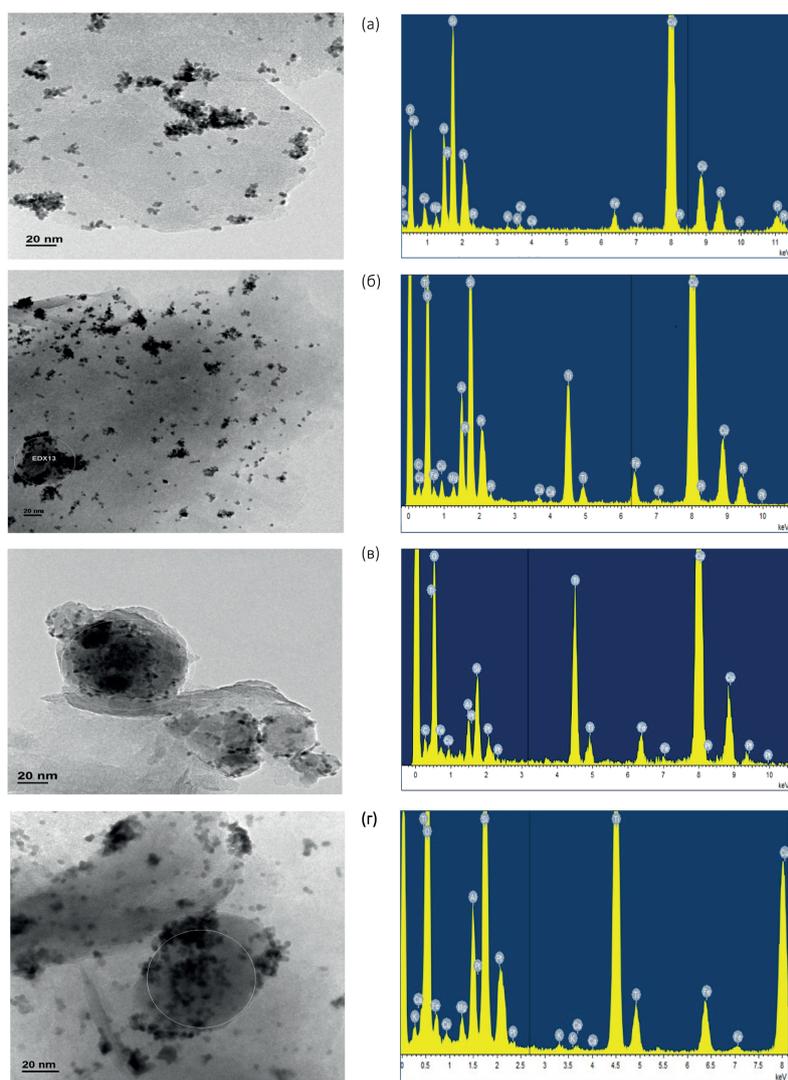
Платинаның өңделген диатомитке отырғызылған ТЭМ фотосуреттері және сәйкес энергодисперсионды спектроскопия (ЭДС) мәліметтері 4-суретте келтірілген. ТЭМ фотосуретінен платина бөлшектерінің дисперстік фазада сфералық формаға жақын екені айқын көрініп тұр. Сонымен қатар, ТЭМ фотографиясына сәйкес ЭДС спектрлері арқылы анықталған элементтік анализ нәтижелерінен, диатомиттің құрамына кіретін әр оксидтердің ішінен Al₂O₃ (4а), SiO₂ (4б) және TiO₂ (4в және 4г) беттерінде, платина нанобөлшектерінің жақсы таралып орналасқаны анықталды. Платина бөлшектерінің тасымалдағыш бетінде размерлері бойынша таралуын, бірнеше ТЭМ фотографиясына статистикалық есептеу жүргізгенде, бөлшектердің размері 2-10 нм аралығында екені, бірақ 3-6 нм аралығындағы бөлшектердің үлесі басым болып келетіні анықталды.



2-сурет – Өңделген диатомит (а) және 1,0% Pt/Д катализаторының (б) СЭМ фотосуреті



3-сурет – (а) Азоттың адсорбция-десорбция изотермасы және (б) кеуектер размерлері бойынша таралымының дифференциалдық қисығы



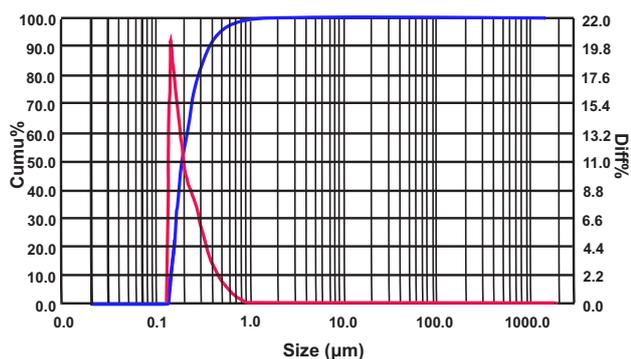
4-сурет – 1,0% Pt/D катализаторының ТЭМ фотосуреттері және ЭДС спектрлері

Катализаторларды гидрлеу процесі жүріп болғаннан кейін, майдан көп жағдайда пластинкалы фильтрлерде сүзу арқылы бөліп алынады. Бұл кезде фильтрлеу тұнба қабаты арқылы өтеді, сұйықтықтың тұнба қабаты арқылы сүзілуі, қолданылған тасымалдағыштың (адсорбенттің) фильтрлегіш қасиетін береді, ол негізінен тасымалдағыштың кіші бөлшектерінің дисперстілігі, формасы және кеуектілігімен анықталады. 1,0% Pt/D катализаторының гранулометрлік құрамы лазерлік дифракция әдісімен анықталған зерттеу нәтижесі 5-суретте келтірілілді.

5-Суреттен 1,0% Pt/D катализаторының өлшемі: 0,10-1,40 мкм аралығындағы бөлшектері түзілетіні және бөлшектердің негізгі бөлігінің радиустары 0,14-0,55 мкм аралығында болатыны анықталды. Яғни, көрсетілген анализ нәтижесінен катализатор үлгісінің ұсақ дисперсті фракциясының үлесі басым болуынан, катализаторды гидрленген май құрамынан фильтрлеп бөліп алу процесі кезінде, тұнба қабаты тығыз түрде қалыңдай түседі. Бұндай

жағдайда тасымалдағыштың ұсақ дисперсті фракциясының болуынан фильтрлеу жылдамдығы елеулі нашарлай түсуі мүмкін. Сол себепті диатомитті катализатор тасымалдағышы ретінде өндірісте қолдану үшін, фильтрлегіш қондырғыларды дамыту қажеттілігі туындайды.

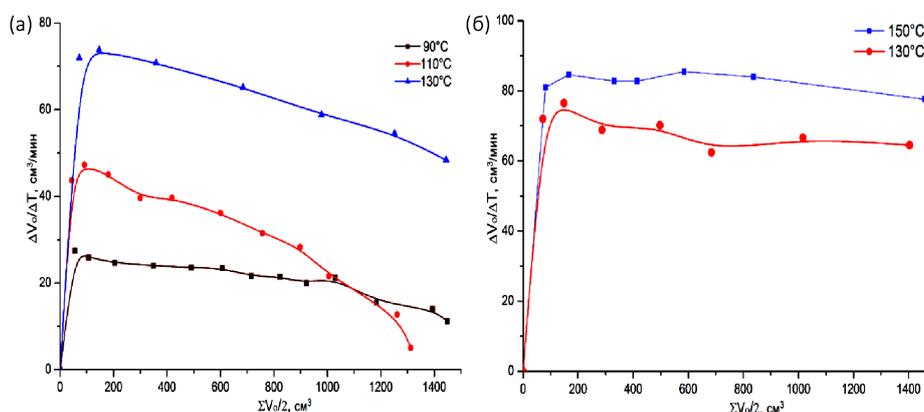
Сұйық фазалы каталитикалық гидрлеу – тағамдық майларды өңдегенде жүргізілетін ең маңызды және күрделі химиялық реакция. Табиғи өсімдік майларында, қанықпаған май қышқылдары цис изомер формасы түрінде болып келеді [23]. Гидрлеу процесі кезінде, цис қанықпаған май қышқылдары транс конфигурацияға ауысып, нәтижесінде транс майлар түзіледі. Гидрлеу өнімдері (саломастар) параллель жүретін бірнеше реакциялардың (қос байланыстардың қанығуы, цис-транс изомерлену, қос байланыстардың жылжуы) нәтижесінен түзілетін өте күрделі қоспа. Осы жұмыста гидрлеуге ағартылған және иіссіздендірілген күнбағыс майы қолданылды. Алынған майдың жалпы сипаттамасы 1-кестеде көрсетілген.



5-сурет – 1,0% Pt/Д катализаторының өлшемдері бойынша таралуының дифференциалдық (1) және интегралдық қисықтары (2), $t=25^{\circ}\text{C}$

1-Кесте – Күнбағыс майының құрамы және оның физика-химиялық қасиеті

Параметрлер	Мәндері
Пероксид саны (мг-экв / кг)	0,935
Қышқыл саны (мг КОН/г)	0,23
Сабындану саны (мг КОН/г)	190,89
Сыну көрсеткіші (50°C)	1,4650
Йод саны, г $\text{I}_2/100\text{г}$	133,68
Май қышқылдарының құрамы (масс. %)	
C14:0 миристин қышқылы	0,11
C16:0 пальмитин қышқылы	6,90
C18:0 стеарин қышқылы	4,0
C18:1 олеин қышқылының цис-изомері	21,16
C18:1 олеин қышқылының транс-изомері	0,21
C18:2 линоль қышқылының цис-изомері	65,71
C18:2 линоль қышқылының транс-изомері	0,83
C20:0 арахин қышқылы	0,24
C22:0 беган қышқылы	0,58



6-сурет – 1,0 % Pt/Д (а) және Ni катализаторымен (б) әр температурадағы күнбағыс майын гидрлеу процесінің кинетикалық қисығы

Синтезделініп алынған 1,0% Pt/Д катализаторының активтілігін, никель (Pricat-9910) катализаторымен салыстыра отырып, әртүрлі температурада, 0,5 МПа сутегі қысымында күнбағыс майын гидрлеу процесіне қолдану арқылы анықталды. Катализатормен майдың ара қатынасы 1:1000-ға тең, тұрақты араластыру жылдамдығы: 800 айн/мин. Күнбағыс майын әртүрлі температурадағы гидрлеудің кинетикалық қисықтары 6 а,б-суреттерде көрсетілді.

6а-суретте 0,5 МПа сутегі қысымында температураны арттырған сайын 1,0% Pt/Д катализаторның активтілігі есетіні көрсетілді. Реакциялық температураны арттыру, реакцияның жылдамдығын жоғарылатуға әкеліп соқтырады. Кинетикалық қисықтан, платина катализаторының, 90°C -та күнбағыс майын гидрлеуде реакция жылдамдығы бірқалыпты екенін көруге болады. 110°C және 130°C -та, 800 мл сутегі жұтылғаннан кейін, реакция жылдамдықтарының төмендеуі байқалады. Бұл температура артқанда, катализатор бетіндегі сутегі

концентрациясының төмендеуі салдарынан, диффузиялық тежелу болғанда орын алады [24]. Май өндірісіндегі қолданылып жүрген никель катализаторымен гидрлеу реакциясы $150\text{-}180^{\circ}\text{C}$ аралығында жүзеге асатыны белгілі. 6б-суретте никель катализаторы тек 130°C -тан жоғары температурада ғана активтілік көрсетеді.

Алынған саломастың сапасын анықтауда май қышқылының триглицеридтерінің мөлшері және қатынасы, сондай-ақ, транс изомерлердің мөлшері маңызды роль атқарады. 2 және 3-кестелерде гидрленген күнбағыс майы үлгілеріндегі май қышқылдарының құрамы келтірілген.

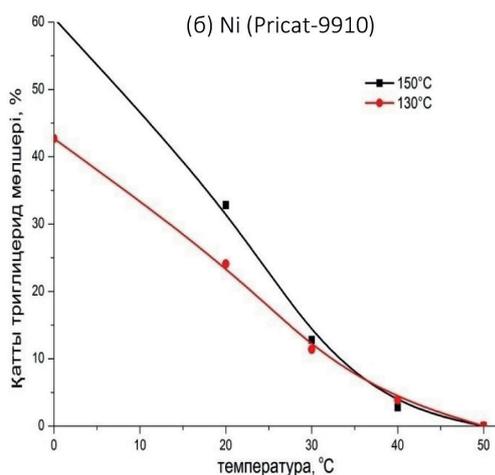
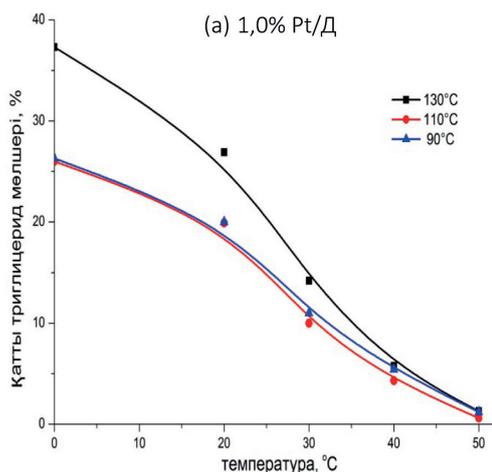
Хроматографиялық анализ нәтижелеріне негізделіп, платина катализаторынан (2-кесте) алынған өнімдегі транс изомерлердің мөлшерінің айтарлықтай төмен екенін көреміз. Реакциялық температураны жоғарылату маңызды кинетикалық эффектіге-реакцияның жылдамдығын арттыруға әкеліп соқтырады. Температура жоғарылаған сайын транс изомерлер мөлшері артады, сонымен бірге процесстің селективтілігі төмендейді [25].

2-Кесте – Күнбағыс майын 1,0% Pt/Д катализаторымен гидрленгеннен кейінгі май қышқылының құрамы

Май қышқылдарының құрамы (масс. %)	Күнбағыс майы	90°C	110°C	130°C
C14:0	0,11	0,07	0,08	0,07
C16:0	6,90	6,81	6,80	6,87
C18:0	4,00	23,85	23,27	22,20
C18:1c	21,16	38,04	36,75	38,44
C18:1t	0,21	4,84	5,33	8,83
C18:2c	65,71	24,08	27,74	20,66
C18:2t	0,83	0,84	1,15	1,02
C20:0	0,24	0,32	0,29	0,32
C22:0	0,58	0,74	0,78	0,72
Странс изомер (%)	1,04	5,68	6,48	9,85
Йод саны, г I ₂ /100г	133,68	80,19	86,50	79,18
Сыну көрсеткіші (50°C)	1,4650	1,4581	1,4590	1,4583
Балқу температурасы (°C)	-16,3	45,0	45,7	45,2

3-Кесте – Күнбағыс майын Ni катализаторымен гидрленгеннен кейінгі май қышқылының құрамы

Май қышқылдарының құрамы (масс. %)	Күнбағыс майы	130°C	150°C
C14:0	0,11	0,08	0,05
C16:0	6,90	7,55	8,04
C18:0	4,00	15,81	16,53
C18:1c	21,16	41,54	43,85
C18:1t	0,21	14,94	21,05
C18:2c	65,71	15,83	8,80
C18:2t	0,83	2,53	2,07
C20:0	0,24	0,31	0,31
C22:0	0,58	0,78	0,73
Странс изомер (%)	1,04	17,47	23,12
Йод саны, г I ₂ /100г	133,68	80,90	72,3
Сыну көрсеткіші (50°C)	1,4650	1,4575	1,45
Балқу температурасы (°C)	-16,3	47,0	48,5



7-сурет – Гидрленген өнімнің құрамындағы қатты триглицеридтер мөлшерінің температураға тәуелділік диаграммасы

Платина катализаторын қолдану гидрлеу процесін төмен температурада (90°C) жүргізуге мүмкіндік беруімен қатар, май қышқылдарының цис-изомериясына қарай неғұрлым жоғары селективті болып келеді және алынған өнімдегі май қышқылдарының термиялық ыдырауын төмендетеді. Температураны 130-дан 90°C-қа төмендеткен сайын транс изомерлердің мөлшері 9,85%-дан 5,68%-ға дейін төмендейтіні анықталды. Ал никель катализаторымен (3-кесте) алынған өнімнің құрамында транс изомерлердің жалпы мөлшері 17,5%-дан 23,1%-ға дейін артады, бұл алынған мәндер көптеген зерттеу топтарының нәтижелерімен сәйкес келеді [26, 27]. Қазіргі уақытта май өндірісіндегі қолданылып жүрген катализатордың (Pricat маркалы) құрамындағы никель

22%-ды құрайды. Авторлардың зерттеу жұмыстарында [28], никель катализаторы жоғары температурада ғана майды гидрлейтіндіктен, никель майдың компоненттерімен әрекеттесіп тұз түзіліп, өнімінің улылығына алып келетіні дәлелденді. 2 және 3-кестеден анықталған май қышқылының құрамын салыстыра отырып, никель катализаторына қарағанда, платина катализаторымен гидрлеу, алынған өнімдегі транс изомерлер мөлшерін 2-3 есе төмендетуге мүмкіндік береді және салмақтағы транс изомер мөлшері, Кедендік одақтың май өнімдері Технологиялық регламентінің (ТР КО 024/2011) талабына сай келеді.

Әртүрлі температурадағы қатты май фазасының мөлшері (қатты триглицерид) эмульсиялық өнімдер

өндірісіндегі майлардың маңызды көрсеткіші және өнімнің физикалық, иілгіштік және тағы басқа реологиялық қасиетін сипаттайды [29]. 7-суретте ЯМР анализаторында анықталған, платина және никель катализаторымен гидрленген өнімдегі қатты триглицеридтердің массалық үлесі көрсетілген.

Келтірілген мәндерден 0-ден 20°C диапазонында Ni – катализаторымен алынған саломастың (8б-сурет) басым бөлігі балқуы жоғары фракциялардан тұратынын көруге болады. Йодтық саны 79,2-ге тең, 130°C-та платина катализаторымен (8а-сурет) гидрленген саломастың құрамында, 20°C температурада қатты фракция мөлшері 26,9% болса, ал йодтық сандары 86,5 (110°C) және 80,2 (110°C)-тағы алынған саломастарда 20,0%-ты құрайды. Сондықтан, платина катализаторымен алынған саломастар «ГОСТ Р 52179-2003 маргариндер, аспаздық майлар және кондитерлік өндірісі» стандартына сәйкес келеді.

4. Қорытынды

Зерттеу жұмыстары нәтижесінде бөлшектердің размері 2-10 нм аралығындағы, жоғары селективті диатомитке отырғызылған төмен пайызды (1,0%) платина катализаторы

синтезделініп алынды. Платина катализаторының күнбағыс майын гидрлеуде никель катализаторымен салыстырғанда, активтілігі мен селективтілігі жоғары болып келеді. Сондай-ақ гидрленіп алынған өнімдегі май қышқылдарының құрамы және транс изомерлердің мөлшеріне процесс температурасының әсері зерттелді. Платина катализаторы никель катализаторына қарағанда, күнбағыс майын гидрлеу процесін төменірек температурада жүргізуге, транс изомерлер мөлшерін күрт төмендетуге және майлардың термиялық ыдырауының алдын алуға мүмкіндік береді.

Алғыстар

Авторлар 4229ГФ/4 «Отандық минералды шикізаттан алынған әр түрлі тасымалдағыштарды пайдаланып өсімдік майларын гидрлеу процесінде транс-изомерлердің түзілуін азайтатын, төмен пайызды бифункционалды палладий катализаторларын әзірлеу» жобасы аясында финанстық көмек көрсеткені үшін ҚР білім және ғылым министрлігіне өз алғысын білдіреді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 O'Brien R.D. Fats and oils: formulating and processing for applications. – New York: CRC Press, 2008.
- 2 Albright L.F. Mechanism of hydrogenation of triglycerides // Journal of the American Oil Chemists Society. – 1963. – Vol. 40. – P. 16-29.
- 3 Нибоер Э. Токсичность соединений никеля / Нибоер Эверт, Россетто Франко Е., Менон К.Р. // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – М.: Мир, 1993. – С. 270-303
- 4 Dariush M., Martijn B.K., Alberto A., Meir J.S., Walter C.W. Trans fatty acids and cardiovascular disease // New England Journal of Medicine. – 2006. – Vol. 354. – P. 1601-1613.
- 5 Bendtsen N.T., Christensen R., Barteles E.M., Astrup A. Consumption of industrial and ruminant trans fatty acids and risk of coronary heart disease: a systematic review and meta-analysis of cohort studies // European Journal of Clinical Nutrition. – 2011. – Vol. 65. – P. 773-783.
- 6 Mensink R.P., Zock P.L., Kester A.D., Katan M.B. Effects of dietary fatty acids and carbohydrates on the ratio of serum total to HDL cholesterol and on serum lipids and apolipoproteins: a meta-analysis of 60 controlled trials // American Journal of Clinical Nutrition. – 2003. – Vol. 77. – P. 1146-1155.
- 7 Lin J., Zhang S.M., Cook N.R. Dietary fat and fatty acids and risk of colorectal cancer in women // American Journal of Epidemiology. – 2004. – Vol. 160. – P. 1011-1022.
- 8 U.S. food and drug administration. FDA cuts trans fat in processed foods 2015. (Accessed June 16, 2015, at (<http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm372915.htm>))
- 9 Brownell K.D., Pomeroy J.L. The trans-fat ban-food regulation and long-term health // New England Journal of Medicine. – 2014. – Vol. 370. – P. 1773-1775.
- 10 Nasima C., Safia H., Khaled B. Conjugated linoleic acid formation via heterogeneous hydrogenation/isomerization of safflower oil over mesostructured catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 387. – P. 75-86.
- 11 Hajime I., Daigo I., Satoshi M., Atsushi Y., Akira I. Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effects of support materials on trans fatty acid levels // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 62. – P. 1-5.
- 12 McArdle S., Girish S., Leahy J. J., Curtin T. Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Vol. 351. – P. 179-187.
- 13 List G.R., Warner K., Pintauro P., Gil M. Low-trans shortening and spread fats produced by electrochemical hydrogenation // Journal of the American oil chemists Society. – 2007. – Vol. 84. – P. 497-501.
- 14 Santana A., Larrayoz M.A., Ramirez E., Nistal J., Recasens F. Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: kinetics and selectivities // Journal of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 41. – P. 391-403.

