

ISSN 1563-0331  
eISSN 2312-7554  
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

---

№ 1(92)

Алматы  
"Қазақ университеті"  
2019

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

**ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ**

Галеева Алина Кулбаевна  
кандидат химических наук, профессор  
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**

№ 1(92)

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

ИБ №12822

Формат 60x84 1/8. Объем 4,12 п.л. Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Заказ №3367. Тираж 6 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, 2018

ИБ №12822

Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 4,12 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.  
Тапсырыс №3367. Таралымы 6 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, 2018

© КазНУ им. аль-Фараби, 2019



## Концентрирование изотопов урана соосаждением на активированном угле и гидроксиде железа (III) в полевых условиях

<sup>1</sup>Матвеева И.В.\*, <sup>1</sup>Мейрман Ф.С.,  
<sup>1</sup>Нурсапина Н.А., <sup>1</sup>Сатыбалдиев Б.С.,  
<sup>2</sup>Тузова Т.В., <sup>1</sup>Шалабаев Ж.С.,  
<sup>1</sup>Шыныбек Б.А.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Институт водных проблем и гидроэнергетики Национальной академии наук, Бишкек, Кыргызстан  
\*E-mail: [ilona.matveyeva@kaznu.kz](mailto:ilona.matveyeva@kaznu.kz)

Использование метода неравновесного урана в различных отраслях науки привело к необходимости определения его изотопного состава. Содержание изотопов урана в природных водах зачастую чрезвычайно низкое, поэтому необходимо отбирать значительные объемы проб для получения достоверных результатов анализа. В данной работе предлагается концентрировать изотопы урана из вод непосредственно на месте их отбора. Рассмотрены две альтернативные методики осаждения урана в полевых условиях: на активированном угле и гидроксиде железа (III). Десорбированные изотопы урана определяются альфа-спектрометрическим методом с предварительной радиохимической подготовкой в лабораторных условиях, включающей экстракцию трибутилфосфатом и электроосаждение на стальной диск. Установлено, что при концентрировании на активированном угле химический выход составлял от 2 до 32%, а при концентрировании на гидроксиде железа (III) – от 15 до 62%. Для второго случая химический выход является приемлемым для радиохимических работ, и предлагаемый метод концентрирования изотопов урана рекомендуется к использованию в полевых условиях. Аprobация метода осуществлена в рамках проекта PEER454 в 2017 г. в долине реки Зидды, Памиро-Алай, Республика Таджикистан. Работа в полевых условиях показала высокую эффективность метода и ее полную реализуемость даже при отсутствии приемлемых лабораторных условий.

**Ключевые слова:** изотопы урана; концентрирование; соосаждение; активированный уголь; гидроксид железа (III); альфа-спектрометрия; химический выход.

## Уран изотоптарын далалық жағдайда белсендірілген көмір мен темір (III) гидроксидінде қосатұндыру әдісімен концентрлеу

<sup>1</sup>Матвеева И.В.\*, <sup>1</sup>Мейрман Ф.С.,  
<sup>1</sup>Нурсапина Н.А., <sup>1</sup>Сатыбалдиев Б.С.,  
<sup>2</sup>Тузова Т.В., <sup>1</sup>Шалабаев Ж.С.,  
<sup>1</sup>Шыныбек Б.А.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.  
<sup>2</sup>Ұлттық ғылым академиясының Су мәселері және гидроэнергетика институты, Бишкек, Қырғызстан  
\*E-mail: [ilona.matveyeva@kaznu.kz](mailto:ilona.matveyeva@kaznu.kz)

Ғылымның әртүрлі салаларында тепе-теңсіздіктегі уран әдісін қолдану, оның изотоптық құрамын анықтаудың қажеттілігіне алып келді. Көптеген жағдайларда табиғи сулардың құрамында уран изотоптарының мөлшері тым аз болғандықтан сенімді нәтижелерге қол жеткізу үшін көп мөлшерде сынама алуға тура келеді. Бұл жұмыста судың құрамындағы уран изотоптарын сынама алу орнында концентрлеу ұсынылуда. Жұмыста уранды тұндырудың баламалы екі әдісі қарастырылған: белсендірілген көмір мен темір (III) гидроксидінде. Десорбцияланған уран изотоптары зертханалық жағдайда алдын-ала радиохимиялық дайындықпен, яғни трибутилфосфатпен экстракциялап, болат дискіге электроотырғызылып, альфа-спектрометриялық әдіспен анықталды. Уран изотоптарын белсендірілген көмірде концентрлеу кезінде химиялық шығым 2%-дан 32%-ға дейін, ал темір (III) гидроксидінде концентрленгенде 15% бен 62%-дың аралығында болатыны анықталды. Радиохимиялық жұмыстар үшін екінші жағдайдағы химиялық шығым оңтайлы болып табылады және де ұсынылып отырған уран изотоптарын концентрлеу әдісін далалық жағдайда қолдануға ұсыныс беріледі. Әдістің апробациясы 2017 жылы PEER454 ғылыми жобасының шеңберінде Тәжікстан Республикасы, Памир-Алай, Зидда өзенінің аңғарында жүзеге асырылды. Далалық жағдайда істелінген жұмыстар әдістеменің жоғары эффективтілігін көрсетіп қана қоймай, ешқандай зертханалық жағдайлардың көмегінен орындалатынын көрсетті.

**Түйін сөздер:** уран изотоптары; концентрлеу; қосатұндыру; белсендірілген көмір; темір (III) гидроксиді; альфа-спектрометрия; химиялық шығым.

## Concentration of uranium isotopes by *in-situ* coprecipitation on activated coal and iron (III) hydroxide

<sup>1</sup>Matveyeva I.V.\*, <sup>1</sup>Meirman F.S.,  
<sup>1</sup>Nursapina N.A., <sup>1</sup>Satybaldiyev B.S.,  
<sup>2</sup>Tuzova T.V., <sup>1</sup>Shalabayev Zh.S.,  
<sup>1</sup>Shynybek B.A.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Institute of Water Problem and Hydropower of National Academy, Bishkek, Kyrgyzstan  
\*E-mail: [ilona.matveyeva@kaznu.kz](mailto:ilona.matveyeva@kaznu.kz)

The use of the method of nonequilibrium uranium in various branches of science led to the necessity to determine its isotopic composition. The content of uranium isotopes in natural waters is often extremely low, therefore, it is necessary to collect significant volumes of samples in order to obtain reliable results of analysis. In this paper, it is proposed to concentrate uranium isotopes from water *in-situ*. Two alternative methods of uranium coprecipitation in field conditions (on activated carbon and iron (III) hydroxide) are considered. The desorbed uranium isotopes are determined by an alpha-spectrometric method with preliminary radiochemical preparation in laboratory conditions, including extraction with tributyl phosphate and electrodeposition on a steel disc. It was found that when concentrating on activated carbon the chemical yield was from 2 to 32%, and when concentrating on iron (III) hydroxide it is from 15 to 62%. For the second case, the chemical yield is acceptable for radiochemical work, and the proposed method for concentrating of uranium isotopes is recommended for usage in field conditions. Approval of the method was carried out within the framework of the PEER454 project in 2017 in the valley of the river Ziddy, Pamir-Alay, Republic of Tajikistan. Work in the field conditions showed high efficiency of the method and its full feasibility even in the absence of acceptable laboratory conditions.

**Keywords:** uranium isotopes; concentration; coprecipitation; activated carbon; iron (III) hydroxide; alpha-spectrometry; chemical yield.



## Концентрирование изотопов урана соосаждением на активированном угле и гидроксиде железа (III) в полевых условиях

<sup>1</sup>Матвеева И.В.\*, <sup>1</sup>Мейрман Ф.С., <sup>1</sup>Нурсапина Н.А., <sup>1</sup>Сатыбалдиев Б.С.,  
<sup>2</sup>Тузова Т.В., <sup>1</sup>Шалабаев Ж.С., <sup>1</sup>Шыныбек Б.А.

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

<sup>2</sup>Институт водных проблем и гидроэнергетики Национальной академии наук, Бишкек, Кыргызстан

\*E-mail: [ilona.matveyeva@kaznu.kz](mailto:ilona.matveyeva@kaznu.kz)

### 1. Введение

Впервые эффект изотопного разделения природных изотопов урана (урана-238 и урана-234) был обнаружен в 1954 г. В.В. Чердынцевым и П.И. Чаловым [1-2]. С тех пор данный эффект нашел свое применение в различных отраслях науки [3]: для поиска урановых месторождений [4], для оценки техногенных процессов [5-7], для прогноза землетрясений [8], для решения ряда задач гидрологии [9], включая выявление генезиса поверхностных и подземных вод и расчет пропорций их смешения при формировании водных ресурсов горных рек [10].