- 15 Toshtay K., Auyezov A.B., Bizhanov Zh.A., Yerallyeva A.T., Toktasinov S.K., Kudaibergen B., Nurakyshev A. Effect of catalyst preparation on the selective hydrogenation of vegetable oil over low Percentage Pd/diatomite catalysts // Eurasian Chemical-Technological Journal. – 2015. – Vol. 17. – P. 33-39.
- 16 Құдайберген Б., Әуезов Ә.Б., Тоштай Қ., Ералиева А.Т., Бижанов Ж.Ә., Тоқтасынов С.К. Активтелген диатомитпен рапс майын тазарту // ҚР ҰҒА-ның хабарлары, химия және химия технология сериясы. – 2015. – № 1. – Б. 39-46.
- 17 ГОСТ Р 52677-2006. Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Методы определения массовой доли трансизомеров жирных кислот. – Введ. 27.02.2007 до 15.02.2015. – М.: Стандинформ, 2006.
- 18 ГОСТ Р ИСО 3961-2010. Жиры и масла животные и растительные. Определение йодного числа. – Введ. 30.11.2010. – М.: Стандинформ, 2012.
- 19 ГОСТ Р 51445-99. Жиры и масла животные. Метод определения показателя преломления. – Введ. 22.12.1999 до 01.07.2014. – М.: Стандинформ, 2008.
- 20 ГОСТ Р 52179-2003. Маргарины, жиры для кулинарии, кондитерской, хлебопекарной и молочной промышленности. Правила приемки и методы контроля. – Введ. 29.12.2003 до 15.02.2015. – М.: Стандинформ, 2010.
- 21 ГОСТ Р 53158-2008. Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерно-магнитного резонанса. – Введ. 18.12.2008 до 15.02.2015. – М.: Стандинформ, 2009.
- 22 Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Siemieniewska T., Rouquerol J. Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity // Journal of Pure and Applied Chemistry. – 1985. –Vol. 57. – P. 603-619.
- 23 List G.R., King J.W. Hydrogenation of fats and oils: Theory and practice. Academic Press and AOCS Press. – 2011. – P. 420.
- 24 Coenen J.W.E. Catalytic hydrogenation of fatty oils // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1986. – Vol. 25. – P. 43-52.
- 25 Ray J. Behavior of hydrogenation catalysts. I. Hydrogenation of soybean oil with palladium // Journal of the American oil chemists Society. – 1985. – Vol. 62. – P. 1213-1217.
- 26 Emilio A.C., Beatriz C., Irene S., Unai I.V. Selective hydrogenation of sunflower oil over Ni catalysts // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 33. – P. 80-89.
- 27 Babae Z., Nikoopour H., Safar H.A. Comparison of commercial nickel catalysts effects on hydrogenation of soybean oil // World Applied Sciences Journal. – 2007. – Vol. 2. – P. 621-626.
- 28 Savchenko V.I., Makaryan I.A. Palladium Catalyst for the Production of Pure Margarine // Platinum Metals Review. – 1999. –Vol. 43. – P. 74-82.
- 29 Rao R., Sankar K.U., Sambaiha K., Lokesh B.R. Differential scanning calorimetric studies on structured lipids from coconut oil triglycerides containing stearic acid // European Food Research and Technology. – 2001. – Vol. 212. – P. 334-343.

References

- 1 O'Brien RD (2008) Fats and oils: formulating and processing for applications, 3rd edition. CRC Press, New York, USA. P.766. ISBN 9781420061666
- 2 Albright LF (1963) J Am Oil Chem Soc 40:16-29. <https://doi.org/10.1007/BF02632593>
- 3 Niboer E, Rossetto FE, Menan KR (1993) Some issues of toxicity of metal ions [Nekotoryye voprosy toksichnosti ionov metallov] in Toxicity of nickel compounds, in concepts of metal ion toxicity [Toksichnost' soyedineniy nikelya], ed. by Niboer E. MIR, Moscow, Russia. P.270-303. (In Russian)
- 4 Dariush M, Martijn BK, Alberto A, Meir JS, Walter CWN (2006) Eng J Med 354:1601-1613. <https://doi.org/10.1056/NEJMra054035>
- 5 Bendsen NT, Christensen R, Barteles EM, Astrup, A (2011) Eur J Clin Nutr 65:773-783. <https://doi.org/10.1038/ejcn.2011.34>
- 6 Mensink RP, Zock PL, Kester AD, Katan MB (2003) Am J Clin Nut 77:1146-1155.
- 7 Lin J, Zhang SM, Cook NR (2004) Am J Epidemiol 160:1011-1022. <http://doi.org/10.1093/aje/kwh319>
- 8 US Food and Drug Administration. FDA Cuts Trans Fat in Processed Foods 2015. (Accessed June 16, 2015, at <http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm372915.htm>)
- 9 Brownell KD, Pomeranz JL (2014) New Engl J Med 370:1773-1775. <https://doi.org/10.1056/NEJMp1314072>
- 10 Nasima C, Safia H, Khaled B (2010) Appl Catal A-Gen 387:75-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.006>
- 11 Hajime I, Daigo I, Satoshi M, Atsushi Y, Akira I (2015) Catal Commun 62:1-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.025>
- 12 McArdle S, Girish S, Leahy JJ, Curtin T (2011) J Mol Catal A-Chem 351:179-187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.004>
- 13 List GR, Warner K, Pintauro P, Gil M (2007) J Am Oil Chem Soc 84:497-501. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1063-3>
- 14 Santana A, Larrayoz MA, Ramirez E, Nistal J (2007) J Supercrit Fluid 41:391-403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.009>
- 15 Toshtay K, Auyezov AB, Bizhanov ZhA, Yerallyeva AT, Toktasinov SK, Kudaibergen B, Nurakyshev A (2015) Eurasian Chem Tech J 17:33-39. <http://dx.doi.org/10.18321/ectj192>

- 16 Kudaibergen B, Auyezov AB, Toshtai K, Yeraliyeva AT, Bizhanov Zha, Toktasinov SK (2015) News of the NAS of RK. Series chemistry and technology [KR UĜA-nıñ xabarları, ximıya jäne ximıya texnologıya serıyası] 1:39-46. (In Kazakh). ISSN 22245286.
- 17 GOST R 52677-2006 (2006) Vegetable oils, animals fats and products of their processing. Methods for determination of the contend of trans fatty acid isomers. Accepted in 27.02.2007, cancelled in 15.02.2015. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 18 GOST R ISO 3961-2010 (2010) Animal and vegetable fats and oils. Determination of iodine value. Accepted in 30.11.2010. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 19 GOST R 51445-99 (2008) Animal fats and oils. Method for determination of refractive index. Accepted in 22.12.1999, cancelled in 01.07.2014. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 20 GOST R 52179-2003 (2010) Margarines, cooking fats, fats for confectionery, baking and dairy industry. Sampling rules and methods of control. Accepted in 29.12.2003, cancelled in 15.02.2015. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 21 GOST R 53158-2008 (2009) Animal and vegetable fats and oils and their derivates. Determination of solid fat content. Pulsed nuclear magnetic resonance method. Accepted in 18.12.2008, cancelled in 15.02.2015. Standinform, Moscow, Russia. (In Russian)
- 22 Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscow L, Pierotti RA, Siemieniowska T, Rouquerol J (1985) J Pure Appl Chem 57:603-619. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
- 23 List GR, King JW (2011) List G. R., King J. W. Hydrogenation of Fats and Oils: Theory and Practice. AOCS Press, Urbana, IL 61803-7190 USA. P.420. ISBN 9781893997936
- 24 Coenen J, W E (1986) Ind Eng Chem Fund 25:43-52. <https://doi.org/10.1021/i100021a006>
- 25 Ray J (1985) J Am Oil Chem Soc 62:1213-1217. <https://doi.org/10.1007/BF02541830>
- 26 Emilio AC, Beatriz C, Irene S, Unai IV (2016) Korean J Chem Eng 33:80-89. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0095-x>
- 27 Babae Z, Nikoopour H, Safafar H (2007) World Applied Sciences Journal 2:621-626.
- 28 Savchenko VI, Makaryan IA (1999) Platin Met Rev 43:74-82.
- 29 Rao R, Sankar KU, Sambaiah K, Lokesh BR (2001) Eur Food Res Technol 212:334-343. <https://doi.org/10.1007/s002170000254>

Жүгері крахмалы негізінде биоыдырайтын үлдірлер технологиясын жасау

Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А.,
Рахметуллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б.,
Бақытжанұлы Б.*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Көптеген экологиялық мәселелерді шешуде қоршаған ортада қауіпсіз түрде ыдырайтын қасиетке ие материалдар маңызды болып табылады. Осыған байланысты, бұл жұмыста поливинилды спирт (ПВС) пен крахмалдың негізінде биоыдырайтын үлдірлер алудың физика-химиялық шарттары зерттелген болатын. ИҚ-спектроскопия әдісімен синтездік процесте сополимерлердің бір-бірімен сутектік байланыс арқылы байланысатындығы мәлім болды. ПВС пен крахмал негізінде синтезделетін үлдірлер γ -сәулеленуге ұшырап, әртүрлі еріткіштерде тігілген полимерлік компоненттердің сутектік байланысы есебінен беріктігі мен икемдігі, мықтылығы жағынан жақсарған сипатқа ие болды. Биоыдырайтын материал есебінде синтезделген үлдірлердің тәжірибелік қолданылу мүмкіндіктері көрсетілді.

Түйін сөздер: биополимер; биоыдырайтын үлдір; γ -сәулелену; поливинил спирті; тігілген полимерлер.

The creation of the technology of biodegradable films based on cornstarch

Urkimbayeva P.I., Esmuratov A.A.,
Rahmetullaeva R.K., Kaldybekov D.B.,
Bakytzhanuly B.*

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Materials able to decompose safely are very important for solving the environmental problems. In this paper, the preparation conditions of biodegradable film based on polyvinyl alcohol (PVA) and starch were studied. IR-spectroscopy analysis showed that during the synthesis, copolymers connect with each other via hydrogen bonds. The films synthesized on the basis of PVA and starch have been subjected to γ -radiation. They have shown the improved characteristics on strength, elasticity and durability in various solvents at the expense of the polymeric components sewed by hydrogen bonds. Possibilities for application of the films as a biodegradable material were shown.

Keywords: biopolymer; biodegradable films; γ -rays; polyvinyl alcohol; cross-linked polymer.

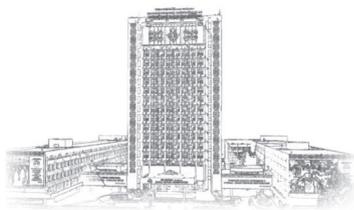
Создание технологии биоразлагаемых пленок на основе кукурузного крахмала

Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А.,
Рахметуллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б.,
Бақытжанұлы Б.*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Для решения большого числа экологических проблем важное значение имеют материалы, обладающие свойством безопасно разлагаться в окружающей среде. В настоящей работе были изучены условия получения биоразлагаемых пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) и крахмала. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в процессе синтеза сополимеры связываются друг с другом посредством водородных связей. Пленки, синтезированные на основе ПВС и крахмала, подвергнутые γ -облучению, показали улучшенные характеристики по прочности, эластичности и стойкости в различных растворителях за счет сшитых водородными связями полимерных компонентов. Показаны возможности практического применения синтезированных пленок в качестве биоразлагаемого материала.

Ключевые слова: биополимер; биоразлагаемые пленки; γ -лучи; поливиниловый спирт; сшитый полимер.



Жүгері крахмалы негізінде биоыдырайтын үлдірлер технологиясын жасау

Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А., Рахметуллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б., Бақытжанұлы Б.*

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

1. Кіріспе

Заманауи қоғамды полимерлі орамалар, жабындар және пластикалық материалдарсыз елестету мүмкін емес. Қолданылған соң барлық пластикалық материалдар қатты тұрмыстық қалдықтар ретінде тасталып, онжылдықтар бойы бұзылмай сақталады. Соның салдарынан жиналған қалдықтар адамзат денсаулығы мен қоршаған ортаға зор қауіп тудыруда. Ғылымның соңғы жетістіктерін пайдалана отырып қоршаған ортаны қорғау мен табиғи ресурстарды тиімді игеру экологиялық мәселелердің негізгі шешімі болып табылады. Осыған орай, қолданылған соң қайта өңдеуге келетін немесе биоыдырауға қабілетті жабындар синтезі қарқынды түсуде [1-2].

Биоыдырайтын полимерлер – микроағзалар, ультракүлгін сәулесі, күн радиациясы және өзге де табиғи факторлар есебінен, қоршаған ортаға зиянсыз бастапқы құраушыларына ыдырауға қабілетті материалдар. Биополимерлер негізінде алынған материалдар қарапайым құрылғылар көмегімен алынады және халық шаруашылығының көптеген салаларында жоғары қолданыстық көрсеткіштерге ие [3-4].

Биополимерлер өндірісінде аса үлкен қызығушылық тудыратын материал – крахмал (Кл). Крахмал – экономикалық тиімді, қолжетімді, қайта қалпына келетін, экологиялық таза шикізат көзі. Крахмал құрамында гидроксил топтарының болуы бойына суды жинай отырып, бастапқы құраушыларға ыдырауына мүмкіндік береді. Қосымша химиялық өңдеу крахмал негізіндегі алынған жабынның эксплуатациялық, беріктілік және эластикалық қасиеттерін арттырады [5].

Ұсынылған жұмыс жоғарыда айтылған мәселелерді шешу мақсатында жүгері крахмалы мен поливинил спирті негізінде биоыдырайтын үлдірлер алу және олардың басты физика-химиялық қасиеттерін тағайындауға арналған.

2. Тәжірибелік бөлім

Ұсынылған жұмыста молекулалық массасы (M_w) = 205000 болатын ПВС, жүгері крахмалы, мұзды сірке қышқылы және дистильденген су қолданылды. Қолданылған заттар қосымша тазартуды талап етпейді.

Жұмыста [ПВС]:[крахмал] = 95:5 мол.% қатынасындағы үлдірлер алынды.

Синтез барысында алынған (со)полимердің бір бөлігінен құймалық әдіспен бөлме температурасында суда еритін үлдірлер алынған, ал тігілген үлгілер алу мақсатында үлдірлер ылғал және құрғақ күйінде жылдам-электронды сәулелендірілген өңдеуден өткізілген. Полимерлерді радиациялық өңдеу «Ядролық физика» институтында жартылай электронды үдеткіш ЭЛВ-4 аппаратында (қуаттылығы – 1,3 МэВ) жүргізілген. Радиациялық сәулелену диапазоны 40-120 кГр құрады.

ПВС-Крахмал (ПВС-Кл) сополимерлерінің ИҚ-спектрлері FTIR-Satellite Фурье-ИҚ спектрометрі арқылы жазылды. ИҚ-талдау жасау үшін ПВС-Кл негізіндегі үлдірлер, құрамындағы қалдық су және сірке қышқылынан арылту мақсатында алдымен дистильденген суда жуылған, сосын вакуумды пеште 40°C температурада кептірілген.

Ісінудің тепе-теңдік дәрежесін анықтау үшін үлдір үлгілерін ісіну дәрежесі тұрақтағанға дейін ерітіндіде ұстайды. Ісіну дәрежесін сулы, органикалық еріткіш – спирт, NaCl-дың түрлі концентрациялық ортасында және түрлі температурада анықтайды. Sartorius маркалы ISO 9001 (Ұлыбритания) аналитикалық таразысы қолданылды.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

Қазіргі кезде белгілі бір пайдаланған уақыттан соң өздігінен қоршаған орта әсерінен ыдырайтын, қолжетімді арзан материалдар алудың маңызы зор. Осыған орай

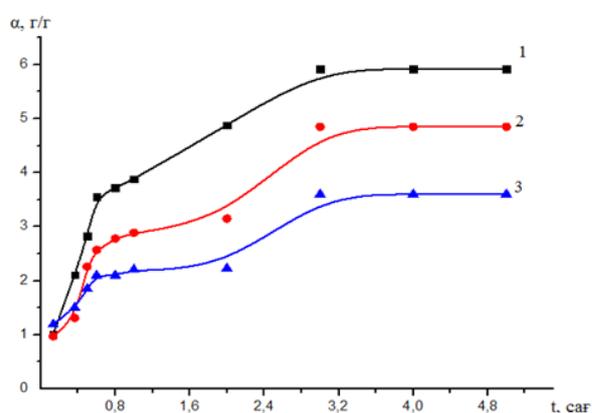
ұсынылған биоыдырайтын қаптағыш материалдар алу үшін өндірістік масштабтары кең, сулы ортада еру қабілеті жоғары ПВС пен сарқылмайтын әмбебап полимер крахмал қолданылды. Көптеген әдебиеттерде көрсетілгендей [1-6], ПВС және крахмал негізіне алынатын үлдір түрлерінің оптималды пайыздық құрамы 95:5 масс.% шамасында. Бұндай қатынастағы үлдірлердің механикалық беріктілігі, иілгіштігі және мөлдірлігі жоғары.

Синтез барысында алынған (co)полимердің бір бөлігінен құймалық әдіспен бөлме температурасында үлдірлер алынып, тігілген үлдір алу мақсатында ылғал және құрғақ күйінде γ -сәулеленуге жіберді. Қалған бөлігі сұйық күйінде радиациялық өңдеуге жіберілді. Құрғақ күйінде γ -сәулеленуге ұшыраған үлдірлер ылғалды ортада тез ыдырағыш болып келсе, сұйық күйінде өңдеуден өткен (co) полимерлер құймалық әдіспен үлдір алуға келмейтін өзгерістерге ұшырады.

Полимерлердің еруінің бастапқы сатысы ісіну болып табылады. Радиациялық өңдеуден өткен ПВС-Кл (БПҚ 95:5 мол.%) негізіндегі үлдірлердің судағы, NaCl және этанол ерітінділеріндегі ісіну параметрлері қоршаған ортаның әртүрлі температураларында зерттелінген.

ПВС суда жақсы еридітіктен оның тәжірибелік қолданылу мүмкіндігі төмен болып табылады. ПВС суда ерігіштігі құрамындағы ацетальды топтардың болуына тікелей байланысты. Құрамында 5% ацеталь топтары бар ПВС бөлме температурасында қиын, 65-70°C температурада жеңіл ериді. ПВС суда ерімеуі үшін оның молекуласы көлденең байланыстармен тігілуі қажет. Сутектік байланыс энергиясы осы топтарға және топтар арасындағы байланыс аумағына тәуелді. Молекулалық массасы неғұрлым жоғары болған сайын оның суда ерігіштігі төмендейді және оның негізінде алынған өнімдердің қолданыстық көрсеткіштері артады. Сол себепті тігілген үлдір алу үшін $M_w(\text{PVC})=205000$ ПВС қолданылады. Сутектік байланыс энергиясы екі спирт топтары арасында азырақ болады. ПВС, крахмал және су құрамындағы -ОН топтары арасында сутектік байланыс түзіледі де полимердің ісінуі жүреді.

1 суретте 1, 2 және 3 қисықтарда, сәйкесінше үш түрлі 40, 80, 120 кГр сәулеленудің жұтылу мөлшерінен (дозасынан) өткен, $M_w(\text{PVC})=205000$ тігілген полимерлі үлдірлердің 20°C температурадағы ісіну дәрежесі көрсетілген. Алынған мәліметтерді салыстыра отырып, үлдірлердің ісіну дәрежесі жұтылған энергия мөлшеріне тәуелді екенін көреміз. Полимерлерге γ -сәулелермен әсер ету арқылы жаңа молекулааралық байланыстар түзіледі. Молекулааралық байланыстар түзілу барысында сызықты полимерлер тармақталған күйге ауысатыны белгілі. Сызықты және тармақталған полимерлерде молекулалар Ван-дер-Ваальс күштерімен байланысқандықтан, аталған байланыстар энергиясы төмен болып табылады. Сондықтан да бөлме температурасындағы сольватация энергиясы мен энтропиялық фактор Ван-дер-Ваальс күштерінен артық мәнге ие болады. Бұндай жағдайда, полимерлі материалдардың ісінуі шексіз түрде жүреді. Алайда,



[ПВС]:[КЛ]=95:05 мол.%; Доза=40 (1); 80 (2) және 120 (3) кГр;
 $M_w(\text{PVC})=205000$; $T=20^\circ\text{C}$.