Применение данного метода возможно только при определении содержания и изотопного состава урана в природных объектах. Изотопы урана могут быть определены альфа-спектрометрическим методом с предварительной радиохимической подготовкой. В связи с низкими содержаниями урана в природных водах требуются достаточно большие объемы проб, необходимые для анализа с достаточной точностью, при этом возникают проблемы транспортировки проб от объекта исследования до аналитической лаборатории. В то же время необходимо учитывать, что при хранении проб в ходе транспортировки могут протекать процессы осаждения радионуклидов на стенках сосуда, т.е. доставка проб должна быть осуществлена в минимальные сроки, что, учитывая размеры территорий нашего региона, не представляется возможным. В связи с вышеизложенным, становятся актуальными работы по концентрированию изотопов урана в полевых условиях, когда важными факторами являются полнота осаждения урана, простота и

время выполнения. Ранее нами были обоснованы методы осаждения урана из природных вод на активированном угле в полевых условиях и на гидроксиде железа (III) – в лабораторных [10-15]. Для осуществления осаждения на активированном угле требовался отбор вод большого объема (десятки литров). Осаждение урана на гидроксиде железа (III) в стандартных методиках рекомендовалось при высоких температурах [16], что неприемлемо для полевых методов. Следует отметить, что при проведении соосаждения на гидроксиде железа (III) в лабораторных условиях (с нагреванием) для проб с ультранизким содержанием изотопов урана (химическое выделение которых значительно сложнее) химический выход варьировался в пределах от 26 до 80% [17]. В рамках настоящей работы проводится сравнение этих двух методов концентрирования урана в полевых условиях без нагревания проб (при соосаждении на гидроксиде железа (III)) и с примерно одинаковыми их объемами.

Исходя из вышеизложенного, целью работы являлось разработка методики по концентрированию изотопов урана в полевых условиях. Апробирование методик было проведено в рамках полевой экспедиции в долину реки Зидды.

### 2. Экспериментальная часть

#### 2.1 Концентрирование изотопов урана на активированном угле

В полевых условиях пробы воды объемом от 3 до 12 л, в зависимости от предполагаемой концентрации урана (чаще 4,5-5,0 л) отбирали в новые или тщательно

дезактивированные полиэтиленовые емкости, отфильтровывали от грубых примесей и взвешенных частиц, подкисляли азотной кислотой до кислой реакции по метилоранжевому (рН=3,1-4,4) и нейтрализовали амиаком до перехода индикатора в желтый цвет. Для контроля химического выхода (полноты сорбции урана) в пробу вводили строго дозированный изотопный трассер – уран-232 (Атланта, Джорджия, США) с содержанием 0,282 Бк/мл. После тщательного перемешивания воды с трассером добавляли 5 г мелкорастертого активированного угля, предварительно обработанного 10% раствором соляной кислоты для перевода в Н-форму. Далее раствор барботировался воздушодувкой в течение 30 мин и отстаивался не менее 6 ч до полного осаждения угля. Затем раствор отбрасывали декантированием, а уголь отделяли от лишней жидкости вакуумным фильтрованием. Полученный уголь с сорбированным ураном сушили на фильтре и упаковывали для дальнейшей транспортировки в лабораторию.

### 2.2 Концентрирование изотопов урана на гидроксиде железа (III)

В рамках данного метода концентрирования пробы воды также отбирали в новые или тщательно дезактивированные полиэтиленовые емкости, отфильтровывали фильтром «белая лента» (ООО «Мелиор XXI», Россия) от грубых примесей и взвешенных частиц, вносили строго дозированный изотопный трассер – уран-232. После этого добавляли раствор 1% хлорного железа (III) («Реактив», Россия, х.ч.) и осаждали раствором аммиака («ХимПЭК», Россия, ч.д.а) при рН=8-9 (рисунок 1).

Осадок отстаивали 2 ч и декантировали прозрачный раствор над осадком. Затем осадок отфильтровывали через фильтр «белая лента». Фильтрат отбрасывали (рисунок 2).

### 2.3 Альфа-спектрометрическое определение урана в лаборатории

Определение сконцентрированных изотопов урана проводилось альфа-спектрометрическим методом с предварительной радиохимической подготовкой [16].



Рисунок 1 – Соосаждение изотопов урана на гидроксиде железа (III) в полевых условиях

Очистка изотопов урана от остальных альфа-излучающих радионуклидов проводилась экстракцией 30% раствором трибутилфосфата (Китай, х.ч.) в толуоле («Экос-1», Россия, ч.д.а.). Изотопы урана реэкстрагировали дистиллированной водой. Полученный раствор выпаривали, обрабатывали 5 мл концентрированной азотной кислотой (Россия, х.ч.), растворяли в 0,5 М азотной кислоте и 1% растворе Трилона Б («Реактив», Россия, х.ч.). В качестве электролита для дальнейшего электрохимического осаждения использовали смесь 25%-ного раствора хлорида аммония («Реактив», Россия, х.ч.) и насыщенного раствора щавелевокислого аммония («Реактив», Россия, х.ч.).

Из полученного раствора проводили электролитическое осаждение на низкофоновый диск (d=25 мм) из нержавеющей стали в течение 45 мин при силе тока в 1А с использованием источника питания постоянного тока (ZHAOXIN, DC Power supply RXN-305D, Китай). Полученный счетный образец измеряли на альфа-спектрометре высокого разрешения Alpha-analyst (Canberra, США), работающем на программном обеспечении Genie-2000.

Расчет химического выхода был проведен на основании расчета площади пика трассера и известного содержания внесенного трассера урана-232 в пробы по формуле:

$$RF(\%) = \frac{N_{232U}}{\tau \cdot 0,3 \cdot A_{232U}} \cdot 100,$$

где:  $RF$  – химический выход в %;  $N_{232U}$  – количество импульсов в пике трассера;  $\tau$  – время измерения, с; 0,3 – эффективность регистрации, связанная с геометрией детектора;  $A_{232U}$  – активность добавленного в пробу трассера, Бк.

### 2.4 Объекты исследования

В качестве водных объектов был выбран бассейн реки Зидды-Варзоб. Выбор объекта обусловлен следующим. Это слабоизученный гидрологически район зоны формирования стока одного из правых притоков реки Аму-Дарья.



Рисунок 2 – Осадок гидроксида железа (III), готовый к транспортировке в лабораторию

Там находится стационар геологических полигонов Филиала МГУ в Таджикистане и Таджикского национального университета, где студенты этих вузов ежегодно проходят полевую практику. Одной из задач проекта USAID PEER454 было проведение тренинга со студентами 1-2 курсов по применению изотопных методов в гидрогеологии. Это и было осуществлено – студенты под руководством авторов статьи осваивали методы правильного водоотбора и полевые методики концентрирования урана из вод [18].

Двойное название бассейна связано с тем, что после впадения крупных притоков в Таджикистане реки меняют свое название. Река Зидды называется Варзоб после впадения в нее правого притока р. Майхура. Северной границей бассейна является водораздельная часть Гиссарского хребта, южной – водораздел гор Санги-Навишта, с запада и востока, соответственно, горы Осман-Тала и перевалы Лойля-Куль и Акба-Куль.

Пологие формы рельефа платформенных отложений в центральной части резко контрастируют с окаймляющими долину скалистыми труднопроходимыми склонами, сложенными палеозойскими толщами. Относительные превышения водоразделов над долиной более 2000 м. Максимальные отметки достигают 4000 м, минимальные – в западной части территории – 900 м. Реки бассейна снегово-ледникового питания с максимальным паводком

во второй половине июня, когда и проводились наши исследования [18]. Описание мест отбора приведено в таблице 1.

### 3. Результаты и обсуждение

В таблицах 2 и 3 приведены результаты определения содержания урана и соотношения его четных изотопов в опробованных водоисточниках. Они показывают, что содержание урана в водах бассейна различно в разных источниках, но не превышает допустимых для питьевых вод концентраций. Лишь воды р. Отжук (проба 4-Z) заметно обогащены ураном по сравнению с водами остальных опробованных источников. Это связано с тем, что река протекает в районе залегания пород с повышенным содержанием урана [18]. По соотношению изотопов урана  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  опробованные водоисточники тоже заметно отличаются: от близких к равновесию до 20-40%-ного избытка  $^{234}\text{U}$ . Это свидетельствует о разном генезисе опробованных вод, что подробно описано в [18]. По результатам альфа-спектрометрического анализа десорбированных изотопов урана были получены результаты, приведенные в таблицах 2 и 3.

На основании полученных данных была построена зависимость химического выхода от метода соосаждения, приведенная на рисунке 2.