Сурет 1 – ПВС-Кл негізіндегі үлдірлердің ісіну дәрежесіне жұтылу мөлшерінің әсері

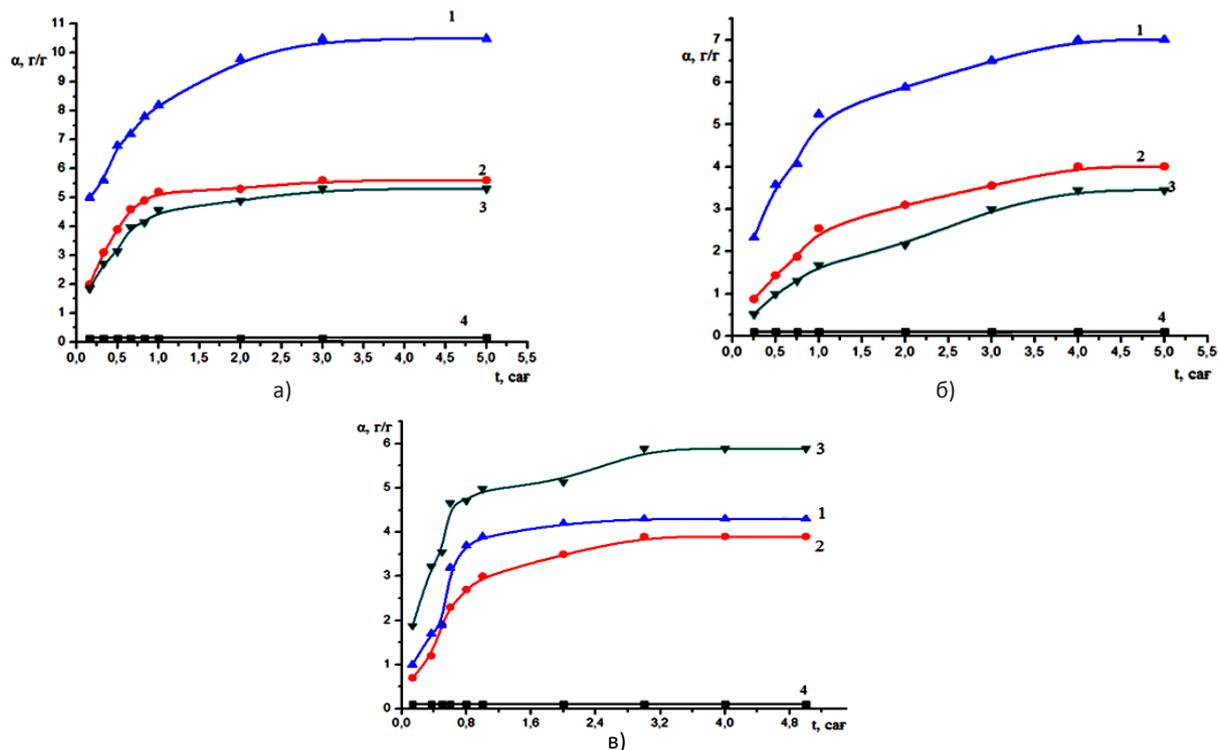
γ -сәулелену есебінен түзілген макромолекулалардың көлденең химиялық байланыспен тігілуі материалдың шексіз ісінуіне кедергі болады. Алынған үлдір үлгілерінің ісіну дәрежесі жұтылу дозасының мөлшері 40 кГр максималды мәнге жетіп, одан әрі 80 және 120 кГр реттілікпен артқан сайын кеміп отырады. (1) Доза әсер ету барысында карботізбекті қос полимердің тігілуі жүреді де, үлдірдің ісінуі шекті мәнге ие болады. (2) Және одан әрі (3) дозамен әсер ету барысында полимер деструкциясы жүреді. Иондаушы сәулелердің әсер ету дозасын арттыру полимер құрамынан бөлінетін радикалдар концентрациясын арттырады. Түзілген радикалдар полимерлердің негізгі тізбегіндегі байланыстардың үзілуіне және қысқа молекулалық қосылыстардың пайда болуына себепші болып табылады да, полимерлер деструкциясының жүруін қамтамасыз етеді. (2) және (3) дозалардан өткен үлдір үлгілерінің деструкциялану көрсеткіші жоғары болғандықтан ісіну дәрежесі төмен мәнге ие.

2-суретте үш түрлі (а, б, в) жұтылу дозасынан өткен тігілген полимерлі үлдірлердің 20°C температурада этанолдағы ісіну дәрежесі көрсетілген. Сәйкесінше 1, 2, 3 және 4 нөмірлерімен белгіленген этанолдың 100, 50, 75 және 30%-дық концентрациялары сәйкес келеді. Үш дозадағы үлгілердің 100% этанолда мүлдем ісінбейді. Тігілген сополимерлер түйіндерінде -ОН топтардың орналасуы полярлы спирт молекуласындағы -ОН топтарды «тебеді». Соның нәтижесінде спирттің молекулалары сополимер макромолекулаларының бос кеңістігіне өте алмайды, ісіну процесі жүрмейді. Полимер мен еріткіш арасында әрекеттесу болмайды. 40 (а) және 80 кГр (б) сәулелену мөлшерінен өткен үлгілер үшін ең жоғарғы ісіну дәрежесі 50% этанолда байқалады. Бұндай қатынаста ПВС пен судың аз бөлігі мен спирттердегі -ОН топтардың әсерінен сутектік байланыс түзуге ынталанады да полимердің жоғары

дәрежелі ісінуі байқалады. Бірақ бұл ретте RON топтары толығымен байланысуға ынталанбайды. Сүтектік байланыс химиялық байланыс сияқты қосымша полимерлі тізбектердің тігіліп, полимердің ісіну дәрежесін шектеу қызметін атқарады.

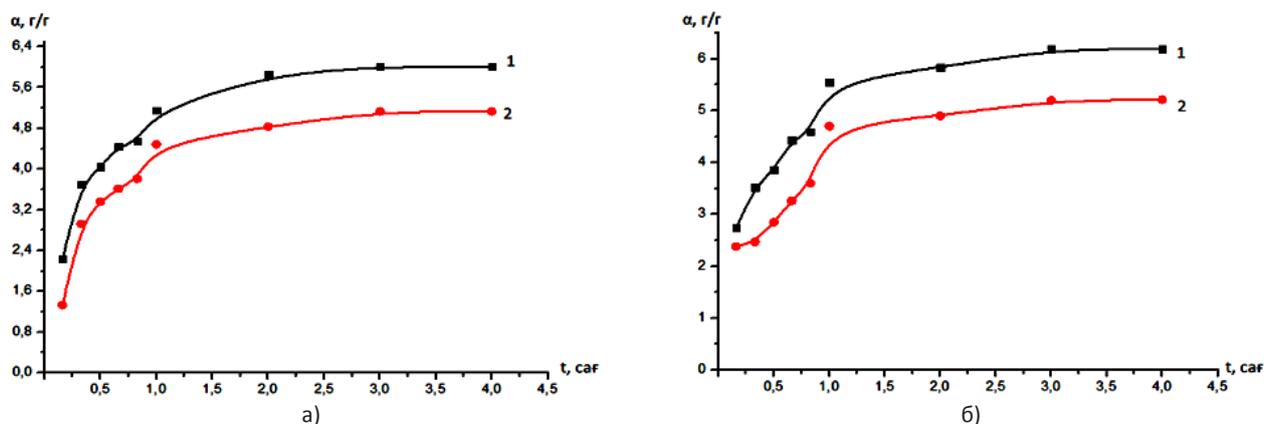
3-суретте ПВС пен крахмал негізіндегі үлдірлердің қоршаған ортаның температурасына тәуелділігі көрсетілген. Крахмал полисахарид болғанымен бөлме температурасындағы сумен молекула ішілік реакцияға түсуі қиындайды, сондықтан

да крахмалды еріту үшін қосымша суды қыздыру арқылы энергия көзі қажет болады. ПВС-тің суда еруі құрамындағы ацетат тобына тәуелді болады. Гидролиздену дәрежесі жоғары болған сайын оның ерігіштігі төмен болады, молекулалық массасы жоғары болған сайын ерітіндінің тұтқырлығы жоғарылайды. ПВС пен крахмал 65-70°C температурада жақсы ериді. Үлдір құрамында крахмал мөлшерінің көп болуы оның ерігіштігін нашарлатады.



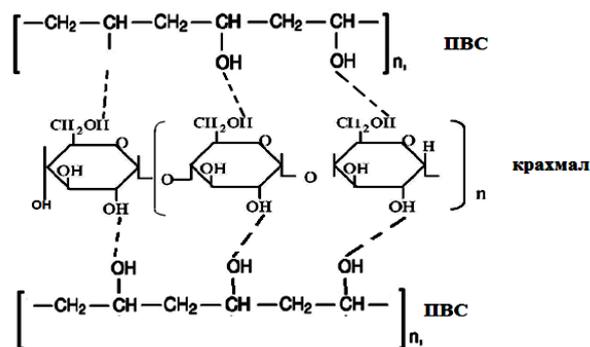
[ПВС]:[КЛ]=95:05 мол.%; Доза= 40 (а); 80 (б) және 120 (в) кгГр; M_w (ПВС)=205000; $T=20^{\circ}\text{C}$. [Спирт]= 50 (1); 75 (2); 30 (3); 100% (4).

Сурет 2 – ПВС-Кл негізіндегі үлдірлердің органикалық еріткіш- этанолдағы ісіну параметрлері



[ПВС]:[КЛ]=95:05 мол.%; Доза=40 кгГр; M_w (ПВС)=205000; $T=25$ (а) және 30°C (б); Су-1; [NaCl]=0,9% (2).

Сурет 3 – ПВС-Кл негізіндегі үлдірдің ісіну дәрежесінің температураға тәуелділік графигі



Сурет 4 – PVC пен крахмал арасындағы сутектік байланыстың түзілуі

Крахмал мен PVC құрамында гидроксил топтарының болуы олардың сутектік байланыс түзуге бейімділігін арттырады. Сондықтан да, оларды қыздырған уақытта сутектік байланыс ыдырап, Ван-дер-Ваальс күштері әлсіреуі нәтижесінде ісіну көрсеткіші жоғарылайды және ісіну тұрақтылығының уақыты кемиді.

Температура жоғарылаған сайын ісіну дәрежесінің артуын а және б суреттерін салыстыра отырып байқауға болады. 30°C температурадағы таза су мен натрий хлоридінің 0,9% ерітіндісіндегі үлгінің ісіну көрсеткіші 25°C үлгінің ісіну көрсеткішінен бақылаудың алғашқы 15 минутында 1,5 есеге жоғары болатынын байқаймыз. Жоғарыда атап өткендей, Ван-дер-Ваальс күштерінің әлсіреуі полимерлі материалдардың ісінуінің қарқындылығы

Алынған үлдірлер реакцияға түспеген бастапқы полимерлер мен сірке қышқылынан және басқа да қоспалардан тазалау үшін дистильденген суда жуылып,

Әдебиеттер тізімі

- 1 Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 494-504.
- 2 Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК. – Алматы: НЦ НТИ, 2009. – 200 с.
- 3 Ермолович О.А., Макаревич А.В. и др. Биоразлагаемые ориентированные плоские волокна на основе крахмал наполненного полипропилена // Вестник ГГТУ: Обработка конструкционных материалов. – 2006. – № 5. – С. 26-30
- 4 Легонькова О., Мелицкова Е., Пешехонова А. Будущее за биоразложением // Тара и упаковка. – 2003. – № 2. – С. 62-63.
- 5 Широков В.А. Краткая характеристика российского рынка КМЦ и модифицированных крахмалов. Анализ и прогноз // Материалы междунар. научно-технической конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». – Владимир, 2007. – С. 4-7.
- 6 Rieger B., Kunkel A., Coates G.W., Dinjus E., Zevaco T.A. Synthetic biodegradable polymers. – Berlin: Springer, 2012. – P. 134.
- 7 Ma X.F., Yu J.G. Hydrogen bond of thermoplastic starch and effects on its properties // Acta Chimica Sinica. – 2004. – Vol. 62, Is. 12. – P. 1180-1184.

References

- 1 Suvorova AI, Tyukova IS, Trufanova EI (2000) Russ Chem Rev+ 69:494-504. (In Russian)
- 2 Tasekeev MS, Yeremeyeva LM (2009) Production of biopolymers as one of solutions of environmental problems and agrarian and industrial complex [Proizvodstvo biopolimerov kak odin iz putey resheniya problem ekologii i APK]. NTS NTY, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)

үлгілер ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы зерттелген. Алынған нәтижелерде бастапқы компоненттердің, яғни крахмалдың эфирлі топтарына қатысты С-О-Н және С-О-С буындарының жұтылу жолақтары бар екені анықталды және екі полимер ортасында сутектік байланыс түзілетіндігі белгілі болды. PVC-тің гидроксил топтары мен крахмалдың эфир топтары арасындағы сутектік байланыстың түзілуі 4-суретте көрсетілген.

Үлдірлердің топырақ ортасында ыдырауына топырақтағы су мөлшері, микроорганизмдер әлемінің мөлшері, сонымен қатар PVC молекулалық массасының әсері жоғары. PVC пен крахмал негізінде синтезделіп тігілген үлдірлер сулы топырақта 60 күнде, құрғақ топырақ ортасында 5-6 ай мерзімінде толық ыдырауға ұшырайды.

4. Қорытынды

Сонымен, ұсынылған жұмыста алғаш рет PVC пен крахмал негізіндегі үсәуленуден өткен тігілген, биоыдырайтын үлдір алынған. Үлдірдің қолданылу мүмкіндігін бағалау мақсатында оның ісіну дәрежесі мен құрамы, биоыдырауын бақылауға арналған зерттеулер жүргізілді. Зерттеу нәтижелері бойынша PVC пен крахмал негізіндегі үлдірдің сулы ортада, температура жоғарылаған сайын ісіну дәрежесінің артатыны анықталды. I PVC пен крахмал негізінде синтезделіп тігілген үлдірлер сулы топырақта 60 күн, құрғақ топырақ ортасында 5-6 ай мерзімінде толық ыдырайды.

Осылайша сулы ортада ісінген полимер қоршаған орта жағдайларында микроорганизмдер әсерінен ыдырайтыны тәжірибе жүзінде дәлелденді.

- 3 Yermolovich OA, Makarevich AV (2006) Bulletin of GSTU: Processing of structural materials [Vestnik GGTU: Obrabotka konstruktsionnykh materialov] 5:26-30. (In Russian).
- 4 Legonkova O, Melitskov E, Peshekhonov (2003) Packing and wrapping materials [Tara i upakovka] 2:62-63. (In Russian)
- 5 Shirokov VA (2007) The short characteristic of the Russian market of KMTs and the modified starches. Analysis and forecast [Kratkaya kharakteristika rossiyskogo rynka KMTS i moderrovannykh krakhmalov. Analiz i prognoz]. Abstract of 11th international scientific and technical conference "Air of cellulose and starch: synthesis, properties, application [Efiry tsellyulozy i krakhmala: sintez, svoystva, primeneniye]". Vladimir, Russia. P.4-7. (In Russian)
- 6 Rieger B, Kunkel A, Coates GW, Dinjus E, Zevaco TA (2012) Synthetic biodegradable polymers. Springer, Berlin, Germany. P.134. ISBN 9783642271540
- 7 Ma XF, Yu JG (2004) Acta Chim Sinica 62:1180-1184.

Новые электрокаталитические системы на основе бисорбентов из рисовой шелухи

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х.,
Арбуз Г.С.*, Алимбай Д., Арын А.

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

В статье рассмотрены результаты синтеза бисорбентов (БС) на основе углерода и аморфного оксида кремния. Приводятся данные исследования сорбционных характеристик новых носителей для получения модифицированных систем в целях их использования в электрокатализе. В качестве сырья для получения носителя SiO_2/C была выбрана рисовая шелуха (РШ). Проведена серия экспериментов по оптимизации параметров карбонизации РШ путем варьирования температуры и времени процесса. Полученный из продуктов термического разложения РШ материал был модифицирован гетерополисоединением $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, предоставленным доктором Лунком Г.И. (Dr. Lunk H.J., Towanda, USA) и доктором Шольцем Ф. (Dr. Scholz F., Greifswald, Germany) и термически восстановлен в токе водорода. Регистрация вольтамперометрических кривых проводилась при $\text{pH} = 6,22$ в фоновом электролите $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{pH} = 4,45$ в $0,1 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, диапазон изменения потенциалов составил $-1,2 \text{ В} \div 1,2 \text{ В}$ и $-1,0 \text{ В} \div 0,2$ соответственно. Изучен механизм протекающих электрохимических процессов на данных материалах. Показано, что полученные на основе БС композиционные электродные материалы в исследуемых областях потенциалов проявляют электрохимическую активность и характеризуются стабильностью окислительно-восстановительных свойств. Намечены основные пути применения полученных композитов.

Ключевые слова: рисовая шелуха; бисорбент; SiO_2/C ; Co-Mo-композиты; вольтамперометрия.

New electrocatalytic systems based on rice husk bisorbents

Kamysbayev D.H., Serikbayev B.A.,
Arbuz G.S.*, Alimbai D., Arin A.

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

The article studies the synthesis of carbon-based and amorphous silicon dioxide bisorbents. Sorption characteristics of new bases for producing modified systems to use them in electrocatalysis are presented. For preparation of SiO_2/C base as rice husk (RH) was chosen as the raw material. A series of experiments was performed to optimize parameters of the RH carbonization by varying temperature and time of the process. The material obtained from the RH thermal destruction products was modified by the heteropoly compound $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ provided by Dr. Lunk H.J. (Towanda, USA) with Dr. Scholz F., (Greifswald, Germany) and thermally reduced by hydrogen. The registration of the voltammetric curves was carried out at $\text{pH} = 6.22$ in the background electrolyte of $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ and $\text{pH} = 4.45$ in $0.1 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. The potential ranges were $-1.2 \text{ V} - 1.2 \text{ V}$ and $-1.0 \text{ V} - 0.2$ respectively. The mechanism of the electrochemical processes on these materials has been studied. It is shown that the obtained composite electrode materials exhibit electrochemical activity in the investigated potential regions, and they are characterized by the stability of redox properties. The main ways of using the obtained composites are outlined.

Keywords: rice husk; bisorbent; SiO_2/C ; Co-Mo-composites; voltammetry.

Күріш қауызынан алынған бисорбенттер негізіндегі жаңа электрокаталитикалық жүйелер

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х.,
Арбуз Г.С.*, Алимбай Д., Арын А.

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

Мақалада көміртек және аморфты кремний оксидінің негізіндегі бисорбенттер (БС) синтезінің нәтижелері қарастырылды. Электрокатализде қолдану мақсатында түрлендірілген жүйелерді алу үшін жаңа тасымалдаушылардың сіңірілу мінездемелері жайындағы зерттеу мәліметтері келтірілді. SiO_2/C тасымалдаушысын алу үшін шикізат ретінде күріш қауызы (КҚ) алынды. Үдерістің температурасы және уақытын құбылту арқылы КҚ карбонизация өлшемдерін оңтайландыру бойынша бірқатар тәжірибелер жүргізілді. КҚ термиялық бұзылу өнімдерінен алынған материал доктор Г.И. Лунк (Dr. Lunk H.J., Towanda, USA) және доктор Ф. Шольц (Dr. Scholz F., Greifswald, Germany) ұсынған $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ гетерополиқосылысымен түрлендірілді және термиялық түрде сүтегі ортасында тотықсыздандырылды. Вольтамперометриялық ауытқымаларды тіркеу $\text{pH} = 6,22$ жүргізілді, фондық электролит $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{pH} = 4,45$ в $0,1 \text{ M K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, потенциалдардың өзгеру диапазоны сәйкесінше $-1,2 \text{ В} \div 1,2 \text{ В}$ и $-1,0 \text{ В} \div 0,2$ құрады. Аталмыш материалдарда жүргізіліп отырған электрохимиялық үдерістердің механизмі зерттелді. БС негізінде алынған композициялы электродты материалдар зерттеу потенциалдар аймақтарында электрохимиялық белсенділік танытады және тотығу – тотықсыздану қасиеттерінің тұрақтылығымен сипатталады. Алынған композиттердің негізгі қолданылу жолдары белгіленді.

Түйін сөздер: күріш қауызы; бисорбент; SiO_2/C ; Co-Mo-композиттер; вольтамперометрия.



Новые электрокаталитические системы на основе бисорбентов из рисовой шелухи

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Арбуз Г.С.*, Алимбай Д., Арын А.

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

*E-mail: zubra-s@mail.ru

1. Введение

Рисовая шелуха в данной работе служит носителем для создания химически модифицированных электродов (ХМЭ) благодаря тому, что в её составе имеются кремнезем в виде аморфного диоксида кремния и углерод. РШ является одним из растительных многотоннажных отходов Казахстана, и сорбционный материал, полученный на её основе, обладает широкой областью применения, что обеспечивает перспективность использования этого сырья для синтеза БС с последующей его модификацией поливалентными металлами [1].

Комбинирование различных материалов при создании композитов, использование разных способов нанесения композитных пленок на поверхность электродов и разных вариантов включения в их состав медиаторных систем позволяет значительно повысить каталитическую активность ХМЭ.

Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые приобретают специфические свойства, отличные от свойств микрокристаллов. С наночастицами возможно протекание реакций, практически не идущих на поверхности микрокристаллов. При этом может наблюдаться увеличение эффективности каталитической реакции в несколько раз. Известно, что более эффективными катализаторами являются бинарные системы по сравнению с индивидуальными металлами. Используемое в качестве модификатора в данном исследовании гетерополисоединение (ГПС) представляет собой биметаллическую систему Co-Mo. Электродные Co-Mo покрытия в электрохимии могут использоваться для синтеза углеродных нанотрубок [2], как катализаторы разложения воды [3–8]. Авторами же данной работы композиционные материалы, модифицированные Co-Mo, исследуются на возможность применения в качестве электрокатализаторов при синтезе органических веществ.

2. Эксперимент

Для получения бисорбентов, состоящих из углерода и аморфного кремнезема, навеску РШ предварительно промывали один раз проточной и не менее трех раз дистиллированной водой, далее отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре до полного удаления влаги. Затем РШ подвергали карбонизации в реакторе печи при температуре 500 – 700°C без доступа воздуха в инертной среде в течение 2-4 ч.

Модификация синтезированных БС была произведена методом пропитки. В качестве модифицирующего соединения было выбрано гетерополисоединение (ГПС) $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}_3\text{O}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, предоставленное доктором Лунком Г.И. (Dr. Lunk H.J., Towanda, USA) и доктором Шольцем Ф. (Dr. Scholz F., Greifswald, Germany), содержащее в своем составе биметалл из Co^{+3} и Mo^{+6} с массовой долей Co – 15% и Mo – 48%. Раствор ГПС с массовой концентрацией 5% наносился на сорбционный материал, полученный из РШ, после чего образец высушивали и подвергали термической обработке в атмосфере аргона и водорода ($P=0,04$ МПа) при температуре 500°C для получения восстановленных форм кобальта и молибдена.

Технический анализ полученных образцов БС был проведен по методикам: ГОСТ Р55956-2014, ГОСТ Р 55960-2014. Адсорбционная активность полученных образцов БС определяли по йоду (ГОСТ 6217-74) и метиленовому синему (ГОСТ 4453-74). Удельная поверхность карбонизатов РШ, средний размер и объем пор определены методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на приборе СОРБОМЕТР-М.

Электрохимические исследования выполняли с помощью универсального потенциостата-гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT 302N с компьютерной обработкой данных (программное обеспечение «NOVA»). Применяли стандартная трех-электродная ячейка, рабочими электродами служили – стеклогуглеродный электрод (СУЭ),

импрегнированный модифицированным композитом, угольно-пастовый электрод (УПЭ) на основе синтезированного композиционного материала. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) ($E = 0,222 \text{ В}$) [9], в качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод. Все измерения проведены при комнатной температуре. Значения потенциалов во всех электрохимических измерениях приведены относительно ХСЭ без пересчета на водородный электрод сравнения. Измерения проводились при следующих условиях: диапазон потенциалов $-1,2 \text{ В} \div 1,2 \text{ В}$, начальный потенциал соответствовал его стационарному значению. Начальная развертка была направлена в катодную область от $E_{\text{станд}} = -0,3 \text{ В}$ до значения $-1,2 \text{ В}$.

3. Результаты и обсуждение

Данные исследований полученных образцов карбонизатов РШ на содержание влаги ($W, \%$), золы ($A, \%$) и углерода ($C, \%$) представлены в таблице 1. Установлено, что температура и время карбонизации существенно влияют на состав и, следовательно, на сорбционную характеристику и электропроводность БС [10–11].

В таблицах 2 и 3 даны значения адсорбционной активности карбонизированных образцов РШ, а также удельной поверхности, объема пор БС и их распределения по размерам, определенные методом БЭТ [12].

Из приведенных выше результатов видно, что наибольшей адсорбционной активностью по йоду [10] и, соответственно, наибольшим количеством микропор обладает образец №3 – 69,20%. Образец №8 характеризуется максимальной удельной площадью поверхности, определенной методом БЭТ – 295,048 $\text{м}^2/\text{г}$ и удельным объемом пор – 0,126 $\text{см}^3/\text{г}$.

С целью определения электрохимических характеристик исследуемых образцов композиционного материала были

Таблица 1 – Результаты технического анализа карбонизированных образцов РШ

№ образца	Условие карбонизации		W, %	A, %	C, %
	T °C	$\tau, \text{ч}$			
1	500	2	1,58	42,20	57,80
2	500	3	2,29	42,05	57,95
3	500	4	1,52	42,16	57,84
4	600	2	1,74	44,49	55,51
5	600	3	2,16	44,08	55,92
6	600	4	0,65	41,11	58,89
7	700	2	0,62	44,06	55,94
8	700	3	0,65	44,58	55,42
9	700	4	0,67	44,40	55,60

Таблица 2 – Адсорбционная активность карбонизированных образцов РШ по йоду и метиленовому синему

№ образца	Условия карбонизации		Адсорбционная активность по йоду	Адсорбционная активность по метиленовому синему
	T °C	$\tau, \text{ч}$		
1	500	2	33,41	0,46
2	500	3	40,09	0,44
3	500	4	69,20	0,42
4	600	2	48,59	0,59
5	600	3	11,27	0,58
6	600	4	12,65	0,46
7	700	2	33,96	0,88
8	700	3	33,25	1,1
9	700	4	26,22	0,68

Таблица 3 – Результаты БЭТ анализа

№ образца	Условия карбонизации		Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм
	T °C	$\tau, \text{ч}$			
4	600	2	127,501	0,055	1,713
7	700	2	247,238	0,106	1,713
8	700	3	295,048	0,126	1,713
9	700	4	229,881	0,098	1,713

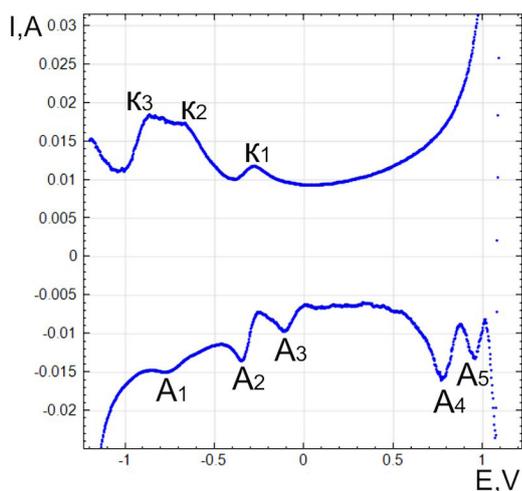
проведены исследования вольтамперометрических зависимостей с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT 302N.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные ЦВА-кривые гетерополисоединения (ГПС) – $(\text{NH}_4)_3[\text{CoO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в дифференциальной форме (ДВА). Исследуемый образец – ГПС (невосстановленная соль) в растворе фонового электролита 0,1 M Na_2SO_4 , при $\text{pH} = 6,22$.

Вольтамперограммы характеризуются наличием ряда электрохимических волн, которые соответствуют анодным (А) и катодным (К) процессам окисления и восстановления активных частиц, присутствующих в исходной соли ГПС.

В работах [13–15], посвященных электрохимическим исследованиям молибдатов в присутствии в электролите ионов металлов группы Fe, сделаны предположения о природе анодно-катодных сигналов.

Нами установлено, что металлы, внедренные на поверхность инертного электрода, сохранили присущие им электрохимические свойства, а количество зарегистрированных при этом волн указывает на наличие разнообразных форм существования молибдена и кобальта.



Образец – СУЭ+(NH₄)₃[CoO₆Mo₆O₁₈H₆]·nH₂O, фон – 0,1M Na₂SO₄, pH = 6,22

Рисунок 1 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

Например, волны A1, A2, A3, A4 и A5, вероятно, являются следствием ступенчатого процесса окисления Mo и Co, которые образуются при катодной задержке (-1,2В) [16,17].

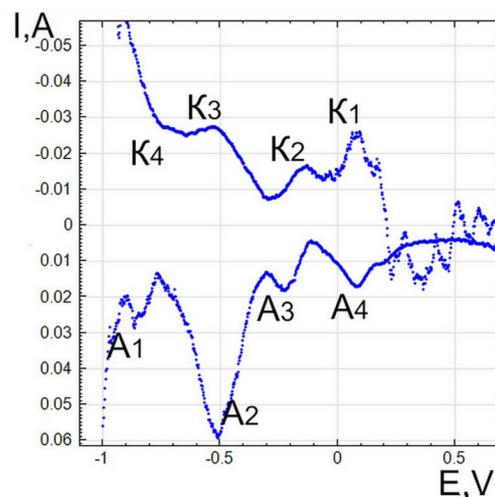
Анализ катодной ветви ДВА кривых характеризуются наличием трех пиков K1, K2 и K3. Природа пика K1, вероятно, связана с переходом Mo³⁺Mo²⁺, а волну K2 можно отнести к конечным реакциям восстановления, с образованием металлического молибдена и кобальта.

Таким образом, в области изменения рассмотренных потенциалов от -1,2 до 1,2 В в 0,1 М Na₂SO₄ ГПС проявляет электрохимическую активность и характеризуется стабильностью редокс-свойств.

На рисунке 2 изображены ЦВА-кривые образца 4, модифицированного и восстановленного 5% ГПС. На основе данных экспериментов установлено, что восстановление Mo происходит с высокими выходами через образование активных форм водорода, что также было отмечено рядом авторов: Кузнецовым В.В., Пшеничкиной А.В. и др. [16]. На ЦВА кривой композита видна полуволна K4, где выделяется сравнительно небольшое количество Mo, значительная часть его образуется при значении потенциала, отрицательнее E = -0,8В, т.е. при потенциалах разложения воды с выделением водорода.

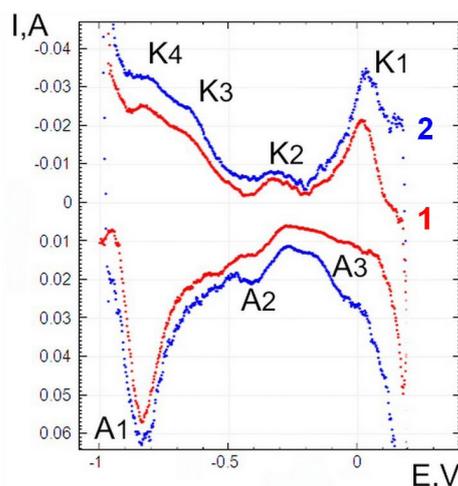
На основании проведенных исследований можно заключить, что в 0,1 М растворе Na₂SO₄ при pH = 6,22 в рабочей области потенциалов от -1,0 до 0,2 В полученные образцы проявляют электрохимическую активность и все окислительные реакции идут с обратным восстановлением.

На рисунке 3 приведены данные ЦВА кривых в промежутках изменения потенциалов от E = -1,0 В до E = 0,2 В для двух значений задержки при τ = 60 с – кривая 1 и τ = 90 с – кривая 2, соответственно, снятые в 0,1 М растворе K₂C₂O₄



Образец – УПЭ-Со, Мо (восстановл.), Фон – Na₂SO₄ 0,1M, pH = 6,22

Рисунок 2 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме



Образец – УПЭ-Со,Мо (восстановл), фон – 0,1M K₂C₂O₄, pH = 4,45, время задержки: 1 – 60 с, 2 – 90 с

Рисунок 3 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

с pH = 4,45. Наблюдается, что с ростом времени задержки (τ = 90 с – кривая 2) чувствительность аналитического сигнала повышается.

На ЦВА кривой присутствуют плохо разделенные пики, отвечающие окислительно-восстановительным процессам. Заметным фактом является существенное смещение значений потенциалов поляризационных волн, как в катодной, так и в анодной областях изменения поляризации.

4. Заключение

Синтезирован бисорбент SiO_2/C , на основе рисовой шелухи, пригодный для биметаллического модифицирования. Современными методами анализа определены аморфная структура матрицы, а также ее основные компоненты – кислород, кремний и углерод.

На основе БС получены композиционные материалы, модифицированные молибденом и кобальтом, которые проявляют высокую обратимую электрохимическую активность в широкой области рабочих потенциалов, что предполагает возможность их использования в качестве катализаторов в электрохимических процессах синтеза органических веществ.

Список литературы

- 1 Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокмозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 2009. – 115 с.
- 2 Liao X. Z., Serquis A., Jia Q. X., Peterson D. E., Zhu Y. T. Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82, Is. 16. – P. 2694-2696.
- 3 Messaoudi Y., Azizi A., Fenineche N., Schmerber G., Dinia A. Electrochemical production of magnetic Co–Mo alloys thin films // *Sensor Letters*. – 2013. – Vol.11, Is. 9. – P. 1622-1626(5).
- 4 Kublanovsky V.S., Yapontseva Yu S. Electrocatalytic properties of Co-Mo Alloys electrodeposited from a citrate-pyrophosphate electrolyte // *Electrocatalysis*. – 2014. – Vol. 5, Is. 4. – P. 372-378.
- 5 Sun T., Wu Q., Che R., Bu Y., Jiang Y., Li Y., Yang L., Wang X., Hu Z. Alloyed Co–Mo nitride as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction in acidic medium // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5(3). – P. 1857-1862.
- 6 Li Y., Ge X., Wang L., Liu J., Wang Y., Feng L. A free standing porous Co/Mo architecture as a robust bifunctional catalyst toward water splitting // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 11568-1157.
- 7 Gupta S., Patela N., Fernandes R., Hanchatea S., Miotello A., Kotharia D.C. Co-Mo-B nanoparticles as a non-precious and efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 232. – P. 64-71.
- 8 Zhou Q.F., Lu L.Y., Yu L.N., Xu X.G., Jiang Y. Multifunctional Co-Mo films fabricated by electrochemical deposition // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 106. – P. 258-263.
- 9 9. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 494 с.
- 10 ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. П. 4.4. Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому или метиленовому синему. – Введен 01.01.76. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 18 с.
- 11 ГОСТ 6217-74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П.4.4. Метод определения сорбционной емкости по йоду. П.4.5. Определение прочности. – Введен 01.01.76. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 12 с.
- 12 Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка. – М.: МГУ, 2006. – С. 30-35.
- 13 Кузнецов В.В. Электроосаждение сплавов железо – молибден из аммонийно-цитратных растворов // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, Вып. 8. – С. 846-855.
- 14 Храменкова А.В. Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2014. – С. 43-45.
- 15 Кузнецов В.В., Калинкина А.А., Пшеничкина Т.В., Балабаев В.В. Электрокаталитические свойства осадков сплава кобальт-молибден в реакции выделения водорода // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 12. – С. 1449-1457.
- 16 Пшеничкина Т.В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим методом и его свойства: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2010. – С. 24-27.
- 17 Калинкина А.А. Электрохимический синтез электрокатализаторов с использованием соединений молибдена: Дис. на соиск. уч. ст. к. х. н. / Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2009. – С. 100-106.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства Образования и науки Республики Казахстан 3969/ГФ4 «Разработка новых электрокаталитических систем для аналитического обеспечения производства редких и редкоземельных продуктов, синтеза биологически активных веществ и решения некоторых экологических задач»

References

- 1 Eletskiy PM (2009) Synthesis and investigation of carbon-silica nanocomposites, meso- and microporous carbon materials from high-ash biomass [Sintez i issledovanie uglerod-kremnezemnykh nanokompozitov, mezo- i mikroporistykh uglerodnykh materialov iz vyisokozolnoy biomassy]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, G.K. Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 2 Liao XZ, Serquis A, Jia QX, Peterson DE, Zhu YT (2003) Appl Phys Lett 82:2694-2696. <http://doi.org/10.1063/1.1569655>
- 3 Messaoudi Y, Azizi A, Fenineche N, Schmerber G, Dinia A (2013) Sensor Lett 11:1622-1626. <https://doi.org/10.1166/sl.2013.2990>
- 4 Kublanovsky VS, Yapontseva YuS (2014) Electrocatlysis 5:372-378. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0197-y>
- 5 Sun T, Wu Q, Che R, Bu Y, Jiang Y, Li Y, Yang L, Wang X, Hu Z (2015) ACS Catal 5:1857-1862. <https://doi.org/10.1021/cs502029h>
- 6 Li Y, Ge X, Wang L, Liu J, Wang Y, Feng L (2017) RSC Adv 7:11568-1157. <https://doi.org/10.1039/C7RA00007C>
- 7 Gupta S, Patela N, Fernandes R, Hanchatea S, Miotello A, Kotharia DC (2017) Electrochim Acta 232:64-71. <https://doi.org/10.4152/pea.201704225>
- 8 Zhou QF, Lu LY, Yu LN, Xu XG, Jiang Y (2013) Electrochim Acta 106:258-263. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.094>
- 9 Volkov AI, Zharskiy IM (2005) Great chemical handbook [Bolshoy himicheskiy spravochnik]. Sovremennaya shkola, Minsk, Russia. (In Russian)
- 10 (1993) GOST 4453-74. Active clarifying wood powder charcoal. Technical conditions. Section 4.4. Determination of adsorption activity by the indicator methylene blue [Ugol aktivniy osvetlyayushiy drevesniy poroshkoobrazniy. Tehnicheskie usloviya. P. 4.4. Opredelenie adsorbtsionnoy aktivnosti po indikatoru metilenovomu golubomu ili metilenovomu sinemu]. Izdatelstvo standartov, Moscow, Russia. (In Russian)
- 11 (1993) GOST 6217-74. Charcoal crushed. Technical conditions. A.4.4. Method for determination of sorption capacity by iodine. A.4.5. Determination of strength. [Ugol drevesniy droblennyi. Tehnicheskie usloviya. P.4.4. Metod opredeleniya sorbtsionnoy emkosti po yodu. P.4.5. Opredelenie prochnosti]. Izdatelstvo standartov, Moscow, Russia. (In Russian)
- 12 Vyacheslavov AS, Pomerantseva EA (2006) Measurement of surface area and porosity by capillary nitrogen condensation. Methodical technique [Izmerenie ploschadi poverhnosti i poristosti metodom kapillyarnoy kondensatsii azota. Metodicheskaya razrabotka]. MGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Kuznetsov VV (2015) Russ J Electrochem+ 8:846-855. (In Russian)
- 14 Hramenkova AV (2014) Preparation of composite and polymer-immobilized catalytic active oxide coatings by the nonstationary method of electrolysis [Poluchenie kompozitsionnykh i polimer-immobilizovannykh kataliticheskikh aktivnykh oksidnykh pokrytiy metodom nestatsionarnogo oelektroliza]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia. P. 43-54. (In Russian)
- 15 Kuznetsov VV, Kalinkina AA, Pshenichkina TV, Balabayev VV (2008) Russ J Electrochem+ 44:1350-1358. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S1023193508120070>.
- 16 Pshenichkina TV (2010) Obtaining a cobalt-molybdenum alloy by the electrochemical method and its properties [Poluchenie splavy kobolt-molibdena elektrohimicheskim metodom i ego svoystva]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Moscow, Russia. P. 24-27. (In Russian)
- 17 Kalinkina AA (2009) Electrochemical synthesis of electrocatalysts using molybdenum compounds [Elektrohimicheskiy sintez elektrokatalizatorov s ispolzovaniem soedineniy molibdena]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Moscow, Russia. P. 100-106. (In Russian)

Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксидованадиевых ксерогелях

¹Есмурзаева Н.Н.*, ²Турсунова Р.Т.,
¹Селенова Б.С., ²Құдайбергенов С.Е.

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

²Лаборатория инженерного профиля КазННТУ им. К.И. Сәтпаева, Алматы, Казахстан

*E-mail: nurlykyz@mail.ru

Представлены данные о способе приготовления нанесенного катализатора на основе ксерогеля ванадия и оксида титана и использования его в окислении о-ксилола пероксидом водорода при мягких условиях. Приведены результаты комплексного исследования разработанного катализатора физико-химическими методами, позволяющие детализировать структуру нанесенного оксидованадиевого катализатора и размеры наночастиц ксерогеля ванадия. Нанесенные на оксид титана наноразмерные частицы (5-8 нм) ксерогеля ванадия проявляют высокую каталитическую активность при разложении пероксида водорода и при окислении о-ксилола пероксидом водорода при мягких условиях.

Ключевые слова: ксерогель ванадия; оксид титана; катализатор; окисление; о-ксилол; разложение; пероксид водорода.

Отырғызылған оксидванадийлық ксерогелдерде о-ксилолды сутек асқын тотығымен төменгі температуралы тотықтыру

¹Есмурзаева Н.Н.*, ²Турсунова Р.Т.,
¹Селенова Б.С., ²Құдайбергенов С.Е.

¹Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

²Инженерлік бейінді зертханасы Қ.И. Сәтпаев атындағы ҚазҰТЗУ, Алматы, Қазақстан

*E-mail: nurlykyz@mail.ru

Ванадий ксерогелі мен титан оксидінің негізінде, қатты бетке отырғызылған катализатор дайындау және оны о-ксилолды жұмсақ жағдайда сутек асқын тотығымен тотықтыру реакциясына пайдалану әдісі көрсетілген. Оксидванадий катализаторының құрылымы және ванадий ксерогелінің өлшемдері комплексі физика-химиялық зерттеулер арқылы жасалған нәтижелері бойынша дәлелденді. Титан оксидіне отырғызылған ванадий ксерогелінің нанөөлшемді бөлшектері (5-8 нм) сутегі асқын тотығын ыдырату кезінде және о-ксилолды сутегі асқын тотығымен жұмсақ жағдайда тотықтырған кезде белсенділік көрсетеді.

Түйін сөздер: ванадий ксерогелі; титан оксиді; катализатор; тотықтыру; о-ксилол; ыдырату; сутек асқын тотығы.