**Таблица 1** – Пробы воды бассейна Зидды-Варзоб

Шифр пробы	Место отбора	Дата отбора	Высота, м н.у.м.	Координаты
#1-Z	р. Варзоб ниже р. Харангон	19.06.2017	935	N 38°64'40,1", E 68°75'35,0"
#2-Z	р. Харангон, 2 км выше устья	19.06.2017	956	N 36°77'33,0", E 68°77'35,8"
#3-Z	р. Варзоб перед р. Отжук	19.06.2017	1119	N 38°77'24,3", E 68°81'76,2"
#4-Z	р. Отжук, устье	19.06.2017	1124	N 38°84'95,5", E 68°81'77,0"
#5-Z	р. Тагоб	19.06.2017	1255	N 38°77'70,2", E 68°84'69,8"
#6-Z	р. Варзоб перед р. Тагоб	19.06.2017	1251	N 38°76'50,1", E 68°83'69,0"
#7-Z	р. Варзоб после р. Майхура	19.06.2017	1903	N 39°01'44,6", E 68°78'0,2"
#8-Z	р. Майхура	19.06.2017	1947	N 39°02'71,6", E 68°78'52,2"
#9-Z	р. Зидды перед р. Майхура	19.06.2017	1960	N 39°02'93,4", E 68°79'04,0"
#10-Z	Родник в лагере филиала МГУ	20.06.2017	2001	N 39°04'43,7", E 68°83'48,8"
#11-Z	Родник у соседей филиала МГУ	20.06.2017	2021	N 39°04'56,8", E 68°83'67,5"
#12-Z	Скважина полигона ТНУ	20.06.2017	2008	N 39°04'50,3", E 68°83'76,5"
#13-Z	Ручей ниже выхода угольного месторождения	20.06.2017	2135	N 39°23'20,4", E 68°90'60,3"
#14-Z	Сероводородный родник	20.06.2017	2442	N 39°06'43,7", E 68°83'21,1"
#15-Z	Родник Ходжа-Сангхок	22.06.2017	2950	N 39°39'35,0", E 68°58'53,0"
#16-Z	р. Сиома	22.06.2017	1747	N 38°96'81,3", E 68°76'02,1"
#17-Z	р. Варзоб перед р. Сиома	22.06.2017	1786	N 38°97'04,9", E 68°76'12,7"
#18-Z	р. Варзоб после р. Сиома	22.06.2017	1742	N 38°96'70,3", E 68°76'37,6"
#19-Z	Горячий источник Ходжа-Обигарм	22.06.2017	1831	N 38°89'50,2", E 68°78'85,9"
#20-Z	Ручей Ходжа-Обигарм, устье	22.06.2017	1497	N 38°98'92,27", E 68°81'42,4"



Из данных таблиц 2 и 3, а также рисунка 3 хорошо видно, что химический выход при осаждении на гидроксиде железа (III) значительно выше, чем при осаждении на активированном угле, несмотря на отсутствие этапа коагуляции гидроксида железа (III) кипячением. Для большинства проб, осажденных на активированном угле, химический выход не превышал 10%, что не является

приемлемым в радиохимической практике и данный метод не может быть рекомендован для использования в полевых условиях. Для соосаждения на гидроксиде железа (III) химический выход варьировался от 20 до 67%, что практически достигает значений, полученных в лабораторных условиях с этапом кипячения для аналогичного типа проб с ультранизким содержанием

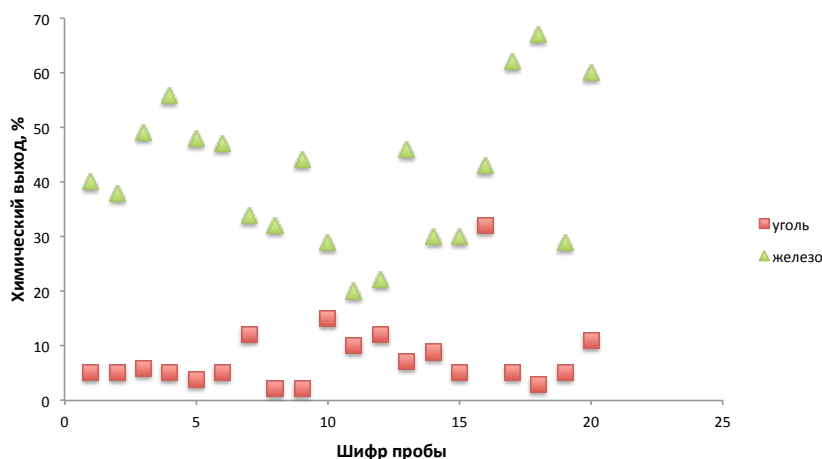


Рисунок 3 – Химические выходы, полученные путем соосаждения на активированном угле и гидроксиде железа (III) в полевых условиях

Таблица 2 – Результаты определения изотопов урана с их соосаждением на активированном угле

Шифр пробы	$^{238}\text{U}$ , Бк/л	$^{234}\text{U}$ , Бк/л	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	U, мкг/л	Химический выход, %
#1-Z	0,029±0,001	0,033±0,001	1,12±0,03	2,4±0,1	5
#2-Z	0,031±0,002	0,036±0,002	1,16±0,05	2,5±0,2	5
#3-Z	0,028±0,001	0,030±0,001	1,06±0,03	2,3±0,1	6
#4-Z	0,162±0,005	0,194±0,005	1,20±0,09	13,1±0,4	5
#5-Z	0,031±0,002	0,034±0,002	1,12±0,03	2,5±0,1	4
#6-Z	0,019±0,001	0,021±0,001	1,07±0,02	1,6±0,1	5
#7-Z	0,019±0,001	0,019±0,001	1,00±0,02	1,5±0,1	12
#8-Z	0,019±0,002	0,018±0,002	0,94±0,04	1,5±0,2	2
#9-Z	0,017±0,001	0,017±0,001	0,99±0,03	1,4±0,1	2
#10-Z	0,0051±0,0004	0,0068±0,0004	1,35±0,08	0,41±0,03	15
#11-Z	0,033±0,001	0,045±0,001	1,39±0,03	2,7±0,1	10
#12-Z	0,024±0,001	0,029±0,001	1,22±0,02	1,9±0,1	12
#13-Z	0,013±0,001	0,015±0,001	1,14±0,02	1,0±0,1	7
#14-Z	0,022±0,001	0,022±0,001	1,02±0,02	1,8±0,1	9
#15-Z	0,040±0,002	0,044±0,002	1,10±0,04	3,2±0,2	5
#16-Z	0,030±0,001	0,033±0,001	1,08±0,02	2,4±0,1	32
#17-Z	0,018±0,001	0,019±0,001	1,05±0,02	1,5±0,1	5
#18-Z	0,017±0,001	0,020±0,001	1,16±0,03	1,4±0,1	3
#19-Z	0,0021±0,0004	0,0019±0,0004	0,91±0,08	0,17±0,03	5
#20-Z	0,021±0,001	0,021±0,001	1,01±0,02	1,7±0,1	11



**Таблица 3** – Результаты определения изотопов урана с их соосаждением на гидроксиде железа (III)

Шифр пробы	<sup>238</sup> U, Бк/л	<sup>234</sup> U, Бк/л	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	U, мкг/л	Химический выход, %
#1-Z	0,032±0,001	0,036±0,001	1,12±0,03	2,6±0,1	40
#2-Z	0,034±0,001	0,043±0,002	1,25±0,03	2,8±0,1	38
#3-Z	0,201±0,007	0,237±0,007	1,18±0,09	16,3±0,6	49
#4-Z	0,027±0,001	0,029±0,001	1,06±0,03	2,2±0,1	56
#5-Z	0,035±0,001	0,038±0,001	1,06±0,03	2,9±0,1	48
#6-Z	0,022±0,001	0,023±0,001	1,02±0,02	1,8±0,1	47
#7-Z	0,019±0,001	0,021±0,001	1,08±0,02	1,6±0,1	34
#8-Z	0,025±0,001	0,025±0,001	1,00±0,02	2,0±0,1	32
#9-Z	0,016±0,001	0,018±0,001	1,07±0,02	1,3±0,1	44
#10-Z	0,0046±0,0005	0,0056±0,0005	1,22±0,09	0,37±0,04	29
#11-Z	0,028±0,001	0,030±0,001	1,05±0,03	2,3±0,1	20
#12-Z	0,023±0,001	0,030±0,001	1,28±0,03	1,9±0,1	22
#13-Z	0,014±0,001	0,016±0,001	1,18±0,02	1,1±0,1	46
#14-Z	0,026±0,002	0,027±0,001	1,04±0,03	2,1±0,1	30
#15-Z	0,045±0,002	0,047±0,002	1,04±0,04	3,6±0,2	30
#16-Z	0,025±0,001	0,027±0,001	1,09±0,02	2,0±0,1	43
#17-Z	0,019±0,001	0,021±0,001	1,10±0,02	1,6±0,1	62
#18-Z	0,022±0,001	0,024±0,001	1,06±0,02	1,8±0,1	67
#19-Z	0,0012±0,0002	0,0013±0,0002	1,04±0,04	0,10±0,02	29
#20-Z	0,018±0,001	0,020±0,001	1,07±0,02	1,5±0,1	60

изотопов урана [17]. При этом следует отметить, что временные затраты и количество необходимых реагентов в случае с соосаждением на гидроксиде железа (III) меньше, чем таковые при соосаждении на активированном угле. Сокращение временных затрат при использовании гидроксида железа (III) обусловлено отсутствием необходимости барботирования (30 мин), а также отстаивание сокращается с 6 ч до 2 ч, что в целом сокращает методику на 4,5 ч, что в полевых условиях является значительным преимуществом.