Low-temperature oxidation of o-xylene with hydrogen peroxide in the presence of vanadium xerogels

¹Yesmurzayeva N.N.*, ²Tursunova R.T.,
¹Selenova B.S., ²Kudaibergenov S.Y.

¹K.I. Satpayev Kazakh National research technical university, Almaty, Kazakhstan

²K.I. Satpayev Laboratory of engineering profile KazNRTU, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: nurlykyz@mail.ru

The present work is dedicated to investigation of vanadium xerogels deposited on titanium oxide for the oxidation process of o-xylene by hydrogen peroxide under the mild conditions. The structure of deposited vanadium catalyst and sizes of vanadium xerogels nanoparticles were investigated by physicochemical methods. The nano-sized particles (5-8 nm) of xerogel vanadium deposited on titanium oxide exhibit high catalytic activity in the decomposition of hydrogen peroxide and in the oxidation of o-xylene by hydrogen peroxide under mild conditions.

Keywords: vanadium xerogels; titanium oxide; catalyst; oxidation; o-xylene; decomposition; hydrogen peroxide.



Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксидованадиевых ксерогелях

¹Есмурзаева Н.Н.*, ²Турсунова Р.Т., ¹Селенова Б.С., ²Кудайбергенов С.Е.

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

²Лаборатория инженерного профиля КазНТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

*E-mail: nurlykyz@mail.ru

1. Введение

Процессы селективного превращения ароматических углеводородов, особенно окислительные, занимают важное место в нефтехимическом синтезе, поскольку получаемые в результате альдегиды, кетоны и другие кислородсодержащие соединения являются важными полупродуктами для производства широкого спектра продуктов химической индустрии. Так, на базе фталевого ангидрида получаемого окислением о-ксилола выпускается большой ассортимент фталатных пластификаторов. Для этих целей в США, Японии и Западной Европе расходуется около половины производимого фталевого ангидрида [1,2]. Среди других областей применения фталевого ангидрида можно назвать производство алкидных смол, фталоцианиновых и антрахиноновых красителей, инсектицидов.

Изначально промышленный синтез фталевого ангидрида осуществляли путем окисления нафталина. В настоящее время во многих странах производство фталевого ангидрида переведено с нафталина на нефтехимический о-ксилол [3,4]. Это объясняется, во-первых, недостаточными ресурсами нафталина по сравнению с о-ксилолом; во-вторых, при окислении о-ксилола расход сырья и воздуха меньше, и ниже теплота реакции.

В промышленности, парофазное окисление о-ксилола во фталевый ангидрид осуществляют кислородом воздуха при температуре 350-370°C. В качестве катализатора используется оксид ванадия (V) на носителе (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2) или смешанные ванадий-калий-сульфатносиликагелевые системы [5-7]. Выход фталевого ангидрида составляет 75-80%. В качестве побочных продуктов образуются о-толуиловый альдегид, бензойная кислота, малеиновый ангидрид, бензальдегид, формальдегид, а также монооксид и диоксид углерода и

вода. Недостатками процесса парофазного окисления о-ксилола являются: низкий выход фталевого ангидрида вследствие сгорания значительной части сырья при высокой температуре; необходимость работать при большом избытке воздуха и то, что для исключения возможности образования взрывоопасных смесей, концентрацию углеводорода необходимо поддерживать меньше нижнего предела взрываемости.

Эти недостатки заставляют продолжать поиски новых эффективных способов парциального окисления углеводородов. Поэтому главной задачей является создание гибких по сырью и продуктам экологически безопасных каталитических процессов. Для крупнотоннажных окислительных процессов органического и нефтехимического синтеза перспективным и экологически рентабельным окислителем, кроме кислорода воздуха, является пероксид водорода [8].

Целью настоящей работы являлась разработка способа получения нанесенного на оксид титана ксерогеля ванадия с наноразмерными частицами и изучение его каталитической активности и селективности в реакции парциального окисления о-ксилола пероксидом водорода в мягких условиях.

2. Эксперимент

Нанесенные на оксид титана (анатаз) частицы ксерогеля оксида ванадия размером 5-8 нм формировали с использованием методики пропитки, описанной ранее в [9]. Предшественник катализатора – коллоидные растворы состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были получены по золь-гель методике [10]. Исследование каталитической активности приготовленного катализатора проводилось на реакциях разложения пероксида водорода и окислении о-ксилола пероксидом

водорода. Скорость и полнота разложения пероксида водорода является необходимым условием проведения процесса окисления углеводов.

Активность приготовленных катализаторов в разложении пероксида водорода была исследована волюмометрическим методом по скорости выделения кислорода. Окисление о-ксилола в присутствии приготовленного катализатора проводили на этой же установке. Типовой эксперимент проводили следующим образом: навеску катализатора (0,03 г) помещали в реактор и вносили 1 мл о-ксилола. Далее вводили пероксид водорода (0,9 мл) в виде 37%-ного водного раствора. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температуру варьировали от комнатной до 65°C, давление - атмосферное. Время реакции - 4 ч. Катализатор анализировали методом ГЖХ (GLC Dani Macter GC, Italy).

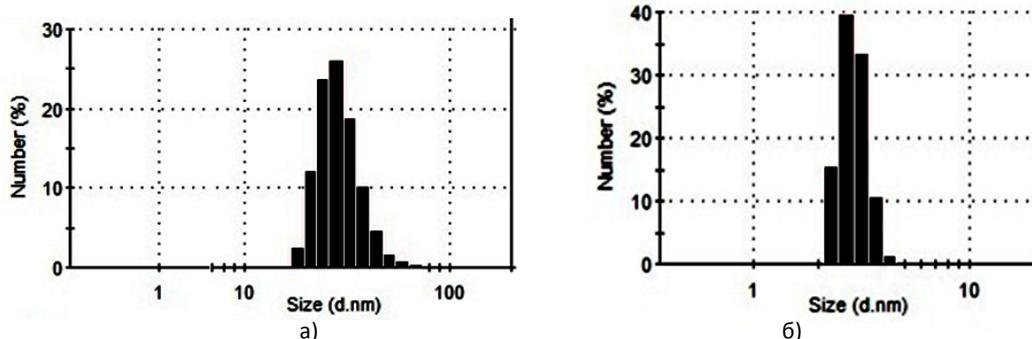
Физико-химические исследования исходных компонентов и приготовленных образцов катализаторов проводили с помощью динамического лазерного светорассеяния (ДЛС) Malvern Zeta sizer Nano ZS90 (Великобритания), просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа (JEM -1011, JEOL, Japan).

3. Результаты и обсуждения

В результате исследования ксерогелей ванадия методом ДЛС (рисунок 1) было установлено, что размеры частиц ксерогеля ванадия зависят от условия их синтеза. Так, размер наночастиц ксерогеля синтезированного при pH среды 4 и времени реакции 120 мин достигал 50 нм (рисунок 1,а), а при pH среды 2,8 и времени реакции 30 мин составил 5-8 нм (рисунок 1б). Исходя из этих результатов, для разработки нанесенного ванадиевого катализатора был выбран образец ксерогеля с размерами 5-8 нм и был приготовлен 6% V_2O_5/TiO_2 .

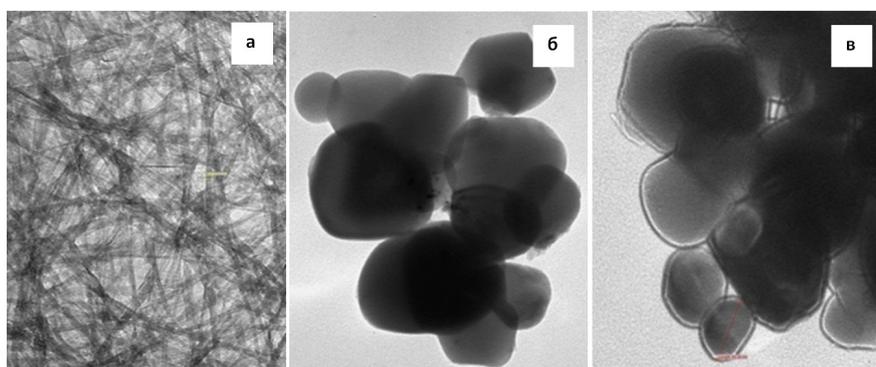
Закрепление ксерогеля ванадия на неорганических оксидах способствует равномерному распределению наночастиц ксерогеля ванадия по поверхности носителя.

Электронно-микроскопические исследования основных компонентов катализатора показали (рисунок 2а,б,в), что в исходном образце ксерогель оксида ванадия (рисунок 2а), представляет собой нановолокна размерами 5-8 нм, размеры чистого оксида титана (рисунок 2б) колеблются в интервале 100-200 нм. При нанесении ксерогель обволакивает оксид титана (рисунок 2в), что приводит к равномерному распределению активной фазы по поверхности носителя.



а – ксерогель синтезированный при pH - 4 и τ - 120 мин; б – при pH - 4 и τ - 30 мин

Рисунок 1 – Распределение наночастиц ксерогеля ванадия по размерам в зависимости от условия их синтеза



а – ксерогель ванадия, б – оксид титана (анатаз), в – ксерогель ванадия нанесенный на оксид титана

Рисунок 2 – ПЭМ изображения образцов предшественников и нанесенного катализатора

Теоретическое количество кислорода, образующегося при полном разложении взятого для реакции пероксида водорода, составляет 120,0 мл. Сравнительный анализ объемов кислорода (за 180 мин) выделенного в присутствии 6% V_2O_5/TiO_2 показал, что с ростом температуры опыта, скорость и степень разложения пероксида водорода увеличивается и при температуре 60°C, достигая при этом 96% (рисунок 3).

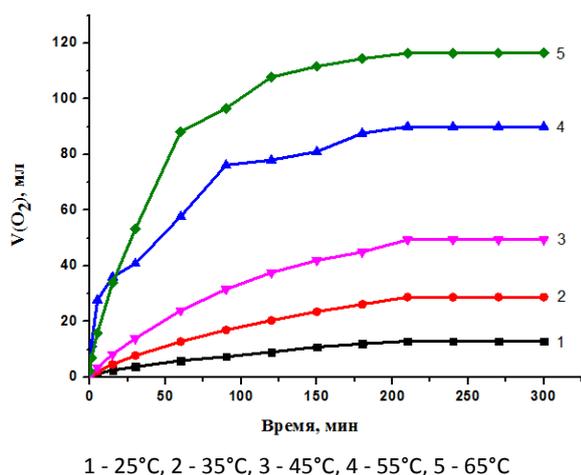
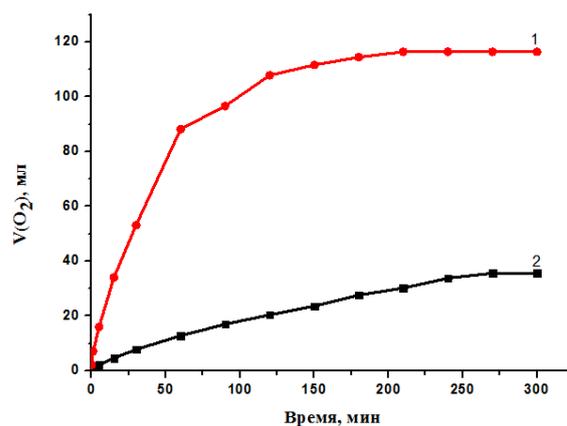


Рисунок 3 – Объем выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода в присутствии 6% V_2O_5/TiO_2 при различных температурах

Исходя из этих фактов, окисление о-ксилола системой, состоящей из пероксида водорода и ванадиевого катализатора, проводилось при температуре 65°C. Следует отметить, что в присутствии о-ксилола (рисунок 4) объем выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода резко уменьшается, что косвенно подтверждает расход части кислорода на процесс окисления. По расчетам степень конверсии о-ксилола составляет 76%. Однако процесс является не селективным. Как показал хроматографический анализ, в результате процесса образуется сложная смесь, состоящая из о-толуилового альдегида, бензальдегида, бензойной кислоты, фталевого ангидрида (таблица 1).

Стабильность катализатора проверяли, проводя на одной той же навеске последовательные циклы окисления о-ксилола пероксидом водорода. Катализатор сохраняет активность при окислении 10 порций реагента (рисунок 5). При окислении четвертой и последующих доз данного реагента степень превращения значительно снижается.

Таким образом, оксидованадиевый катализатор, приготовленный путем нанесения ксерогеля ванадия на оксид титана (структуры анатаз) проявляет каталитическую активность в окислении о-ксилола пероксидом водорода в мягких условиях.



1 - В отсутствии о-ксилола; 2 - при окислении о-ксилола пероксидом водорода ($t=65^\circ C$, $m_{кат}=0,03$ г; $C_{H_2O_2}$ - 37%, соотношение о-ксилол : окислитель = 1:3)

Рисунок 4 – Объем кислорода, выделившегося при разложении пероксида водорода на 6% V_2O_5/TiO_2 катализаторе

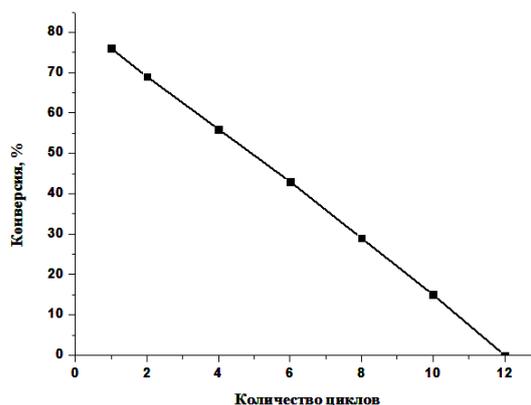


Рисунок 5 – Стабильность катализатора 6% V_2O_5/TiO_2 при многократном проведении окисления о-ксилола пероксидом водорода

Таблица 1 – Состав и выходы продуктов окисления о-ксилола пероксидом водорода в присутствии 6% V_2O_5/TiO_2 катализатора

Продукты	Выход, %	Селективность, %
о-Толуиловый альдегид	59,9	78,8
Бензальдегид	11,4	15,0
Бензойная кислота	2,0	2,6
Фталевый ангидрид	2,7	3,5
о-Ксилол	23,0	-

Примечание ($t=65^\circ C$, $m_{кат}=0,03$ г; $C_{H_2O_2}$ - 37%, соотношение о-ксилол : окислитель 1:3)

4. Заключение

Таким образом, нами разработан способ получения на поверхности оксида титана наночастиц ванадиевого ксерогеля, который является эффективным катализатором окисления о-ксилола пероксидом водорода в мягких условиях. Разработанный катализатор сохраняет каталитическую активность в повторных циклах. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию каталитического процесса и улучшение селективности действия катализатора.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства Образования и науки Республики Казахстан 1004/ГФ4 «Разработка нанокатализаторов и проточного каталитического реактора для переработки углеводородного сырья».

Список литературы

- 1 Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. Выделение, применение, рынок: Справочник. – С.-Пб.: Химиздат, 2000. – 544 с.
- 2 Брагинский О.В. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.
- 3 Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. Новые процессы органического синтеза: произв.-практ. издание / Под ред. Черных С.П. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
- 4 Nikolov V., Klissurski D., Anastasov A. Phthalic anhydride from *o*-xylene catalysis // *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. – 1991. – Vol. 33, Is. (3-4). – P. 319-374.
- 5 Pieck C., Val S., Granados M., Banares M., Fierro G. Bulk and surface structures of V_2O_5/ZrO_2 systems and their relevance for *o*-xylene oxidation // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 2642-2648.
- 6 Rase H.F. Handbook of commercial catalysts. – New York: CRC Press, 2000. – 520 pp.
- 7 Grzybowska-Świerkosz B. Vanadia – titania catalysts for oxidation of *o*-xylene and other hydrocarbons // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 157. – P. 263-310.
- 8 Mayers R.A. Handbook of petrochemicals production process. – New York: Mc.Graw-Hill, 2005. – P. 325.
- 9 Yesmurzayeva N.N., Markametova M.S., Selenova B.S., Kudaibergenov S.E. Catalytic Properties of polyvanadate xerogels supported to anatase in decomposition of hydrogen peroxide and oxidation of *o*-xylene // *Macromolecular Symposia*. – 2016. – Vol. 363. – P. 7-11.
- 10 Максимов А.И., Мошников И.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – С.-Пб.: Элмор, 2007. – 255 с.

References

- 1 Gayle AA, Somov VE, Warsaw OM (2000) Aromatic hydrocarbons. Allocation, application, market: Handbook [Aromaticheskie uglevodorody. Vydelenie, primeneniye, rynek: Spravochnik]. Himizdat, Saint Petersburg, Russia. (In Russian). ISBN 9785938080096
- 2 Braginsky OV (2003) World petrochemical industry [Mirovaya neftehimicheskaya promyshlennost']. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 9785020062627
- 3 Serebryakov BR, Masagutov RM, Pravdin VG (1989) New processes of organic synthesis: production-practice edition [Novye processy organicheskogo sinteza: proizv.-prakt. izdaniye]. ed. Chernyh SP. Khimya, Moscow, USSR. (In Russian). ISBN 5724503077
- 4 Nikolov V, Klissurski D, Anastasov A (1991) *Catal Rev* 33:319-374. <http://dx.doi.org/10.1080/01614949108020303>
- 5 Pieck C, Val S, Granados M, Banares M, Fierro G (2002) *Langmuir* 18:2642-2648. <http://dx.doi.org/10.1021/la0114631>
- 6 Rase HF (2000) Handbook of Commercial Catalysts. CRC Press, New York, USA. ISBN 9780849394171
- 7 Grzybowska-Świerkosz B (1997) *Appl Catal A-Gen* 157:263-310. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00015-X)
- 8 Mayers RA (2005) Handbook of Petrochemicals Production Processes. McGraw-Hill Handbooks, New York, USA. P.325. ISBN 9780071504881
- 9 Yesmurzayeva N, Markametova M, Selenova B, Kudaibergenov S (2016) *Macromolecular Symposia* 363:7-11. <https://doi.org/10.1002/masy.201600022>
- 10 Maksimov AI, Moshnikov IA, Tairov YuM, Shilova OA (2007) Fundamentals of sol-gel nanocomposite technology [Osnovy zol'-gel' tehnologiy nanokompозитov]. Elmor, Saint Petersburg, Russia. (In Russian) ISBN 576290850X

Synthesis and flotation activity of reagent-collectors based on dithiocarbonyl and phosphoryl derivatives of amino alcohols

¹Akimbayeva N.O.*, ¹Anuarbekova I.N.,
¹Asylkhanov Zh.S., ¹Vizer S.A.,
¹Yerzhanov K.B., ²Tusupbayev N.K.,
²Yerzhanova Zh.A.

¹JSC "A.B. Bekturov's Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan
²JSC "Institute of Metallurgy and Enrichment", Almaty, Kazakhstan
*E-mail: s-w07@bk.ru

Research has been carried out to study flotation activity of new surface active substances among dithiocarbonyl and phosphoryl derivatives of monoethanolamine and diethanolamine on the gold-bearing sulphide ore of the Bestobinskoye deposit of Kazakhstan. Among the synthesized compounds, effective collectors for selective enrichment of sulfide polymetallic gold ores were found. Sodium *N*-octyl-*N*-2-hydroxyethylthiocarbamate (AA-41) and sodium O-2-(dimethoxyphosphoryl)-2-hydroxyethylaminoethylxanthate (GF-2) were proposed as new flotation reagents. They were tested in flotation of gold-bearing polymetallic ore as additional collectors contributing to an increase in percentage of gold extraction in the collective concentrate in comparison with the factory basic regime in which a mixture of butyl xanthate (BX) and ditiophosphate butyl ether or butyl airoflot (BAF) was used.

The results of flotation tests indicate that collective ability of GF-2 in combination with BAF provides a higher gold recovery to the concentrate – 90.8%, than gold recovery with BX and BAF is (87.7%). It should be specially emphasized that consumption of GF-2 in comparison with BX is lower on 33%.

Synthesis methods of the AA-41 and GF-2 flotation agents were developed, and evidence of their structure was given by IRS and NMR ¹H, ¹³C. The principal technological scheme of GF-2 obtaining was developed.

In synthesis of collector AA-41, one of the principles of "green" chemistry "catalytic systems and processes (as selective as possible) are in all cases better than stoichiometric ones" was used. The use of tetrabutylammonium iodide as catalyst in synthesis allows shorten the reaction time, reduce reaction temperature and increase the selectivity.

Keywords: surface active substances; flotation agents; collectors; dithiocarbonylation; phosphorylation; "green" chemistry.

Аминспирттердің дикарбонилді және фосфорилді туындылары негізінде жинауыш-реагенттердің синтезі және флотациялық белсенділігі

¹Әкімбаева Н.О.*, ¹Әнуарбекова И.Н.,
¹Асылханов Ж.С., ¹Визер С.А.,
¹Ержанов Қ.Б., ²Түсіпбаев Н.Қ.,
²Ержанова Ж.А.