#### 4. Заключение

В ходе работы рассмотрены две альтернативные методики осаждения изотопов урана из вод в полевых условиях. Установлено, что при соосаждении изотопов урана на гидроксиде железа (III) химический выход может достигать 62%, в то время как при соосаждении на активированном угле максимальный выход был

получен 32%, а для большинства проб не превышал 10%. Предлагаемая методика способствует значительному сокращению расходов и трудовых ресурсов, необходимых для транспортировки проб в лабораторию, что является чрезвычайно актуальным для горных рек Центральной Азии.

#### Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность д.г.-м.н., проф. М.С. Саидову, к.г.-м.н. Ф.С. Салихову, к.г.-м.н. Ф.С. Давлатову, к.г.-м.н. Д.Э. Назировой и к.г.-м.н. Н.Ш. Сарабекову за помощь в организации экспедиционных работ на геологических полигонах Филиала МГУ в Таджикистане и Таджикского национального университета, а также студентам этих вузов, помогавшим в отборе проб воды из труднодоступных мест зон формирования стока бассейна р. Зидды и обучавшимся методам осаждения урана из вод в полевых условиях.

#### Литература

- 1 Чердынцев В.В. Об изотопном составе радиоэлементов в природных объектах в связи с вопросами геохронологии // Труды III сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – С.5-10.

- 2 Чердынцев В.В., Чалов П.И. Явление естественного разделения урана-234 и урана-238. – М.: ЦНИИПИ, 1977. – 241 с.
- 3 Уралбеков Б.М. Изотопное фракционирование радионуклидов уранового ряда в местах с техногенно-усиленной радиоактивностью (на примере месторождения Курдай). Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук. – Алматы, 2009. – С.100.
- 4 Сыромятников Н.Г. Миграция изотопов урана, радия и тория и интерпретация радиоактивных аномалий. – Алма-Ата: АН КазССР, 1961. – 79 с.
- 5 Чалов П.И. Использование неравновесного урана для индикации природных и техногенных объектов // Радиозоологические и смежные проблемы уранового производства. – 2000. – №1. – С.36-47.
- 6 Баранов В.И. Проблемы радиогеохимии и космохимии. – М: Наука, 1992. – 319 с.
- 7 Ivanovich M., Latham A.G., Longworth G. and Gascoyne M. Application to radioactive waste disposal studies. Uranium-series disequilibrium, application to earth, marine and environmental sciences. – Oxford: Clarendon Press, 1992. – P.583-600.
- 8 Рассказов С.В., Чебыкин Е.П., Ильясова А.М., Воднева Е.Н., Чувашова И.С., Борняков С.А., Семинский А.К., Снопков С.В., Чечельницкий В.В., Гилева Н.А. Разарботка Култукского сейсмопрогностического полигона: вариации ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) и ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) в подземных водах из активных разломов западного побережья Байкала // Геодинамика и тектонофизика. – 2015. – Т.6, №4. – С.519-554.
- 9 Kraemer T., Genereux D. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. – Amsterdam: Elsevier, 1998. – P.679-722.
- 10 Буркитбаев М.М., Уралбеков Б.М., Тузова Т.В. Неравновесный уран как естественный индикатор процессов в водно-экологических системах Центральной Азии. – Алматы: Қазақ университеті, 2017. – 160 с.
- 11 Матвеева И.В., Тузова Т.В. Методические особенности подготовки водных проб горных рек с ультранизкими концентрациями урана к альфа-спектрометрическим измерениям // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2017. – №1/2. – P.151-158.
- 12 Тузова Т.В. Оценка распределения стока трансграничных горных рек уран – изотопным методом // Труды III Всероссийской научной конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы Центральной Азии». – Барнаул, 2017. – С.160.
- 13 Tuzova T.M., Matveyeva I.V., Uralbekov B.M. Uranium isotopes in waters as radio ecological indicator of genesis of waters and relative distribution of water resources of mountain rivers in Central Asia // Abstracts of 4<sup>th</sup> International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity. – Berlin, 2017. – P. 237-238.
- 14 Matveyeva I. Tuzova T., Nursapina N., Meirman F., Uralbekov B. In-situ pre-concentrating of uranium isotopes on coal for alpha-spectrometric measurements (with approbation on water samples of mountain rivers) // Abstracts of 4<sup>th</sup> International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity. – Berlin, 2017. – P. 276-277.
- 15 Чалов П.И. Датирование по неравновесному урану. – Фрунзе: Илим, 1968. – 111 с.
- 16 Инструкция НСАМ № 381–ЯФ. Методика выполнения измерений объёмной активности изотопов урана ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) в природных водах с минерализацией до 5 г/дм<sup>3</sup> альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. – М.: АСИЦ ФГУП ВИМС, 2003.
- 17 Тузова Т.В., Загинаев В.В., Шатравин В.И., Матвеева И.В., Саидов С.М. Уран в водах зон формирования стока трансграничных рек Тянь-Шаня и Памира // Международная научно-практическая конференция «Вода для устойчивого развития Центральной Азии». – Душанбе, 2018. – С.141.
- 18 Тузова Т.В., Саидов Ф.С., Салихов Ф.С. Изучение формирования стока реки Варзоб уран – изотопным методом // Наука и инновация: геологические и технические науки. – 2018. – №3. – С.160-170.

## References

- 1 CherdynceV VV (1954) Isotopic composition of radioelements in natural objects in the case of questions in geochronology [Ob izotopnom sostave radioelementov v prirodnykh ob'ektakh v svyazi s voprosami geohronologii]. Editorial USSR, Moscow, USSR. (In Russian)
- 2 CherdynceV VV, Chalov PI (1977) The phenomenon of natural separation of uranium-234 and uranium-238 [Yavlenie estestvennogo razdeleniya urana-234 i urana-238]. CNIIP, Moscow, USSR. (In Russian)
- 3 Uralbekov BM (2009) Isotope fractionation of uranium radionuclides in places with technogenically intensified radioactivity (for instant, the Kurдай deposit) [Izotopnoe frakcionirovanie radionuklidov uranovogo ryada v mestah s tehnogenno – usilennoi radioaktivnost'yu]. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Almaty, Kazakhstan. P.100. (In Russian)
- 4 Syromyatnikov NG (1961) Migration of isotopes of uranium, radium, thorium and the interpretation of radioactive anomalies [Migraciya izotopov urana, radiya, toriya i interpretaciya radioaktivnykh anomaliy]. Academy of Sciences of Kazakh SSR, Alma-Ata, USSR. (In Russian)
- 5 Chalov PI (2000) Radioecological and related problems of uranium production [Radioekologicheskie i smezhnye problemy uranovogo proizvodstva] 1:36-47. (In Russian)

- 6 Baranov VI (1992) Problems of radiogeochemistry and cosmochemistry [Problemy radiogeohimii i kosmohimii]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN 5-02-003157-7
- 7 Ivanovich M, Latham A, Longworth G, Gascoyne M (1992) Application to radioactive waste disposal studies. Uranium-series disequilibrium, application to earth, marine and environmental sciences. Clarendon Press, Oxford, United Kingdom. P.583-600. ISBN 0 19 854278 X
- 8 Rasskazov SV, Chebykin EP, Ilyasova AM, Vodneva EN, Chuvashova IS, Bornyakov SA, Seminsky AK, Snopkov SV, Chechel'nitsky VV, Gileva NA (2015) Geodynamics & Tectonophysics 6:519-553. (In Russian). <https://doi.org/10.5800/GT-2015-6-4-0192>
- 9 Kraemer T, Genereux D (1998) Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, Amsterdam, Netherlands. P.679-722. ISBN 9780444501554
- 10 Burkitbayev MM, Uralbekov BM, Tuzova TV (2017) Non-equilibrium uranium as a natural indicator of processes in the water-ecological systems of Central Asia [Neravnovesnyi uran kak estestvennyi indikator processov v vodno-ecologicheskikh sistemah Central'noy Azii]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN 978-601-04-2923-9
- 11 Matveyeva IV, Tuzova TV (2017) Bulletin of the Tajik National University. Series of natural sciences [Vestnik Tadjikskogo natsional'nogo universiteta. Seriya yestestvennykh nauk] 1/2:151-158. (In Russian)
- 12 Tuzova TV (2017) Estimation of the flow distribution of transboundary mountain rivers by uranium-isotope method [Ocenka raspredeleniya stoka transgranichnykh gornyykh rek uran – izotopnym metodom]. Proceedings of the III All-Russian Scientific Conference with international participation "Water and environmental problems of Siberia and Central Asia" [Vodnyye i ekologicheskiye problemy Tsentral'noy Azii], Barnaul, Russia. P.160. (In Russian)
- 13 Tuzova TV, Matveyeva IV, Uralbekov BM (2017) Uranium isotopes in waters as radio ecological indicator of genesis of waters and relative distribution of water resources of mountain rivers in Central Asia. Abstracts of 4<sup>th</sup> International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity, Berlin, Germany. P.237-238.
- 14 Matveyeva IV, Tuzova TV, Nursapina NA, Meiirman FS, Uralbekov BM (2017) In-situ pre-concentrating of uranium isotopes on coal for alpha-spectrometric measurements (with approbation on water samples of mountain rivers). Abstracts of 4<sup>th</sup> International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity, Berlin, Germany. P.276-277.
- 15 Chalov PI (1968) Non-equilibrium uranium dating [Datirovanie po neravnovesnomu uranu]. Science, Frunze, Kyrgyzstan. (In Russian)
- 16 (2003) Instruction of the Scientific Council on analytical methods No.381-ЯФ. Method of performing measurements of the volumetric activity of uranium isotopes (234, 238) in natural waters with mineralization up to 5 g/dm<sup>3</sup> by alpha- spectrometric method with radiochemical preparation [Metodika vypolneniya izmereniy ob'emnoi aktivnosti izotopov urana (234, 238) v prirodnykh vodakh s mineralizatsiey do 5 g/dm<sup>3</sup> alpha- spektrometricheskim metodom s radiohimicheskoi podgotovkoi]. Moscow, Russia. (In Russian)
- 17 Tuzova TV, Zaginaev VV, Shatravin VI, Matveyeva IV, Saidov SM (2018) Uranium in the waters of the formation zones of the transboundary rivers of Tien-Shan and Pamir [Uran v vodakh zon formirovaniya stoka transgranichnykh rek Tyan'-Shanya i Pamira]. International Scientific and Practical Conference "Water for Sustainable Development of The Central Asia" [Voda dlya ustoychivogo razvitiya Tsentral'noy Azii], Dushanbe, Tajikistan. P.141. (In Russian)
- 18 Tuzova TV, Saidov FS, Salihov FS (2018) Science and Innovation. Geological and Technical Sciences [Nauka i innovatsiya. Geologicheskie i tekhnicheskije nauki] 3:160-170. (In Russian)

## Окислительная переработка пропана в важные нефтехимические продукты на нанесенных ванадиевых катализаторах

<sup>1,2</sup>Кауменова Г.Н., <sup>1,3</sup>Сарсенова Р.О.,  
<sup>2</sup>Кажденбек Б., <sup>1</sup>Абдухалыков Д.Б.,  
<sup>1,2</sup>Жексенбаева З.Т., <sup>1,2</sup>Тунгатарова С.А.,  
<sup>1,2</sup>Байжуманова Т.С.\*

<sup>1</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
<sup>3</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан  
\*E-mail: [baizhuma@mail.ru](mailto:baizhuma@mail.ru)

## Енгiзiлген ванадий катализаторларында пропанды тотықтырып маңызды мұнайхимиялық өнімдерге қайта өңдеу

<sup>1,2</sup>Кауменова Г.Н., <sup>1,3</sup>Сарсенова Р.О.,  
<sup>2</sup>Кажденбек Б., <sup>1</sup>Абдухалыков Д.Б.,  
<sup>1,2</sup>Жексенбаева З.Т., <sup>1,2</sup>Тунгатарова С.А.,  
<sup>1,2</sup>Байжуманова Т.С.\*

<sup>1</sup>Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан  
<sup>3</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан  
\*E-mail: [baizhuma@mail.ru](mailto:baizhuma@mail.ru)

## Oxidative processing of propane into important petrochemical products on deposited vanadium catalysts

<sup>1,2</sup>Kaumenova G.N., <sup>1,3</sup>Sarsenova R.O.,  
<sup>2</sup>Kazhdenbek B., <sup>2</sup>Abdyhalykov D.B.,  
<sup>1,2</sup>Zheksenbaeva Z.T., <sup>1,2</sup>Tungatarova S.A.,  
<sup>1,2</sup>Baizhumanova T.S.\*

<sup>1</sup>D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>3</sup>Abay Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: [baizhuma@mail.ru](mailto:baizhuma@mail.ru)

В работе представлены данные активности разработанного нанесенного катализатора на основе ванадия, способного вести процесс окислительного превращения пропана в этилен и водород, используя в качестве окислителя  $\text{CO}_2$ . При исследовании активности разработанного ванадиевого катализатора в окислительном превращении пропана установлено, что максимальный выход этилена составил 24,5% при следующих условиях:  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2=2:1$ ,  $T=700^\circ\text{C}$  и  $W=1000\text{ ч}^{-1}$ . А также при этих условиях с повышением температуры до  $800^\circ\text{C}$  наблюдалось образование 27,5% водорода. С помощью методов БЭТ и РФА было установлено, что разработанный катализатор 5%  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает увеличенной удельной поверхностью и связью носителя с активной фазой, которые, как предполагается, способствуют эффективной работе данного катализатора в окислительном превращении пропана в этилен и водород.

**Ключевые слова:** каталитическое окисление; этилен; водород; активность катализатора; ванадиевый катализатор.

Жұмыста тотықтырғыш ретінде  $\text{CO}_2$  қолдана отырып, пропанның этиленге және сутекке тотыға айналу үрдісінің жүргізілуіне қабілетті дайындалған белсенді ванадий негізіндегі енгізілген катализаторлардың мәліметтері ұсынылды. Зерттеу нәтижесінде дайындалған ванадий катализаторларының пропанның тотыға айналуы үрдісінде келесі шарттарда:  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2=2:1$ ,  $T=700^\circ\text{C}$  және  $W=1000\text{ сағ}^{-1}$ -та этиленнің жоғары шығымы 24,5% құрайтыны анықталды. Сонымен қатар, осы жағдайда температураны  $800^\circ\text{C}$  дейін көтергенде 27,5% сутектің түзілгені байқалды. Жасалынған 5%  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторларының пропанды этиленге және сутекке тотықтыра айналдыру үрдісінің жүргізілуіне қабілетті жасалынған катализаторлардың үрдіске тиімділігі БЭТ және РФТ әдістерінің көмегімен нақты сипаттамалары зерттелді, дәлірек айтқанда беттік ауданының өсуі және тасымалдағыш пен белсенді фаза арасындағы байланысы анықталды.

**Түйін сөздер:** катализдік тотықтыру; этилен; сутек; катализатордың активтілігі; ванадий катализаторы.

The paper presents the data on activity of the deposited catalyst based on vanadium. The developed catalyst allows conducting the process of oxidative conversion of propane into ethylene and hydrogen using  $\text{CO}_2$  as an oxidant. The study of the activity of the developed vanadium catalyst at the oxidative conversion of propane showed that the maximum ethylene yield was 24.5% at:  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2=2:1$ ,  $T=700^\circ\text{C}$  and  $W=1000\text{ h}^{-1}$ . The increase of temperature to  $800^\circ\text{C}$  resulted in the formation of 27.5% hydrogen. By methods of BET and XRD the developed catalyst 5%  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  is differed by increase of specific surface area and bonding of the carrier with active phase, contributing to increase of efficiency of the developed catalyst in the oxidative conversion of propane to ethylene and hydrogen.

**Keywords:** catalytic oxidation; ethylene; hydrogen; activity of catalyst; vanadium catalyst.



## Окислительная переработка пропана в важные нефтехимические продукты на нанесенных ванадиевых катализаторах

<sup>1,2</sup>Кауменова Г.Н., <sup>1,3</sup>Сарсенова Р.О., <sup>2</sup>Кажденбек Б., <sup>1</sup>Абдухалыков Д.Б.,  
<sup>1,2</sup>Жексенбаева З.Т., <sup>1,2</sup>Тунгатарова С.А., <sup>1,2</sup>Байжуманова Т.С.\*

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

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

\*E-mail: [baizhuma@mail.ru](mailto:baizhuma@mail.ru)

### 1. Введение

Природный и нефтяные газы – это важнейшие альтернативные источники сырья, способные в перспективе конкурировать с нефтью. Особую актуальность проблема рационального использования  $C_1$ - $C_4$  алканов, входящих в их состав, приобретает в странах, богатых этим видом сырья. В Республике Казахстан, несмотря на огромные запасы углеводородного сырья, оно в основном расходуется в виде бытового, промышленного и моторного топлива, остатки сжигаются в составе выбросных газов, либо снова загоняются в нефтеносные пласты. В связи с этим, одной из актуальных экологических проблем в Казахстане является переработка алканов (основные компоненты природного газа и нефти) с целью получения промышленно важных химических продуктов.

Известно, что ванадиевые соединения [1-4] широко используются для гомогенного и гетерогенного катализа, особенно при селективном окислении легких алканов, являющихся одними из наиболее эффективных катализаторов.

Так, авторы работы [1] исследовали активность нанесенных ванадиевых катализаторов в реакции окисления пропана. Определено, что выход пропилена составил 10% с конверсией пропана 30%.