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан
²«Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
*E-mail: s-w07@bk.ru

Қазақстанның Бестөбе алтынды сульфидті кен орнында флотациялық белсенділікті анықтау үшін моноэтаноламин және диэтаноламиннің дитиокарбонилді және фосфорлы туындыларының арасынан жаңа беттік-активті заттарға зерттеулер жүргізілген. Алғаш синтезделген заттардың арасынан сульфидті полиметалды алтынды кендерді селективті байыту үшін тиімді жинағыштар табылған. Жаңа флотореагент-жинағыштар ретінде *N*-октил-*N*-2-гидроксиэтилдитиокарбамат натрий (AA-41) және O-2-((диметокси-фосфорил) (2-гидроксиэтил)амино)этилксантогенат натрий (GF-2) ұсынылған. Себебі, бұл реагенттер алтынелескен полиметал кенінің флотациясы үшін қосымша жинағыш ретінде сыналып жақсы нәтижелер көрсеткен, яғни бутил ксантогенат (БКс) пен бутил аэрофлот (БАФ) қоспасының жинағыш ретінде қолданылған фабрикалық режимімен салыстырғанда коллективті концентратта алтынның бөліп алу дәрежесінің пайызын жоғарылататын қабілеттілігі байқалған. Флотациялық сынаулардың нәтижелері GF-2 флотореагенті БКс және БАФ қосылған жинағыштарындағы алтынның шығу дәрежесіне (87,7%) қарағанда БАФпен қосылған жинағыштың концентраттағы алтынды бөліп алу дәрежесінің 90,8% жоғары екені көрсеткен. Одан GF-2 шығыны базалы режимдегі БКс шығынынан 33% төмен. екенін анықталған.

Зерттелген флотореагенттердің AA-41 және GF-2 синтездеу әдістері жасалған, олардың құрылыстары ИҚС және ЯМР ¹H, ¹³C әдістерімен дәлелденгені көрсетілген. Алтынелескен полиметалды кеннің флотациясы үшін жақсы нәтиже көрсеткен GF-2 жинағыш-флотореагентті алудың принципалды технологиялық сұлбасы жасалған.

AA-41 жинағыш-флотореагент синтезінде «каталитикалық жүйелер және процестер (біршама таңдамалы) барлық жағдайларда стехиометрияға қарағанда жақсы» деген «жасыл» химия принципі қолданылған. Синтездеуде тетрабутиламмоний йодидін қолдану реакция жүру уақытын қысқартуға, реакция температурасын төмендетуге және таңдамалылықты арттыруға мүмкіншілік беретіні анықталған.

Түйін сөздер: беттік-активті заттар; флотореагенттер; жинағыштар; дитиокарбонилдеу; фосфорилдеу; «жасыл» химия.



Синтез и флотационная активность реагентов-собираателей на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминоспиртов

¹Акимбаева Н.О.*, ¹Ануарбекова И.Н., ¹Асылханов Ж.С., ¹Визер С.А., ¹Ержанов К.Б.,
²Тусупбаев Н.К., ²Ержанова Ж.А.

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

²АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

*E-mail: s-w07@bk.ru

Проведены исследования по изучению флотационной активности новых поверхностно-активных веществ среди дитиокарбонильных и фосфорильных производных моноэтаноламина и диэтаноламина на золотоносной сульфидной руде Бестобинского месторождения Казахстана. Среди впервые синтезированных соединений найдены эффективные собиратели для селективного обогащения сульфидных полиметаллических золотоносных руд. В качестве новых флотореагентов-собираателей предложены N-октил-N-2-гидроксиэтилдитиокарбамат натрия (АА-41) и O-2-((диметоксифосфорил)(2-гидроксиэтил)амино)этилксантогенат натрия (ГФ-2), которые были испытаны в качестве дополнительных собирателей при флотации золотоносной полиметаллической руды и показали хорошие результаты, способствуя повышению процента извлечения золота в коллективный концентрат по сравнению с фабричным базовым режимом, в котором в качестве собирателя используется смесь бутилового ксантогената (Бкс) и бутилового аэрофлота (БАФ). Результаты флотационных испытаний свидетельствуют, что флотореагент ГФ-2 в сочетании с БАФ обеспечивает более высокое извлечение золота в концентрат, составляющее 90,8%, чем извлечение золота при сочетании собирателей Бкс и БАФ (87,7%). Следует особенно подчеркнуть, что расход ГФ-2 значительно ниже по сравнению с расходом Бкс в базовом режиме. Действительно, расход ГФ-2 на 33% ниже расхода Бкс в базовом режиме.

Разработаны методы синтеза исследованных флотореагентов АА-41 и ГФ-2, приведены доказательства их строения с помощью физико-химических методов (ИКС и ЯМР ¹H, ¹³C). Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собираателя ГФ-2, показавшего лучшие результаты при флотации золотоносной полиметаллической руды.

При синтезе флотореагента-собираателя АА-41 использован один из принципов «зеленой» химии «каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические». Применение в синтезах катализатора тетрабутиламмоний йодида позволяет сократить время проведения, снизить температуру и повысить селективность реакций.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; флотореагенты; собиратели; дитиокарбонилирование; фосфорилирование; «зеленая» химия.

1. Введение

Современное состояние технологии обогащения полезных ископаемых позволяет обеспечить довольно высокую степень комплексного использования сырья. Однако дальнейшее решение взаимосвязанных проблем рационального использования природных ресурсов, экологии, энергетики и управления производством требует технологий переработки и обогащения минерального и других видов сырья качественно нового уровня. Создание новых и модификация традиционных флотореагентов позволяет повысить степень извлечения цветных, благородных и редких металлов из руд. Кроме того, с экономической точки зрения, принципом создания новых флотореагентов должна быть доступность исходных реагентов, которые легко получают из нефтяных углеводородов. В связи с этим проблема разработки

эффективных технологий обогащения полиметаллических руд и создание высокоэффективных, оригинальных и доступных флотореагентов продолжает оставаться весьма актуальной [1].

Из флотационных реагентов наибольшее значение имеют собиратели, которые, закрепляясь на минералах, не обладающих естественной флотиремостью, придают им подобную углеводородам поверхность, способную прилипать к пузырькам газа. Так как целью флотационного процесса является отделение одного минерала от другого, в ряде случаев желательно изменить действие собирателей, прибавляя соответствующие реагенты, которые обеспечили бы наиболее эффективное разделение. Такие реагенты называются модификаторами.

Собиратели и модификаторы действуют на поверхность минералов. Цель конструирования новых реагентов-

собираелей – селективность, обеспечивающая необходимое разделение минералов, то есть создание требуемого различия в условиях формирования оптимального сорбционного слоя собирателя на поверхности разделяемых минералов. Известно, что эффективная флотация минерала происходит при наличии на его поверхности как химически закрепившегося, так и физически сорбированного собирателя [2-5]. При этом обеспечивается как термодинамическая вероятность закрепления минеральной частицы на пузырьке воздуха (газа), так и возможность эффективного разрыва гидратной прослойки между ними и многократного упрочнения контакта пузырек-частица в турбулентных условиях флотации. Отсутствие на поверхности минерала, не обладающего природной гидрофобностью, одной из форм сорбции собирателя приводит к его депрессии. Только при флотации природно-гидрофобных минералов достаточно наличия на их поверхности одной физической формы сорбции собирателя [2,3].

Селективность реагентов-собираелей может быть существенно улучшена также за счет изменения характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Условия хемосорбции в гетерополярных молекулах реагентов-собираелей регулируются изменением свойств их функциональных групп, а физической сорбции ионно-молекулярного комплекса – их углеводородным радикалом [4-5].

В последние годы в связи с ростом потребностей в благородных металлах, а также в связи с истощением месторождений богатых и легкообогатимых руд, в эксплуатацию вовлекаются месторождения труднообогатимых золотосодержащих руд. Золото в этих рудах тесно ассоциировано с пиритом, арсенопиритом, сульфидом меди и отличается тонкой вкрапленностью.

Учитывая, что флотационный способ является основным способом извлечения цветных металлов, можно утверждать, что эффективность флотационного обогащения, в дальнейшем, будет определяться совершенствованием реагентного режима и улучшением способов использования флотационных реагентов. При этом, прогресс в области флотации может осуществляться в двух направлениях: в использовании новых эффективных реагентов и их сочетаний, а также в дальнейшем развитии теоретических основ обогащения минерального техногенного сырья [6,7].

Нами синтезированы новые реагенты-собиратели АА-41 и ГФ-2 на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминспиртов, которые были испытаны в качестве модифицирующих добавок или дополнительных собирателей при флотации золотосодержащей полиметаллической руды казахстанского месторождения Бестобе и показали хорошие результаты, способствуя повышению извлечения золота в коллективный концентрат.

2. Эксперимент

Определение вещественного состава руды

Золотосодержащая полиметаллическая руда месторождения

Бестобе сложена гранодиоритами, несущими прожилково-вкрапленную, преимущественно вкрапленную минерализацию. Основными породообразующими минералами являются плагиоклаз, ортоклаз, микроклин, кварц. Вторичные минералы – серицит, карбонат, реже эпидот. Из аксессуарных – апатит, сфен, циркон. Рудные минералы представлены пиритом (1,0-1,5%), арсенопиритом (1,0%), крайне незначительно содержание сфалерита, халькопирита, ильменита и магнетита.

Содержание свободного золота в руде флотационной крупности (80,5% класса -0,074 мм) составляет 20,35% от общего количества золота, содержащегося в руде, причем 19,19% – свободное золото с чистой поверхностью. В сростках находится – 46,52%; с сульфидными минералами ассоциировано 29,65% золота (в основном, с арсенопиритом и пиритом), с породой ассоциировано 3,48%. Преобладают зерна золота размерами 0,025-0,05 мм. Форма зерен золота с чистой поверхностью – комковатая, а зерен золота, покрытого окисными пленками – игольчатая, дендритная.

Флотационные испытания с применением новых реагентов

Флотационные испытания с применением вспенивателя Т-66, собирателей бутилового ксантогената натрия (БКс) и бутилового аэрофлота (БАФ), а также синтезированных новых реагентов АА-41 и ГФ-2 проведены в лабораторных условиях в режиме замкнутого цикла на золотосодержащей полиметаллической руде месторождения Бестобе, в которой содержится золота – 1,7 г/т ($1,7 \cdot 10^{-4}$ %), серебра – 2,2 г/т ($2,2 \cdot 10^{-4}$ %), меди – 0,004%, свинца – <0,02%, цинка – 0,046%, железа – 4,27%, мышьяка – 0,37%, двуокиси кремния – 58,9%. Исходная навеска руды в каждом опыте составляла 1000 г.

Процесс получения золотосодержащего концентрата включает следующие стадии:

- приготовление растворов реагентов;
- измельчение руды до 80,5% класса - 0,0074 мм;
- основная Au флотация;
- перечистная флотация;
- контрольная флотация.

Определение возможности замены БКс собирателями АА-41 и ГФ-2 при флотации золотосульфидной руды месторождения Бестобе выполнялось по схеме, представленной на рисунке 1, и включающей одностадийное измельчение до 80,5% класса -0,074 мм и одностадийную флотацию. Время основной флотации во всех опытах – 6 мин; реагенты подаются перед началом флотации и спустя 3 мин. Помимо вспенивателя в операцию основной флотации дозируется также медный купорос – 450 г/т. Результаты опытов приведены в таблице 1.

3. Результаты и обсуждение

Результаты флотационных опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что в процессе обогащения золотосодержащей руды месторождения Бестобе в качестве

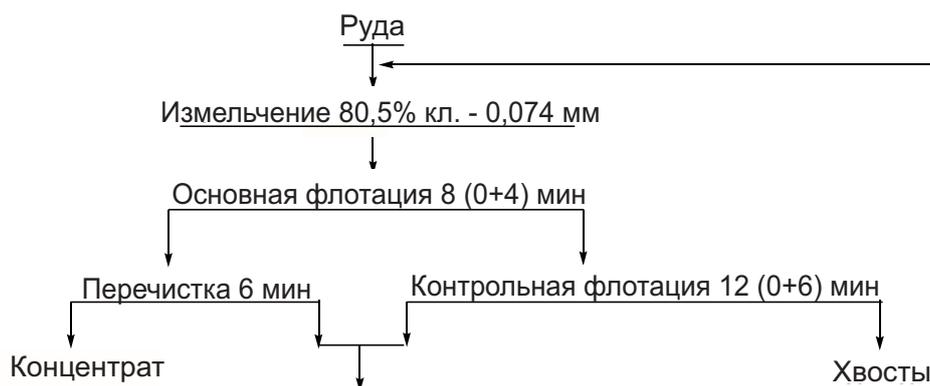


Рисунок 1 – Схема флотации руды месторождения Бестобе в замкнутом цикле

Таблица 1 – Результаты флотационных опытов с применением новых реагентов в качестве дополнительного собирателя

Условия опытов	Дозировки, г/т	Продукты	Выход %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
Базовый режим	Основная флотация: pH– 8,5. БКс (ксантогенат бутиловый) – 90 г/т; БАФ (бутиловый аэрофлот) – 90 г/т; Т-66 – 100 г/т.	Концентрат	8,9	16,8	87,7
		Хвосты	91,1	0,2	12,3
		Руда	100	1,7	100
АА-41	Основная флотация: pH– 8,7. АА-41 – 80 г/т; БАФ – 80 г/т; Т-66 – 80 г/т.	Концентрат	5,2	28,2	85,6
		Хвосты	94,8	0,3	14,4
		Руда	100,0	1,7	100,0
ГФ-2	Основная флотация: pH– 8,7. АА-41 – 60 г/т; БАФ – 60 г/т; Т-66 – 100 г/т.	Концентрат	7,1	20,1	90,8
		Хвосты	92,9	0,15	9,2
		Руда	100,0	1,5	100,0

дополнительных собирателей могут быть использованы новые флотореагенты АА-41 и ГФ-2 совместно с традиционным бутиловым аэрофлотом (БАФ).

По результатам испытаний установлено:

- в базовом режиме с применением вспенивателя Т-66 и собирателя – смеси БКс и БАФ среднее извлечение золота в концентрат с содержанием 16,8 г/т составляет 87,7%.

- при замене собирателя БКс на АА-41 в сочетании с БАФ извлечение золота составляет 85,6% при содержании в концентрате ~ 28,2 г/т. Следует особенно подчеркнуть, что расход собирателя АА-41 при этом на ~ 20 г/т ниже, чем расход БКс.

- при замене собирателя БКс на ГФ-2 в сочетании с БАФ извлечение золота составляет 90,8% при содержании в концентрате ~ 20,1 г/т. Расход собирателя ГФ-2 при этом также на ~ 20 г/т ниже, чем расход БКс.

По результатам испытаний можно сделать следующие выводы: собирательная способность флотореагента АА-41 в качестве дополнительного собирателя находится на уровне бутилового ксантогената. Тогда как собиратель ГФ-2 в

сочетании с бутиловым аэрофлотом обеспечивает более высокое извлечение золота в концентрат, составляющее 90,8%, что выше, чем извлечение золота при сочетании собирателей БКс и БАФ – 87,7%. Таким образом, в сочетании 1:1 с БАФ дополнительный собиратель ГФ-2 может быть вполне конкурентоспособным.

Синтез флотореагентов АА-41 и ГФ-2

Реагент-собиратель АА-41 представляет собой *N*-октил-*N*-2-гидроксиэтил- дитиокарбамат натрия. Его синтез осуществляется в две стадии, как показано на схеме, приведенной на рисунке 2. Первая стадия – алкилирование моноэтаноламина. Реакцию алкилирования моноэтаноламина проводили в разработанных нами ранее «зеленых» условиях [8] с применением межфазного катализатора в системе жидкость – твердая фаза в среде спирта при комнатной температуре и использовании безводного поташа.

На основе анализа научной литературы по применению принципов «зеленой» химии в синтезе химических соединений было показано, что одним из принципов является применение катализаторов с целью сокращения

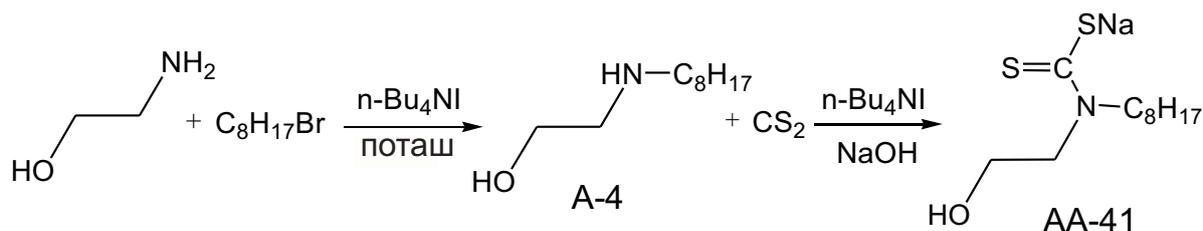


Рисунок 2 – Схема получения реагента-собираеля AA-41

времени проведения синтезов, снижения энергетических затрат и повышения селективности реакций для рационального использования исходных реагентов и уменьшения затрат на выделение целевых продуктов [9-11].

Поскольку реакция алкилирования моноэтаноламина бромистым октилом проводится в двухфазной системе жидкость-твердое тело, нами введен катализатор межфазного переноса тетрабутиламмоний йодид (ТБАИ). В результате реакции получили N-октил-N-2-гидроксиэтиламин (А-4) с выходом 95%. Далее в результате экспериментальных исследований также были разработаны «зеленые» условия для реакции взаимодействия N-октилпроизводного моноэтаноламина с сероуглеродом и гидроксидом натрия с применением того же катализатора тетрабутиламмоний йодида в среде этанола при комнатной температуре. Найдено, что при мольном соотношении реагентов аминспирт: CS_2 : NaOH : $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ = 1:1:1:0,1 в течение 1,0-1,5 ч образуется дитиокарбамат натрия (AA-41) с выходом 72%. Введение катализатора – ТБАИ в реакцию позволяет региоселективно и с повышением в два раза химического выхода по сравнению с проведением синтеза в отсутствие ТБАИ получить N-октил-N-2-гидроксиэтилдитиокарбамат натрия (AA-41).

Ход протекания реакции и образование дитиокарбамата натрия (AA-41) контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках силуфол в системе бензол: спирт (3:1). Дитиокарбамат натрия (AA-41) выделяется из реакционной смеси в виде белого кристаллического осадка, который после окончания реакции отфильтровывали, промывали бензолом и ацетонитрилом и высушивали.

Продолжая исследовательские работы с целью получения новых поверхностно-активных веществ на основе диэтаноламина, мы синтезировали новый реагент-собираель ГФ-2, представляющий собой O-2-(диметоксифосфорил)-2-гидроксиэтиламино) этилксантогенат натрия.

Реакцию фосфорилирования диэтаноламина проводили взаимодействием диэтаноламина с диметилфосфитом в среде бензола в присутствии оксида магния при температуре 80°C. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе бензол-спирт в соотношении 3:1. Состав и индивидуальность синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и ТСХ. После окончания реакции из реакционной смеси удалили бензол при пониженном давлении, оставшийся осадок промывали спиртом. Спирт удаляли при пониженном давлении, в результате был получен диметил бис(2-гидроксиэтил) фосфамид (ЕН-2) в виде вязкого масла с выходом 67%. Дальнейшее превращение фосфамида (ЕН-2) в ксантогенат натрия (ГФ-4) осуществляли путем его взаимодействия с сероуглеродом и гидроксидом натрия при комнатной температуре в среде этилового спирта и мольном соотношении реагентов ЕН-2: CS_2 : NaOH = 1:1:1, как показано на схеме, приведенной на рисунке 3. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе бензол-спирт в соотношении 3:1. Состав и индивидуальность синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ТСХ. После окончания реакции из реакционной смеси удалили спирт при пониженном давлении, остаток промывали бензолом. В результате получили O-2-(диметоксифосфорил)(2-гидроксиэтил)амино)этилксантогенат натрия (ГФ-2) в виде вязкого густого масла с выходом 28%.

Состав полученных соединений А-4, AA-41, ЕН-2 и ГФ-2 был подтвержден на основании данных элементного анализа, а структура – на основании данных ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C , ^{31}P спектров, приведенных в таблицах 2-8.

В спектрах ПМР монооктилированных производных этаноламина (А-4), (AA-41) наблюдаются триплет протонов CH_3 группы, мультиплеты метиленовых протонов $-(\text{CH}_2)_n$ - октильного заместителя в областях 0,78-0,87 и 1,25-1,45 м.д.

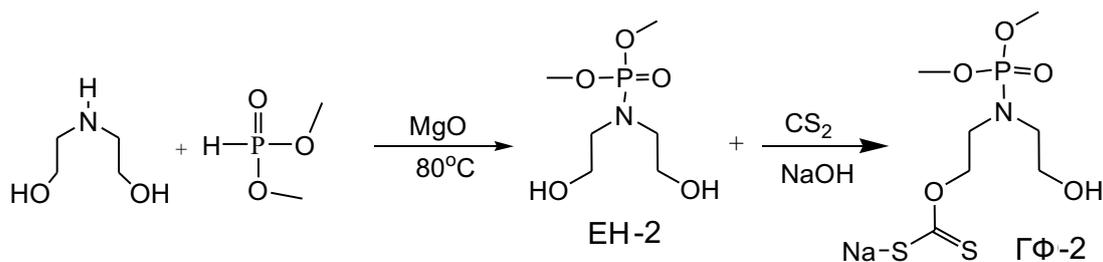


Рисунок 3 – Схема получения реагента-собираеля ГФ-2

с интенсивностью, соответствующей общему количеству протонов. Протоны OCH_2 и CH_2N групп дают триплетный сигнал при 2,76 м.д. и мультиплетный при 2,58 м.д. в спектре (А-4). В спектре дитиокарбамата (АА-41) сигналы протонов OCH_2 и CH_2N групп сдвигаются в слабое поле. Протоны OH группы резонируют при 4,78 м.д., а протоны NH группы – при 2,52 м.д. в виде уширенных синглетов. Сигнал NH группы в виде уширенного синглета в спектре соединения АА-41 отсутствует.