В работе [2] были исследованы  $V_2O_5/SiO_2$  катализаторы, промотированные фторидным анионом и полученные при последовательном добавлении различных количеств F-. На производительность и структуру катализаторов большое влияние оказали последовательность пропитки фторидом

и методика получения катализаторов. Окислительное дегидрирование пропана проводили в реакторе с неподвижным слоем с непрерывным потоком при атмосферном давлении, интервале температур 400-600°C и соотношении подаваемых газов: 10%  $C_3H_8$ :5%  $O_2$ :85% Ar. Общий расход реакционной газовой смеси составлял 50 мл/мин, масса катализатора – 200 мг, объемная скорость – 9000 ч<sup>-1</sup>. На VOC-F катализаторе при 540°C селективность пропена составила 64,16% при конверсии пропана 14,76%. По сравнению с V-Si-O катализатором наблюдалось повышение селективности пропена на 9,89%, было обнаружено небольшое увеличение конверсии  $C_3H_8$ .

В работе [5] были исследованы Cr/SiO<sub>2</sub> катализаторы (Cr в диапазоне 0,25-2,0 вес.%), полученные прямым гидротермальным синтезом с высокой удельной поверхностью (600-1000 м<sup>2</sup>/г). Реакцию окислительного дегидрирования пропана проводили в присутствии CO<sub>2</sub> или CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. Выход пропена достигает 40%. Соотношение газов:  $C_3H_8:CO_2:N_2=15:30:55$  (испытание проводилось в течение 20 мин при 600°C и W=200 ч<sup>-1</sup>).

В работе [6] изучена активность серии катализаторов CrO<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, полученных золь-гель-методом и последующей пропиткой по влагоемкости с изменением молярного отношения Zr/Al в дегидрировании пропана в пропилен. Исследовано влияние добавления циркония на физико-химические свойства и каталитическую активность. Получение пропилена путем дегидрирования пропана проводили в кварцевом реакторе с непрерывным потоком с неподвижным слоем катализатора при T=630°C и атмосферном давлении. Определено, что при



дегидрировании пропана в пропилен среди разработанных катализаторов самым эффективным оказался Cr/AZ-0,10, на котором выход  $C_3H_6$  составил 36,8%.

Серия Y-Al катализаторов была синтезирована путем совместного осаждения с использованием водных растворов нитратов металлов и водного аммиака [7]. Реакцию дегидрирования пропана проводили на неподвижном слое катализатора в кварцевом реакторе. Наиболее активным катализатором с конверсией пропана 50% и селективностью пропилена 97% оказался PtSnIn/0,6 Y-Al катализатор.

Повышение уровня  $CO_2$  в атмосфере оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду. Химическое использование  $CO_2$ , являющееся одним из основных парниковых газов, является важным шагом на пути к зеленой химии. Основная проблема, связанная с использованием  $CO_2$  – термодинамическая устойчивость этой молекулы. Одна из технологий, которая набирает силу и значимость в научном мире – использование  $CO_2$  в качестве окислителя для каталитического окислительного превращения в условиях высоких температур [8,9].

В работе представлены данные активности разработанного нанесенного катализатора на основе ванадия, способного вести процесс окислительного превращения пропана в этилен и водород, используя в качестве окислителя  $CO_2$ .

## 2. Эксперимент

Катализаторы готовились методом капиллярной пропитки соли метаванадата аммония, нанесенной на синтетический оксид алюминия, с последующей сушкой при  $T=473\text{ K}$  в течение 2 ч и последующей прокалкой образцов при  $T=773\text{ K}$  также 2 ч в атмосфере воздуха.

Анализ исходной смеси и продуктов реакции проводили с использованием хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» с программным обеспечением «Хромос» (ХРОМОС Инжиниринг, Россия). Хроматограф оснащен насадочной и капиллярной колонками. Насадочная колонка (заполненная оксидом алюминия) используется для анализа  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3-C_4$  углеводородов, CO и  $CO_2$ . Капиллярная колонка (заполненная «CP-Sil 5 CB», содержащая 100% диметил-полисилоксановую фазу) используется для анализа жидких органических веществ, таких как, спирты, кислоты, альдегиды, кетоны и ароматические углеводороды. Температура детектора по теплопроводности 473 K, температура испарителя 553 K, температура колонки 313 K. Скорость газа-носителя  $Ar=10\text{ мл/мин}$ .

Расчет хроматографических пиков осуществлялся по калибровочным кривым, построенным для соответствующих продуктов по чистым веществам (с помощью микрошприца в хроматограф вводились точно отмеренные количества чистого компонента или смеси веществ с известными концентрациями). На основании измеренных площадей пиков, соответствующих количеству вводимого

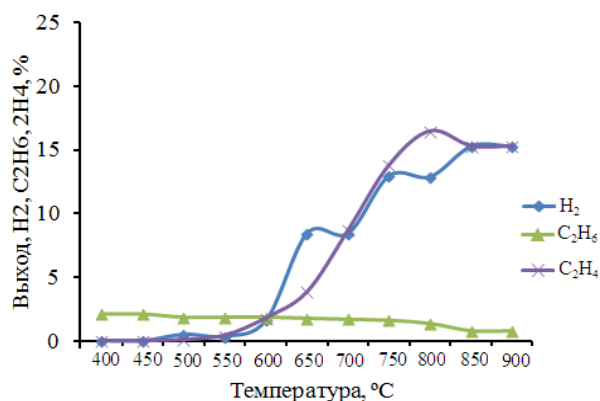
вещества, строился калибровочный график  $V=f(S)$ , где  $V$  – объем пробы в мл,  $S$  – площадь пика, выраженная в  $см^2$ . Концентрации полученных продуктов определяли на основе полученных калибровочных графиков.

Удельную площадь поверхности и измерение распределения пор разработанных катализаторов исследовали методом БЭТ (Бронауэра-Эммета-Теллера) на анализаторе GAPP V-Sorb 2800 (Китай). В качестве газа носителя использовался азот с гелием.

Рентгеновский дифракционный анализ выполняли на спектрометре Siemens Spellman DF3 с излучением Cu- $K_\alpha$ . Диапазон углов  $2\theta=5^\circ-100^\circ$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Активность разработанного 5% V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в реакции окислительного превращения пропана изучена при  $W=5000\text{ ч}^{-1}$ , 50%  $C_3H_8 + 50\% CO_2$  и температурном интервале 400-900°C. Как видно из данных рисунка 1, реакция окислительного превращения пропана при использовании в качестве окислителя диоксида углерода способствует образованию водорода и этилена.



Условия реакции:  $W=5000\text{ ч}^{-1}$ , 50%  $C_3H_8 + 50\% CO_2$ ,  $T=400-900^\circ\text{C}$ .

**Рисунок 1** – Исследование активности 5% V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в реакции окислительного превращения пропана

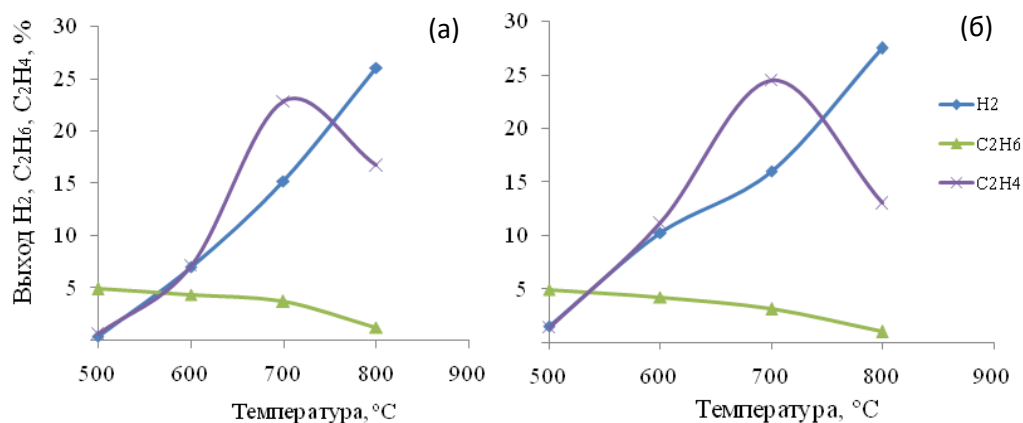
При 400°C начинается образование небольших количеств  $C_2H_6$  – 2,5%. Затем при постепенном повышении температуры реакции количество этана уменьшается предположительно из-за того, что продукт реакции каталитического окисления пропана – этан в ходе реакции успевает окислиться до этилена, так как видно, что при температуре 500°C начинает образовываться этилен в небольшом количестве – 0,1%, затем количество его повышается с ростом температуры до 19,3% при температуре 800°C. Далее выход этилена понижается до

17,9%. Одновременно с продуктами реакции дегидрирования в реакции наблюдается образование  $H_2$ . Выход водорода повышается с ростом температуры и стабилизируется при  $850^\circ C$ .

На рисунках 2 (а,б), 3 (а,б) и 4 (а,б) приведены данные активности 5%  $V/Al_2O_3$  катализатора в реакции окислительного превращения пропана при варьировании условий реакции:  $T=500-900^\circ C$ ,  $W=1000-2500\text{ ч}^{-1}$  и  $C_3H_8:CO_2=1:1, 2:1$  и  $5:1$ . Как видно из данных рисунков 2-4, в случае сравнения результатов при объемной скорости  $1000\text{ ч}^{-1}$  с изменением соотношения  $C_3H_8:CO_2$ , оптимальным для получения этилена является соотношение  $C_3H_8:CO_2=2:1$  и  $T=700^\circ C$ , где наблюдается образование 24,5% этилена. При остальных двух соотношениях  $C_3H_8:CO_2=5:1$  и  $1:1$  выход этилена составил 22,9 и 21,0%, соответственно.

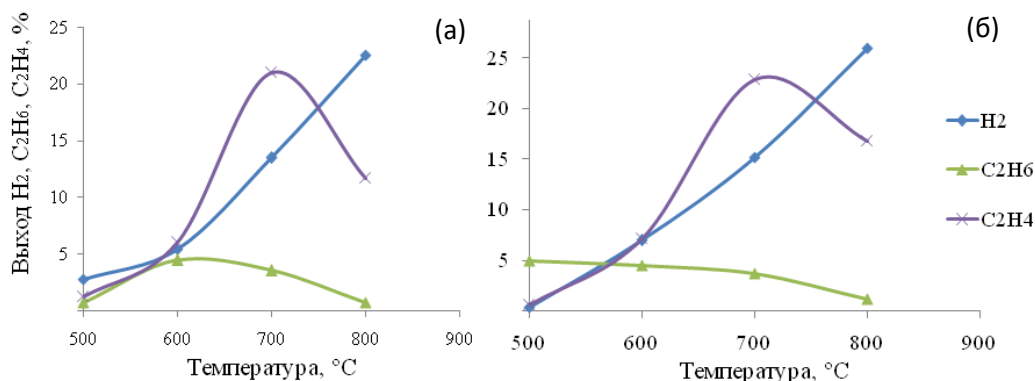
Образование водорода при всех варьированиях повышалось с увеличением температуры, и определено, что при соотношении  $C_3H_8:CO_2=2:1$  и  $T=800^\circ C$  наблюдалось образование 27,5%  $H_2$ .

Таким образом, установлено, что с увеличением температуры реакции при всех варьированиях повышается выход водорода. Что касается образования этилена, то здесь наблюдается, что почти при всех варьированиях сохраняется закономерность перехода через максимум при  $700^\circ C$ . Определено, что на разработанном 5%  $V/Al_2O_3$  катализаторе максимальный выход этилена составил 24,5% при следующих условиях: 66,5%  $C_3H_8$  + 33,5%  $CO_2$ ,  $C_3H_8:CO_2=2:1$ ,  $W=1000\text{ ч}^{-1}$  и  $T=700^\circ C$ . При этих же условиях с повышением температуры до  $800^\circ C$  наблюдается наибольший выход  $H_2$ , равный 27,5%.



Условия реакции: а)  $W=1000\text{ ч}^{-1}$ , 84,0%  $C_3H_8$  + 16,0%  $CO_2$ ,  $C_3H_8:CO_2=5:1$ ; б)  $W=1000\text{ ч}^{-1}$ , 66,5%  $C_3H_8$  + 33,5%  $CO_2$ ,  $C_3H_8:CO_2=2:1$ .

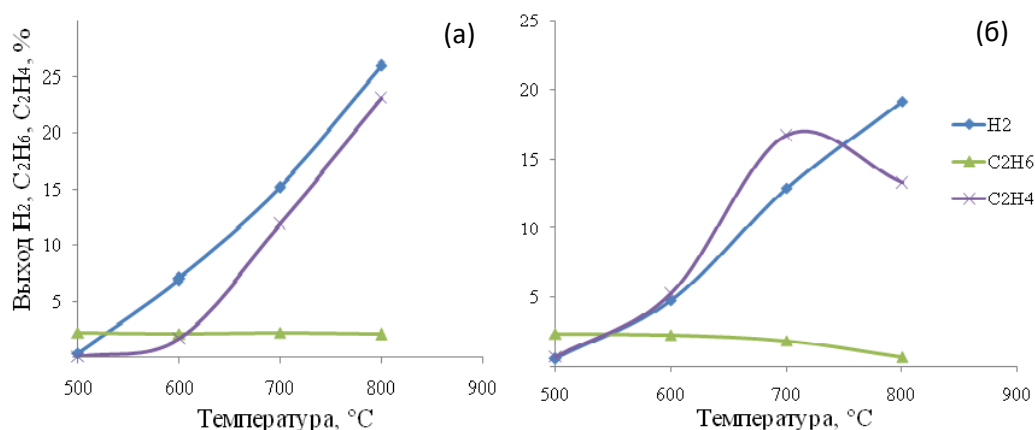
**Рисунок 2** – Исследование активности 5%  $V/Al_2O_3$  катализатора в реакции окислительного превращения пропана при варьировании температуры и соотношения реакционных газов



Условия реакции: а)  $W=1000\text{ ч}^{-1}$ , 50,0%  $C_3H_8$  + 50,0%  $CO_2$ ,  $C_3H_8:CO_2=1:1$ ; б)  $W=2500\text{ ч}^{-1}$ , 84,0%  $C_3H_8$  + 16,0%  $CO_2$ ,  $C_3H_8:CO_2=5:1$ .

**Рисунок 3** – Исследование активности 5%  $V/Al_2O_3$  катализатора в реакции окислительного превращения пропана при варьировании температуры, объемной скорости и соотношения реакционных газов





Условия реакции: а)  $W=2500 \text{ ч}^{-1}$ , 66,5%  $\text{C}_3\text{H}_8$  + 33,5%  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2=2:1$ ; б)  $W=2500 \text{ ч}^{-1}$ , 50,0%  $\text{C}_3\text{H}_8$  + 50,0%  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2=1:1$ .

**Рисунок 4** – Исследование активности 5%  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в реакции окислительного превращения пропана при варьировании температуры и соотношения реакционных газов

Разработанные ванадиевые катализаторы были синтезированы и исследованы в ходе зарубежной стажировки докторанта 3-го года обучения КазНУ им. аль-Фараби Кауменовой Г.Н. методами БЭТ и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в лаборатории «Advanced Ceramics and Composites Laboratory» Institute of Nanoscience and Nanotechnology NCSR “Demokritos” (Athens, Greece).

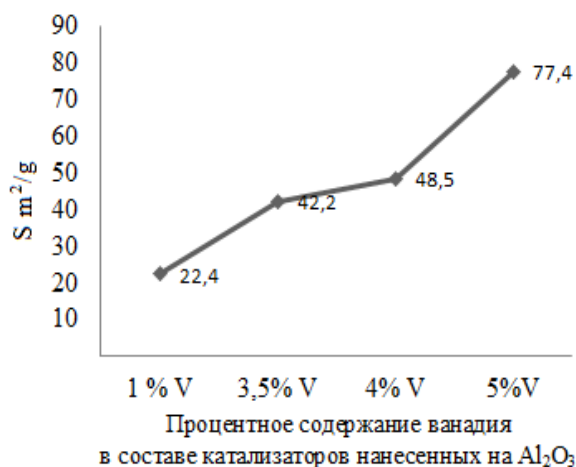
Из проведенных исследований по определению площади поверхности разработанных катализаторов установлено, что с увеличением процентного содержания ванадия на носителе симбатно повышается площадь на поверхности каталитической системы (рисунок 5).

Известно, что чем больше удельная площадь поверхности катализатора, тем большее число активных

центров имеются на поверхности, тем большей активностью обладает катализатор. Предполагается, что данная зависимость связана с активностью 5%  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в окислительном превращении пропана в этилен и водород при найденных оптимальных условиях реакции.

Перед проведением рентгенофазового анализа образцов был проведен анализ литературных источников и определены механизмы термического разложения метаванадата аммония и возможные образующиеся фазы [10,11].

При рентгенофазовом анализе 5%  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора (рисунок 6) были обнаружены следующие фазы:  $\text{AlVO}_4$  (JSPDS, 11-0130),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JSPDS, 42-1468) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (JSPDS, 41-1426). Следует отметить, что только на однокомпонентном



**Рисунок 5** – Изменение удельной поверхности от процентного содержания ванадия в составе катализаторов нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$

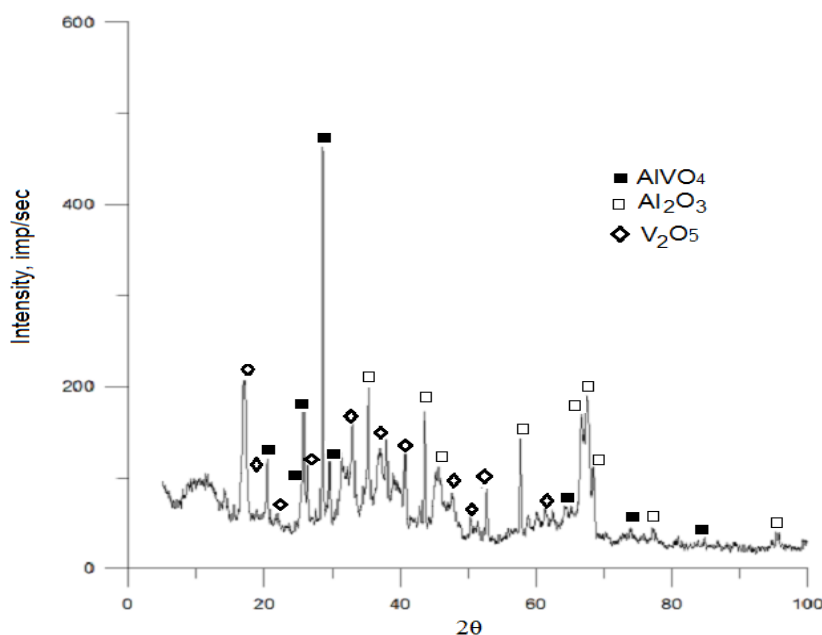


Рисунок 6 – Рентгенофазовый анализ 5% V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора

ванадиевом катализаторе была обнаружена фаза AlVO<sub>4</sub> (JSPDS, 11-0130). Предполагается, что данная обнаруженная фаза связи алюминия с ванадием способствует образованию этилена и водорода при окислительном превращении пропана.