В ЯМР ^{13}C спектре соединений (А-4), (АА-41) наблюдаются полосы поглощения в области 11,56-14,20 и 20,10-31,21 м.д., соответствующие атомам углерода CH_3 и $-(\text{CH}_2)_2-$ групп, при 59,74-57,52 м.д. – CH_2OH группе, сигналы в области 49,60-55,12 м.д. относятся к CH_2N .

В ИК спектре синтезированного фосфамида ЕН-2, данные которого приведены в таблице 6, наблюдаются интенсивные полосы характеристических валентных колебаний P=O и P-O-C связей в области 1196, 1162 cm^{-1} , подтверждающие присутствие фосфорного радикала в молекуле полученного соединения. Наличие в структуре фосфамида ЕН-2 гидроксильных групп подтверждается присутствием в спектрах интенсивных полос поглощения в области 3267 - 3387 cm^{-1} .

В ИК спектре ксантогената ГФ-2, данные которого приведены в таблице 6, в области 2847 – 2952 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп предельных углеводородов. Широкая сильная полоса поглощения OH группы проявляется в области 3300 cm^{-1} . Полоса поглощения средней интенсивности в области 1201 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям P=O группы. Сильные полосы валентных колебаний P-O-C связи наблюдаются в области 1050 cm^{-1} . Наличие C=S группы подтверждается присутствием в спектре очень сильных полос поглощения в области 1063 и 1070 cm^{-1} , слабые полосы в областях 781 и 575 cm^{-1} соответствуют колебаниям C-S связи.

В спектре ПМР фосфамида ЕН-2, снятого в D_2O и приведенного в таблице 7, протоны заместителей OCH_3 наблюдаются в виде дублета при 3,20 и 3,23 м.д., протоны NCH_2 групп резонируют при 2,80-2,92 м.д., протоны OCH_2 групп при 3,48 м.д. в виде мультиплетов, протоны OH групп при 4,70 м.д. в виде уширенного синглета, что также подтверждает протекание реакции по аминной группе.

В спектре ПМР ксантогената ГФ-2, приведенном в таблице 7, триплетные сигналы в области 3,10 м.д. относятся к протонам NCH_2 групп. Сигналы в виде синглетов с

Таблица 2 – Физико-химические данные производных моноэтаноламина

Шифр соед.	Вых.,%	Тпл., °С	R_f	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
				С	Н	Н		С	Н	Н
А-4	95	масло	0,38	68,88	12,85	7,73	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NO}$	69,31	13,38	8,08
АА-41	72	52-55	0,15	47,35	8,45	5,73	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NNaOS}_2$	48,68	8,17	5,16

Элюент: бензол:спирт (3:1)

Таблица 3 – Данные ИК спектров синтезированных производных моноэтаноламина, ν , cm^{-1}

Шифр соед.	CH_3, CH_2	OH	C=S	C-S	C-N, (N-C=S)	N-H
А-4	2956, 2918, 2812	3245	-	-	1178	3238
АА-41	2926, 2898, 2850	3412	1269	616	(1449)	-

Таблица 4 – Данные спектров ЯМР производных моноэтаноламина, δ , м.д.

Шифр соед.	ПМР					ЯМР ^{13}C			
	CH_3	OH (NH)	$(\text{CH}_2)_n$	$\text{OCH}_2 (\text{CH}_2\text{N-})$	CH_3	$-(\text{CH}_2)_2-$	CH_2OH	CH_2N	C=S
А-4	0,87	4,78 (2,52)	1,26-1,45	τ 2,76 (м 2,58)	11,56	20,10-33,57	59,74	49,60 52,20	-
АА-41	0,78	4,66	1,25	4,39 (4,35; 4,37)	14,07	26,10, 27,76, 31,21	57,52	54,64 55,12	192,75

Примечание: Спектры А-4 сняты в ДМСО, спектры АА-41 в D_2O

Таблица 5 – Физико-химические данные производных диэтанолamina

Шифр соед.	Вых%	Тпл. °С	R_f^*	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
ЕН-2	67	масло	0,15	33,81	7,57	6,57	$C_6H_{16}NO_5P$	32,01	8,12	5,89
ГФ-2	19	масло	0,13	27,01	4,86	4,50	$C_7H_{15}NNaO_5PS_2$	28,07	3,06	5,10

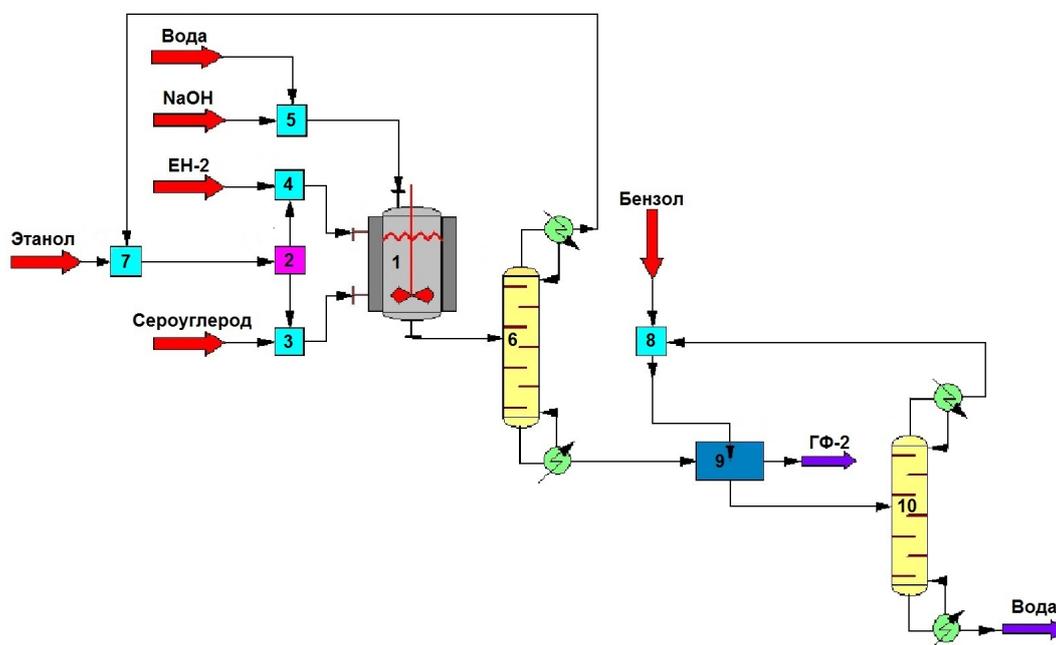
Примечание: Элюент: бензол:спирт (3:1)

Таблица 6 – Данные ИК спектров производных диэтанолamina

Шифр соед.	ИК спектры, ν , cm^{-1}					
	P=O	P-O-C	OH	C=S	C-S	
ЕН-2	1196	1055	3267	-	-	
ГФ-2	1201	1050	3300	1062, 1070	778, 574	

Таблица 7 – Данные спектров ЯМР производных диэтанолamina, δ , м.д.

Шифр соед.	ПМР				ЯМР ^{13}C		ЯМР ^{31}P
	NCH_2	OCH_3	CH_2OH (OH)	OCH_3	CH_2OH	CH_2N	
ЕН-2	2,80, 2,92	3,23; 3,20	3,48, (4,70)	50,61	57,44; 59,82	39,87; 41,05	8,86
ГФ-2	3,10	3,62; 3,64	3,91	51,10	58,66	38,40; 41,80	8,45



1 – Реактор переменного действия; 2 – разделитель потоков; 3,4,5, 7 и 8 – смесители;
6 и 10 – ректификационные колонны; 9 – промывное устройство

Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собираеля ГФ-2,

химическими сдвигами 3,64 и 3,62 м.д. являются результатом резонирования протонов ROCH_3 групп. Протоны OCH_2 групп резонируют в виде мультиплета при 3,91 м.д.

Разработка принципиальной технологической схемы промышленного процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2

Нами разработана принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2, приведенная на рисунке 4. Описание процесса: в реактор переменного действия 1 загружают раствор диметил бис(2-гидроксиэтил)фосфамид (ЕН-2) в этаноле (1 кг ЕН-2 в 10 л этанола), предварительно приготовленный в смесителе 4. Температуру реакционной среды доводят до -5°C , после чего вносят 35%-ый водный раствор едкого натра, приготовленный в смесителе 5. Реакционную массу перемешивают до восстановления температуры -5°C . После чего в реактор 1 вводят раствор сероуглерода в этаноле (пропорция смешивания сероуглерод: этанол 5:1 по объему), приготовленный в смесителе 3. Скорость введения этанольного раствора сероуглерода регулируют так, чтобы температура в реакторе не превышала 5°C . Все исходные реагенты вводят в реактор 1 в эквимольном соотношении. Затем реакционную массу выдерживают в реакторе 1 при температуре $-5 - 0^\circ\text{C}$ до окончания процесса. По окончании процесса реакционную массу подают в ректификационную колонну 6, где отгоняют водно-этанольную смесь, которую возвращают в систему через смеситель 7. Оставшуюся смесь направляют в промывное устройство 9, где промывают бензолом от остатков воды. Флотореагент ГФ-2 просушивают на воздухе от остатков бензола, после чего направляют на склад для хранения. Бензол после промывки очищают на ректификационной колонне 10 и возвращают для повторного использования в процессе через смеситель 8.

4. Заключение

Нами предлагаются новые флотореагенты-собиратели АА-41 и ГФ-2 на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминоспиртов, которые были испытаны в качестве дополнительных собирателей при флотации золотоносной полиметаллической руды казахстанского месторождения Бестобе и показали хорошие результаты,

Список литературы

- 1 Калугин С.Н. Химия и технология получения флотореагентов. – Алматы: Изд. дом Казак университеті, 2014. – 230 с.
- 2 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – 3-е издание перераб. и доп. – М.: Изд-во МГГУ, 2008. – 708 с.
- 3 Абрамов А.А. Флотация. Т.6. Физико-химическое моделирование процессов. – М.: Изд-во МГГУ, 2010. – 613 с.
- 4 Абрамов А.А. Собрание сочинений. Т.7. Флотация. Реагенты-собиратели. – М.: Изд-во МГГУ, 2010. – 656 с.
- 5 Абрамов А.А. Флотация. Реагенты-собиратели. – М.: Изд-во МГГУ, 2012. – 620 с.
- 6 Абрамов А.А. Пути развития теории обогатительных процессов и создания инновационных технологий комплексного использования сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. - № 1. – С. 165-178.
- 7 Дементьева Н.А. Флотация упорных золотосодержащих руд // Золотодобыча. – 2010. – № 143, Октябрь.
- 8 Акимбаева Н.О., Визер С.А., Ануарбекова И.Н., Сейлханов Т.М., Ержанов К.Б. Изучение «зеленых» методов N-алкилирования моноэтаноламина // Химический журнал Казахстана – 2016. – № 4. – С. 302-308.

способствуя повышению процента извлечения золота в коллективный концентрат. По результатам флотационных испытаний можно сделать следующие выводы: собирательная способность флотореагента АА-41 в качестве дополнительного собирателя находится на уровне БКс. Тогда как флотореагент ГФ-2 в качестве собирателя в сочетании с БАФ обеспечивает более высокое извлечение золота в концентрат, по сравнению с фабричным базовым режимом, составляющее 90,8%, что выше, чем извлечение золота при сочетании собирателей БКс и БАФ (87,7%). Следует особенно подчеркнуть, что расход собирателей АА – 41 и ГФ-2 при этом значительно ниже по сравнению с расходом БКс в базовом режиме. Так, расход АА-41 на 11% ниже расхода БКс, а расход ГФ-2 ниже расхода БКс на 33%.

Разработаны методы синтеза исследованных флотореагентов АА-41 и ГФ-2. При синтезе флотореагента-собирателя АА-41 использован один из принципов «зеленой» химии, а именно принцип 9, гласящий, что «каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические». Действительно, применение нами в синтезах катализатора тетрабутиламмоний йодида позволяет сократить время проведения реакций, снизить температуру реакций до комнатной, и повысить селективность реакций.

Строение синтезированных нами флотореагентов АА-41 и ГФ-2 подтверждено с помощью физико-химических методов (ИКС и ЯМР ^1H , ^{13}C). Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2, показавшего более высокие результаты при флотации золотоносной полиметаллической руды.

Благодарности

Работа выполнена по проекту МОН РК 1317/ГФ4 «Исследование и разработка «зеленых» условий синтеза отечественных высокоэффективных и селективных флотореагентов на основе местного сырья для обогащения труднообогатимых полиметаллических и золотосодержащих руд» в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 102 «Грантовое финансирование научных исследований».

- 9 Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» – новое мышление // Российский химический журнал. – 2004 – Т. 48, № 6. – С. 3-12.
- 10 Anastas P.T., Bartlett L.B., Kirchoff M.M., Williamson T.C. The role of catalysis in the design, development and implementation of green chemistry // Catalysis Today. – 2000. – Vol. 55, Is. 1-2. – P. 11-22.
- 11 Anastas P.T. Meeting the challenges to sustainability through green chemistry // Green Chemistry – 2003. – № 5 (2). – P. 29-34.

References

- 1 Kalugin SN (2014) Chemistry and technology of flotation agents obtaining [Khimiya i tekhnologiya polucheniya flotoreagentov]. Kazak Universitety, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 2 Abramov AA (2008) Flotation methods of enrichment [Flotatsionnyye metody obogashcheniya]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Abramov AA (2010) Flotation. Physico-chemical modeling of processes [Flotatsiya. Fiziko-khimicheskoye modelirovaniye protsessov]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 4 Abramov AA (2010) Collected edition: Flotation. Reagents-collectors [Sobraniye sochineniy. Flotatsiya. Reagenty-sobirатели]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 5 Abramov AA (2012) Flotation. Reagents-collectors [Flotatsiya. Reagenty-sobirатели]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 6 Abramov AA (2012) J Min Sci+ 48:177-187. <https://doi.org/10.1134/S1062739148010194>
- 7 Dementieva NA (2014) Gold mining [Zolotodobycha] No.143, October. Web-pages: <https://zolotodb.ru/articles/metallurgy/factory/10703/?page=1>. (In Russian)
- 8 Akimbayeva NO, Vizer SA, Anuarbekova IN, Seilkhanov TM, Erzhanov KB (2016) Chemical Journal of Kazakhstan [Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana] 4:302-308. (In Russian)
- 9 Kustov LM, Beleckaya IP (2004) Russ J Gen Chem 48(6):3-12. (In Russian)
- 10 Anastas PT, Bartlett LB, Kirchoff MM, Williamson TC (2000) Catalysis Today 55(1-2):11-22. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00222-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00222-9)
- 11 Anastas PT (2003) Green Chemistry 5 (2):29-34. <https://doi.org/10.1039/B211620K>

Instabilities of drops detaching from a circular capillary tip

^{1,2}Kairaliyeva T. *, ¹Karbaschi M.,
^{1,3}Taeibi-Rahni M., ¹Faraji S., ⁴Schano K.H.,
¹Born M., ²Aidarova S.B., ¹Miller R.

¹Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, 14424 Potsdam/Golm, Germany
²K.I. Satpayev Kazakh National Technical Research University, Almaty, Kazakhstan
³Sharif University of Technology, Teheran, Iran
⁴Gamma-Service, Berlin, Germany

*E-mail: talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de

When drops are formed at circular capillaries at high liquid flow rates, the relation between surface tension and drop volume is often not linear but shows irregularities. These volume bifurcations and other more complex pattern of detaching drops for pure liquids depend on the bulk viscosity and the surface tension. In this study, it has been shown that liquids with high surface tensions and low viscosities, such as pure water, show complex pattern of drop times. When the surface tensions are much lower, such as for pure ethanol, and the bulk viscosity is high enough, such as for water:glycerol mixtures with a glycerol content of 75% and more, the bifurcations decrease or disappear.

Keywords: Single drop dynamics; drop volume tensiometry; hydrodynamic instabilities; drop size bifurcations; effects of viscosity; effect of surface tension.

Дөңгелек тектес капиллярлардан шығатын тамшылардың тұрақсыздығы

^{1,2}Кайралиева Т. *, ¹Карабаши М.,
^{1,3}Тайеби-Рахни М., ¹Фараджи С.,
⁴Шано К.К., ¹Борн М.,
²Айдарова С.Б., ¹Миллер Р.

¹Коллоид және фазааралық беттер Макс Планк Институті, Потсдам/Гольм, Германия
²Қ.И. Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан
³Шариф Технология университеті, Тегеран, Иран
⁴Gamma-Service, Берлин, Германия

*E-mail: talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de

Дөңгелек тектес капиллярларда және сұйықтықтың ағу жылдамдығы жоғары болған жағдайда пайда болған тамшының беттік керілуі мен тамшы көлемінің арақатынасы көп жағдайда сызықты бола бермейді. Бұл үдеріс тамшы бөлінген кезіндегі сұйықтықтың көлемдік тұтқырлығы мен беттік керілуіне байланысты. Беттік керілуі жоғары сұйықтықтарда, мысалы суда, тамшының өмір сүру уақыты күрделі таралады. Ал беттік керілуі төмен сұйықтықтарда мысалы этанолда, көлемдік тұтқырлығы жоғары су-глицерин қоспасында (75% глицерин) бұндай ауытқулар мүлдем байқалмауы мүмкін.

Түйін сөздер: жеке тамшы динамикасы; тамшының көлемі бойынша тензиометрия; гидродинамикалық тұрақсыздық; тамшы көлемінің бифуркациясы; тұтқырлық әсері; беттік керілудің әсері.

Неустойчивость капель, вытекающих из капилляров круглого сечения

^{1,2}Кайралиева Т. *, ¹Карабаши М.,
^{1,3}Тайеби-Рахни М., ¹Фараджи С.,
⁴Шано К.К., ¹Борн М.,
²Айдарова С.Б., ¹Миллер Р.

¹Институт коллоидов и поверхностей Макс Планка, Потсдам/Гольм, Германия
²Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан
³Технологический университет им. Шарифа, Тегеран, Иран
⁴Gamma-Service, Берлин, Германия

*E-mail: talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de

При образовании капель на капиллярах круглого сечения и высоких скоростях потока жидкости соотношение между поверхностным натяжением и объемом капли часто не является линейным, а проявляет особенности. Такие бифуркации объема или иная, более сложная форма отделяющихся капель, в случае чистых жидкостей зависят от объемной вязкости и поверхностного натяжения. В данной работе показано, что для жидкостей с высоким поверхностным натяжением, например, для чистой воды, характерно сложное распределение времени жизни капли. В случаях, когда поверхностное натяжение намного меньше, чем у воды, например, для этанола, и объемная вязкость достаточно высока, как, например, в смесях вода:глицерин с содержанием глицерина не менее 75%, такие бифуркации менее существенны или вообще отсутствуют.

Ключевые слова: динамика индивидуальной капли; тензиометрия по методу объема капли; гидродинамические неустойчивости; бифуркации объема капли; влияние вязкости; влияние поверхностного натяжения.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

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



UDK 544.77

<https://doi.org/10.15328/cb887>

Instabilities of drops detaching from a circular capillary tip

^{1,2}Kairaliyeva T.*, ¹Karbaschi M., ^{1,3}Taeibi-Rahni M., ¹Faraji S., ⁴Schano K.H.,
¹Born M., ²Aidarova S.B., ¹Miller R.

¹Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, 14424 Potsdam/Golm, Germany

²K.I. Satpayev Kazakh National Technical Research University, Almaty, Kazakhstan

³Sharif University of Technology, Teheran, Iran

⁴Gamma-Service, Berlin, Germany

*E-mail: talmira.kairaliyeva@mpikg.mpg.de

1. Introduction

Dynamics of drops and bubbles is an old and at the same time modern topic in fluid dynamics. Recently, the review article summarising many aspects of the coupling of dynamic interfacial aspects and fluid dynamics phenomena was published [1]. The combination of experiments based on single bubbles and drops combined with simulations of various types turns out to be an efficient approach to proceed from more empirical to quantitatively understood phenomena [2].

The formation of tailored single drops and bubbles is required in various technical applications, such as in the ink jet printing [3] where drops of a definite size have to be produced in a short time and the deposited on a certain material. Also in 3D printing, drops of a molten material are deposited on a definite place in the 3D space having a well-defined volume [4]. When microfluidics is used for producing multiple emulsions [5] and drop targeting in medical diagnostics [6], drops of an exact volume have to be produced.

For more than 150 years, the drop volume tensiometry is known as a method to measure the surface tension of liquids. It was possibly first used in 1864 by the pharmacist Tate [12], who took an exact number of drops to produce a definite volume of a liquid medicine. Tate postulated that the weight W or volume V of a drop detaching from a capillary with radius r_{cap} is given by the liquid's surface tension γ

$$W = 2\pi r_{\text{cap}} \gamma \quad \text{or} \quad V \Delta \rho g = 2\pi r_{\text{cap}} \gamma \quad (1)$$

where $\Delta \rho$ and g are the density difference and gravitational constant. Later, Lohnstein [7,8] showed that Eq. (1) is only

a rough estimation, and a correction factor has to be introduced to apply it for an accurate measurement of surface tension. More problems arise from a discussion of the dynamics of drop formation on the basis of a fluid dynamics point of view [1]. It becomes clear that the volume of a detaching drop of a pure liquid is different for different growth rates of the drop [9], in the way as the profile of a quickly growing drop deviates from that of a drop at rest [10]. It was even shown that the volume of drops formed under dynamic conditions do not obey a simple linear relation with the surface tension, as given by Eq. (1) or better by the corrected form

$$V = \frac{2\pi r_{\text{cap}} f}{\Delta \rho g} \gamma \quad (2)$$

with the correction factor (f) introduced by Lohnstein [7] and modified in [9] or later for viscous liquid in [11]. It was experimentally observed that the volume of drops formed at rather high liquid flow rates show bifurcations [12], i.e. there is no exact volume for a given liquid at certain drop formation times.

The goal of this work was to extend the experimental basis towards the instability of drops detaching from circular capillaries. As it was earlier shown, at certain liquid dosing rates, the volumes of detaching drops show bifurcations with pattern of various complexity. The presented data shows the drop detachment stability for liquids with different viscosities (water/glycerol mixtures) and different surface tension values (water/ethanol mixtures). Increasing bulk viscosity and decreasing surface tension improves the stability of drop

detachments, i.e. lead to a damping of bifurcations in the detaching drop volume. Our experimental results are in match with the theoretical description of this phenomena considering Rayleigh-Plateau instability as the cause of droplet detachment from the capillary tip. Lowering the surface force or increase of the viscosity results in a decrease in Rayleigh-Plateau instability.

The impact of surfactants providing additional dynamic surface effects was not studied in this work.

2. Experiment

The used glycerol and ethanol have been purchased from Sigma-Aldrich. The viscosities of the studied water/glycerol mixtures were 3.7 and 36 mPa·s, for the 40% and 75% glycerol content, respectively. The surface tensions of water, ethanol and glycerol at room temperature were 72.3, 22.1 and 62.9 mN/m, respectively. All mixtures were prepared with MilliQ water.

The details of the setup used for the determination of drop times were described recently in [1]. In brief, liquid from a reservoir flows smoothly (driven by the hydrostatic pressure) through a valve and forms drops at the end of a tube with a cylindrical capillary. A detector is provided at the down side of the capillary to detect the detachment of drops, as shown in Figure 1. The detector linked via an interface to a PC accurately registers the time intervals between subsequent detachments. With each detached drop, the liquid height in the glass column (reservoir) decreases slightly, and by this the drop formation rate decreases, i.e. continuously increasing the drop formation time. Depending on the column diameter and the capillary tip size, we can arrange different changes of the liquid flow rate while the starting flow rate can be set by the valve. In the experiments presented here, we used a reservoir with a cross section diameter of 94 mm and a cylindrical steel capillary with an outer tip diameter of 2.98 mm.

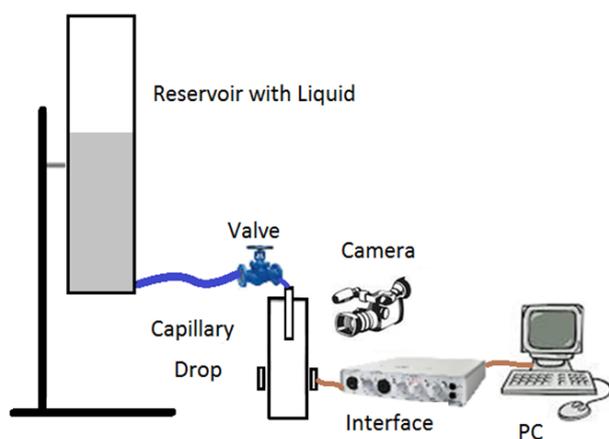


Figure 1 – Scheme of the single drop analyzer based on the hydrostatic pressure of a liquid in a circular column; as proposed in [12]

The accuracy of drop times measurement, i.e. time intervals between two subsequent detachment measured by an opto-coupler and a special electronic interface, is on the order of ± 0.2 ms, with the drop formation times in the order of 0.2 to 0.3 s for the given experimental conditions.

3. Results and Discussion

The results of the present investigations have been obtained in terms of drop time as a function of drop number. Due to the dosing principle via the hydrostatic pressure of the liquid in a circular container, the changes in the dosing rate are given by the changes in the level of liquid in the reservoir. Using a valve, it is possible to set the liquid flow such that the initial drop time is of the order of about 0.2 s. The drop formation time slowly increases over time due to a continuous decrease in hydrostatic pressure assuming no change in position of the valve or connections (constant flow resistance). In Figure 2, the change in drop time over a large number of drops (about 28,000 drops) is shown.

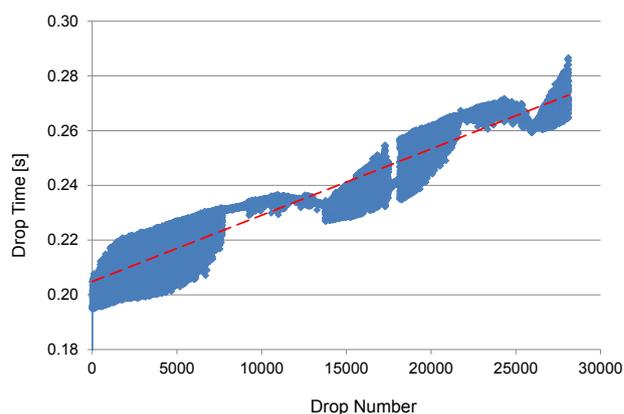


Figure 2 – Dependence of drop formation time on drop number for pure water

What we would expect from the known relation between drop volume and surface tension given by Eq. (2) is shown by the dashed line – a simple linear correlation between drop time and drop number. However, the data show irregular pattern, i.e. a range of drop times probable for subsequent drops. The drop time values, however, do not scatter in a certain time range but show clear pattern, as it was already discussed in [12]. This is clearly seen in Figure 3, where we zoom in into a particular range of data points, where drop number varies between 510 and 525. In this range of data points, we can see a repeated pattern consists of three subsequent drops. From drop number 525 on, another pattern starts to establish. Note, the jumps in drop time are of the order of about 10%, i.e. 100 times larger than our measurement accuracy for the determination of drop time. Note, to characterize drop formation time in classical studies

such as drop volume/weight tensiometry, the drop formation times are typically larger than 5 s. Under these conditions, only a clear straightforward dependence of drop formation time is obtained [9].

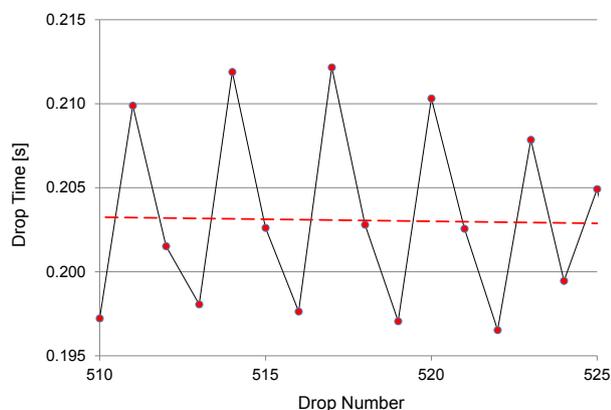


Figure 3 – Dependence of drop formation time on the drop number, a zoomed-in part of data points taken from Figure 2

In Figure 4 we show the behaviour of the system for a mixture of water (85% v/v) and ethanol (15% v/v). The viscosity of this mixture is similar to that of water (1 cP), while the surface tension is remarkably reduced to 42.2 mN/m. The measured drop formation times again show individual specific pattern changing over time. The shift between subsequent drop formation patterns are around 15% of the total time of measurement. The results show that a reduction in surface tension does not remove the effect of data scattering.

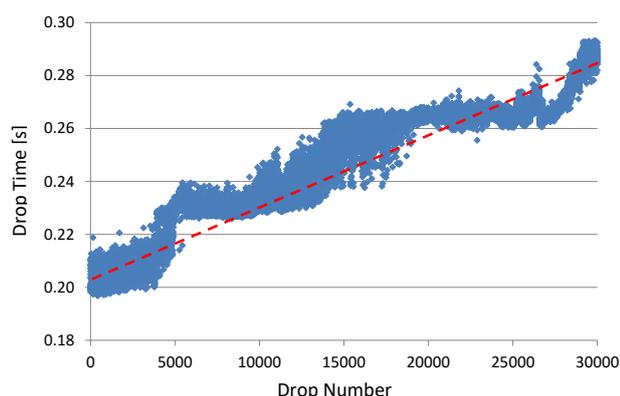


Figure 4 – Dependence of drop formation time on the number of drops for a water/ethanol (85/15) mixture

Pure ethanol has approximately the same viscosity as water, but its surface tension is only 22.1 mN/m (Figure 5). What we see are three branches, each with a certain slope. A detailed analysis shows that the drop formation time recording system is failed in accurately measuring the formation time of each drop, and it measures only the time for a drop randomly chosen out of each two or three drops formed in series. This is mainly due to a decrease in drop detachment volume to a range not detectable by our recorder. As surface tension was reduced by a factor of about 3.2, using the same capillary, the cross-section area of the falling drop is significantly reduced and, therefore, an accurate adjustment of the sensor is required to register each falling drop. Considering the data points of the lower branch of data, the most likely accurately measured ones, the measurement represents a rather linear dependence of drop formation time vs drop number. This linear trend for pure ethanol system is in match with what can be analytically described by Eq. (2).

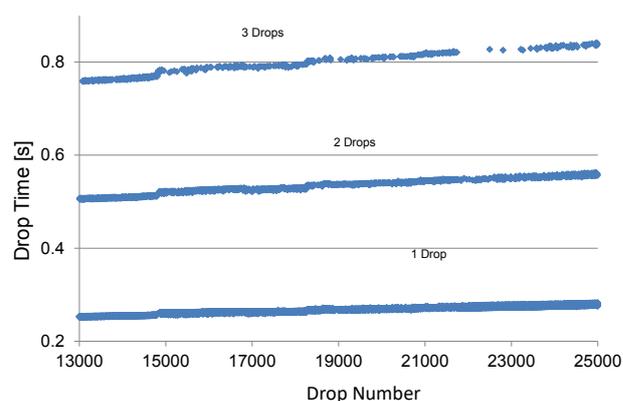


Figure 5 – Dependence of drop formation time on the number of drops for pure ethanol

By using mixtures of water and glycerol, it is possible to check the impact of the liquid's viscosity on the drop formation time under fast drop formation regimes. The results of similar measurements for water/glycerol mixtures are shown in Figures 6 and 7 considering 3:2 and 3:1 water/glycerol mixing ratio respectively. For 40% glycerol solution, the viscosity increases from 1.0 cP for pure water to 3.7 cP while the surface tension is close to the surface tension of pure water (69 mN/m for glycerol solution vs. 71 mN/m for pure water). For the mixture shown in Figure 7, the viscosity is 36 cP and the surface tension is 65.5 mN/m. In both cases, we do not observe patterns in terms of bifurcations as it was the case for water and water/ethanol mixtures. However, for lower glycerol contents, not a clear straight dependence between drop formation time and drop number is obtained, as it would have been expected (red dashed line). For the mixture with higher glycerol contents (75% glycerol) the measured data are much closer to the expected

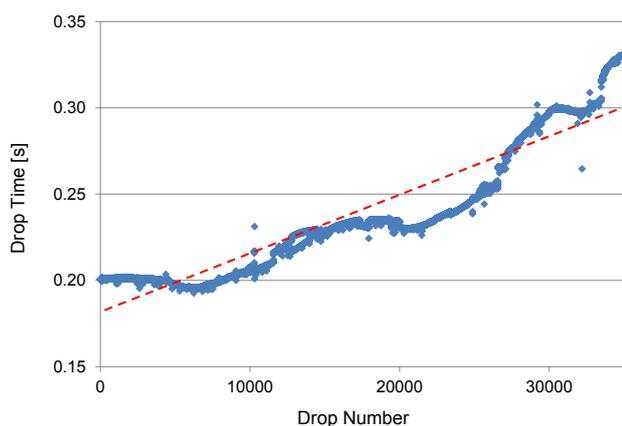


Figure 6 – Dependence of drop formation time on the number of drops for a 3:2 water/glycerol mixture (40 % glycerol with a viscosity of 3.7 cP)

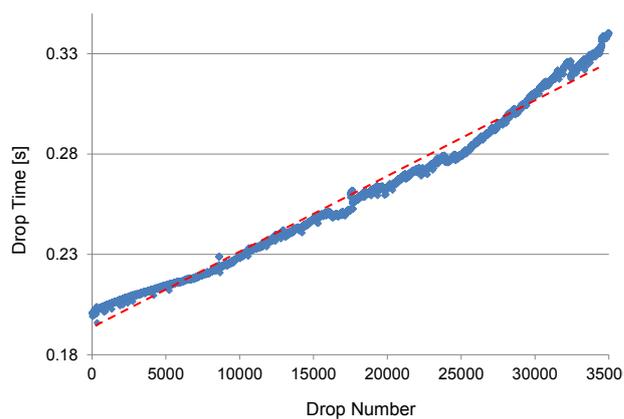


Figure 7 – Dependence of drop formation time on the number of drops for 3:1 water/glycerol mixture (75% glycerol with a viscosity of 36 cP)

linear dependence given by the red dashed line. The reason for this behaviour is yet unclear and would require a detailed visual inspection of the drop formation and detachment process.

4. Conclusion

The investigations on the stability of drop formation of liquids with different surface tension and viscosity show that under certain conditions, bifurcations in the drop formation time take place. These bifurcations originate from drop instabilities happening during the detachment process. Thus, subsequent larger and smaller drops are formed over a certain narrow interval of dosing rate with differences of 10% and even more. For higher surface tensions and low bulk viscosities, as it is the case for pure water, such bifurcations are magnificent over a broad range of dosing rates. The drop formation time oscillates between two values with a peak-to-peak “amplitude” of about 10%. At lower viscosities, and for lower surface tension values, at least for drop formation times of 200 to 300 ms, these

amplitudes are even increased. For pure ethanol, however, no bifurcations are observed, and a simple linear dependence of drop time on drop number (smooth change in the liquid dosing rate) is obtained. For more viscous liquids, the Rayleigh-Plateau instability responsible for the observed drop formation time (or drop volume) bifurcations gets damped, and the effect of that on making specific patterns of data points disappears.

For a quantitative analysis of the observed bifurcations and other instabilities, a fast video technique would be required to instantly record the onsets of drops detachment from the capillary tip.

Acknowledgements

The work was supported by a grant (T.K.) of the European Marie Curie Initial Training Network CoWet, the ESA MAP Soft Matter Dynamics, and the Project 1395/GF4 funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

References (GOST)

- 1 Karbaschi M., Taeibi Rahni M., Javadi A., Cronan Ch., Schano K.H., Faraji S., Won J.Y., Ferri J.K., Krägel J., Miller R. Dynamics of drops — Formation, growth, oscillation, detachment, and coalescence // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 222. – P. 413-424.
- 2 Taeibi Rahni M., Karbaschi M., Miller R. Computational Methods for Complex Liquid-Fluid Interfaces, in “*Progress in Colloid and Interface Science*”, Vol. 5. – CRC Press/Taylor & Francis, 2016.
- 3 Ru C.H., Luo J., Xie S.R., Sun Y. A review of non-contact micro- and nano-printing technologies // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2014. – Vol. 24. – No. 053001.
- 4 Farahani R.D., Martine T.D. Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – P. 5794-5821.
- 5 Vladislavljevic G.T., Al Nuamani R., Nabavi S.A. Microfluidic Production of Multiple Emulsions // *Micromachines*. – 2017. – Vol. 8. – No. 75.
- 6 Garg S., Heuck G., Ip S., Ramsay E. Microfluidics: a transformational tool for nanomedicine development and production // *Journal of Drug Targeting*. – 2016. – Vol. 24. – P. 821-835.

- 7 Lohnstein T. Zur Theorie des Abtropfens mit besonderer Rücksicht auf die Bestimmung der Kapillarkonstanten durch Tropfversuche // *Annalen der Physik*. – 1906. – Vol. 20. – P.237-268.
- 8 Lohnstein T. Zur Theorie des Abtropfens. Zweiter Nachtrag // *Annalen der Physik*. – 1907. – Vol. 21. – P. 1030-1048.
- 9 Miller R., Schano K.H., Hofmann A. Hydrodynamic effects in measurements with the drop volume technique at small drop times 1. Surface tensions of pure liquids and mixtures // *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1994. – Vol. 92. – P. 189-196.
- 10 Karbaschi M., Bastani D., Javadi A., Kovalchuk V.I., Kovalchuk N.M., Makievski A.V., Bonaccorso E., Miller R. Drop profile analysis tensiometry under highly dynamic conditions // *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – Vol. 413. – P. 292-297.
- 11 Miller R., Bree M., Fainerman V.B. Hydrodynamic effects in measurements with the drop volume technique at small drop times–3. Surface tensions of viscous liquids // *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1998. – Vol. 142. – P. 237-242.
- 12 Fainerman V.B., Miller R. Hydrodynamic effects in measurements with the drop volume technique at small drop times. 2. Drop time and drop volume bifurcations // *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1995. – Vol. 97. – P. 255-262.

References

- 1 Karbaschi M, Taeibi Rahni M, Javadi A, Cronan Ch, Schano KH, Faraji S, Won JY, Ferri JK, Krägel J, Miller R (2015) *Adv Colloid Interfac* 222:413-424.
- 2 Taeibi Rahni M, Karbaschi M, Miller R (2016) *Computational Methods for Complex Liquid-Fluid Interfaces*, in “*Progress in Colloid and Interface Science*”, Vol. 5. CRC Press/Taylor & Francis, USA.
- 3 Ru CH, Luo J, Xie SR, Sun Y (2014) *J Micromech Microeng* 24:053001.
- 4 Farahani RD, Martine TD (2016) *Adv Mater* 28:5794-5821.
- 5 Vladislavljevic GT, Al Nuumani R, Nabavi SA (2017) *Micromachines* 8:75.
- 6 Garg S, Heuck G, Ip S, Ramsay E (2016) *J Drug Target* 24:821-835.
- 7 Lohnstein T (1906) *Ann Physik* 20:237-268. (In German)
- 8 Lohnstein T (1907) *Ann Physik* 21:1030-1048. (In German)
- 9 Miller R, Schano KH, Hofmann A (1994) *Colloid Surface A* 92:189-196.
- 10 Karbaschi M, Bastani D, Javadi A, Kovalchuk VI, Kovalchuk NM, Makievski AV, Bonaccorso E, Miller R, (2012) *Colloid Surface A* 413:292-297.
- 11 Miller R, Bree M, Fainerman VB (1998) *Colloid Surface A* 142:237-242.
- 12 Fainerman VB, Miller R (1995) *Colloid Surface A* 97:255-262.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Тоштай Қ., Әуезов Ә.Б., Жанте К.</i> Күнбағыс майын платина және никель катализаторларымен салыстырмалы гидрлеу	4-13
<i>Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А., Рахметуллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б., Бақытжанұлы Б.</i> Жүгері крахмалы негізінде биоыдырайтын үлдірлер технологиясын жасау.....	14-19
<i>Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Арбуз Г.С., Алимбай Д., Арын А.</i> Новые электрокаталитические системы на основе бисорбентов из рисовой шелухи	20-25
<i>Есмурзаева Н.Н., Турсунова Р.Т., Селенова Б.С., Кудайбергенов С.Е.</i> Низкотемпературное окисление о-ксилола пероксидом водорода на нанесенных оксиднованадиевых ксерогелях.....	26-31
<i>Акимбаева Н.О., Ануарбекова И.Н., Асылханов Ж.С., Визер С.А., Ержанов К.Б., Тусупбаев Н.К., Ержанов Ж.А.</i> Синтез и флотационная активность реагентов-собирателей на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминоспиртов.....	32-41
<i>Кайралиева Т., Карабаши М., Тайеби-Рахни М., Фараджи С., Шано К.К., Борн М., Айдарова С.Б., Миллер Р.</i> Неустойчивость капель, вытекающих из капилляров круглого сечения	42-47

CONTENTS

<i>Toshtay K., Auyezov A.B., Geantet C.</i> Comparative hydrogenation of the sunflower oil on platinum and nickel catalysts.....	4-13
<i>Urkimbayeva P.I., Esmuratov A.A., Rahmetullaeva R.K., Kaldybekov D.B., Bakytzhanuly B.</i> The creation of the technology of biodegradable films based on cornstarch	14-19
<i>Serikbayev B.A., Kamysbayev D.H., Arbuz G.S., Alimbai D., Arin A.</i> <i>New electrocatalytic systems based on rice husk bisorbents</i>	20-25
<i>Yesmurzayeva N.N., Tursunova R.T., Selenova B.S., Kudaibergenov S.Y.</i> Low-temperature oxidation of o-xylene with hydrogen peroxide in the presence of vanadium xerogels	26-31
<i>Akimbayeva N.O., Anuarbekova I.N., Asylkhanov Zh.S., Vizer S.A., Yerzhanov K.B., Tusupbayev N.K., Yerzhanov Zh.A.</i> Synthesis and flotation activity of reagent-collectors based on dithiocarbonyl and phosphoryl derivatives of amino alcohols	32-41
<i>Kairaliyeva T., Karbaschi M., Taeibi-Rahni M., Faraji S., Schano K.H., Born M., Aidarova S.B., Miller R.</i> Instabilities of drops detaching from a circular capillary tip.....	42-47

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. Боғенбай 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. Қожамқұлова, 124, оф. 47
8 (727) 233 76 19, 233 78 50