#### 4. Заключение

Таким образом, в представленной работе показано, что на разработанном 5% V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе с помощью методов Бронауэра-Эммета-Теллера и рентгенофлуоресцентного анализа были обнаружены определенные характеристики, а именно, увеличение удельной

поверхности и связь носителя с активной фазой. Установлено, что процесс окислительного превращения пропана на разработанном 5% V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе проходит с образованием 24,5% этилена и 27,5% водорода при найденных экспериментальным методом оптимальных условиях: 66,5% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 33,5% CO<sub>2</sub>, T=700-800°C, W=1000 ч<sup>-1</sup> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:CO<sub>2</sub>=2:1.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грантовый проект AP 05133881).

#### Литература

- 1 Ferreira Neto V.J.M., Belan Costa T. de S., Magalhães A.L.L., Gaspar A.B., Pries de Oliveira P.G., Mendes F.M.T. Propane oxidation by vanadium supported on activated carbon from sugarcane straw // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 458, Part B. – P.317-325.
- 2 Zhang Q., Wang Y., Ohishi Y., Shishido T., Takehira K. Vanadium-containing MCM-41 for partial oxidation of lower alkanes // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol.202, Is.2. – P.308-318.
- 3 Chu W., Luo J., Paul S., Liu Y., Khodakov A., Bordes E. Synthesis and performance of vanadium-based catalysts for the selective oxidation of light alkanes // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol.298. – P.145-157.
- 4 Liu G., Zhao Z.J., Wu T.F., Zeng L., Gong J.L. Nature of the active sites of VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for propane dehydrogenation // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol.6, Is.8. – P.5207-5214.
- 5 Botavina M.A., Agafonov Y.A., Gaidai N.A., Groppo E., Corberán V., Lapidus A.L., Martra G. Towards efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub>: Cr/SiO<sub>2</sub> systems prepared by direct hydrothermal synthesis // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol.6. – P.840-850.
- 6 Kim T.H., Kang K.H., Baek M., Song J.H., Hongb U.G., Park D.S., Choi W.C., Park Y., Song I.K. Dehydrogenation of propane to propylene with lattice oxygen over CrO<sub>v</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts // *Molecular Catalysis*. – 2017. – Vol.433. – P.433:1-7.
- 7 Long L.L., Lang W.Z., Yan X., Xia K., Guo Y.J. Yttrium-modified alumina as support for trimetallic PtSnIn catalysts with improved

- catalytic performance in propane dehydrogenation // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol.146. – P.48-55.
- 8 Kawi S., Kathiraser Y. CO<sub>2</sub> as an oxidant for high-temperature reactions // *Frontiers in Energy Research*. – 2015. – Vol.3. – P.1-17.
- 9 Atanga M.A., Rezaei F., Jawad A., Fitch M., Rownaghi A.A. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene with carbon dioxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol.220. – P.429-445.
- 10 Lampe-Onnerud C., Thomas J.O. Mechanisms for the thermal decomposition of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> into V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – Vol.5, Is.7. – P.1075-1080.
- 11 Ayodele B.V., Hossain M.A., Chong S.L., Soh J.C., Abdullah S., Khan M.R., Cheng C.K. Non-isothermal kinetics and mechanistic study of thermal decomposition of light rare earth metal nitrate hydrates using thermogravimetric analysis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol.125, Is.1. – P.423-435.

### References

- 1 Ferreira Neto VJM, Belan Costa T de S, Magalhães ALL, Gaspar AB, Pries de Oliveira PG, Mendes FMT (2018) *Molecular Catalysis* 458:317-325. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.010>
- 2 Zhang Q, Wang Y, Ohishi Y, Shishido T, Takehira K (2001) *J Catal* 202:308-318. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3276>
- 3 Chu W, Luo J, Paul S, Liu Y, Khodakov A, Bordes E (2017) *Catal Today* 298:145-157. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.004>
- 4 Liu G, Zhao ZJ, Wu TF, Zeng L, Gong JL (2016) *ACS Catal* 6:5207-5214. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00893>
- 5 Botavina MA, Agafonov YA, Gaidai NA, Groppo E, Corberán V, Lapidus AL, Martra G (2016) *Catal Sci Technol* 6:840-850. <https://doi.org/10.1039/c5cy00998g>
- 6 Kim TH, Kang KH, Baek M, Song JH, Hongb UG, Park DS, Choi WC, Park Y, Song IK (2017) *Molecular Catalysis* 433:1-7. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.004>
- 7 Long LL, Lang WZ, Yan X, Xia K, Guo YJ (2016) *Fuel Process Technol* 146:48-55. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.012>
- 8 Kawi S, Kathiraser Y (2015) *Frontiers in Energy Research* 3:1-17. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00013>
- 9 Atanga MA, Rezaei F, Jawad A, Fitch M, Rownaghi AA (2018) *Appl Catal B- Environ* 220:429-445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.052>
- 10 Lampe-Onnerud C, Thomas JO (1995) *J Mater Chem* 5(7):1075-1080. <https://doi.org/10.1039/JM9950501075>
- 11 Ayodele BV, Hossain MA, Chong SL, Soh JC, Abdullah S, Khan MR, Cheng CK (2016) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 125(1):423-435. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5450-6>



## Влияние механохимической активации и $\gamma$ -радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт

<sup>1</sup>Каирбеков Ж.К., <sup>1</sup>Суймбаева С.М.\*,  
<sup>1</sup>Джелдыбаева И.М., <sup>2</sup>Муртезаоглу К.,  
<sup>1</sup>Ермолдина Э.Т.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет  
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Университет Гази, Факультет химической  
инженерии, Анкара, Турция

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

В данной статье приведены результаты механохимической активации угля в мельнице ударно-измельчающего типа и  $\gamma$ -радиационного воздействия потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Установлено, что при гидрогенизации диспергированного угля возрастает выход как суммарных жидких продуктов, так и угольных дистиллятов различного фракционного состава. Максимальный выход жидких продуктов (69,2 масс.%), бензиновой (13,9 масс.%) и дизельной (18,7 масс.%) фракций был отмечен при гидрогенизации угля, измельченного в течение 30 мин. Показано, что облучение угля потоком электронов (доза облучения 150 кГр) также повышает его реакционную способность в процессе гидрогенизации, а также способствует образованию свободных радикалов и изменению соединений железа, входящих в состав катализатора гидрогенизации угля на основе природного боксита Тургайского месторождения. Методом нелинейной регрессии установлена функциональная зависимость выхода жидких продуктов от дозы облучения, от времени механоактивации и концентрации свободных радикалов, имеющих экстремальный характер.

**Ключевые слова:** гидрогенизация угля; выход жидких продуктов; боксит; механоактивация; радиационное облучение; Мамытское месторождение.

## Мамыт кен орны көмірін каталитикалық гидрогендеу тереңдігіне механохимиялық активтендіру мен $\gamma$ -радиацияның әсері

<sup>1</sup>Каирбеков Ж.К., <sup>1</sup>Суймбаева С.М.\*,  
<sup>1</sup>Джелдыбаева И.М., <sup>2</sup>Муртезаоглу К.,  
<sup>1</sup>Ермолдина Э.Т.

<sup>1</sup>Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық  
университеті, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>Гази университеті, химиялық инженерия  
факультеті, Анкара, Түркия

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

Берілген мақалада шок-тегістейтін диірмендегі көмірді механохимиялық активтендіру және ЛУ-6 электрондық үдеткіштегі электрон ағысымен  $\gamma$ -радиациялық әсерінің нәтижелері көрсетілген. Дисперсті көмірді гидрогенизациялау кезінде жалпы сұйық өнімдердің, түрлі фракциялық құрамдағы көмір дистилляттарының шығымы артатындығы анықталды. 30 минут ішінде ұсақталған көмірді гидрогенизациялау кезінде сұйық өнімдердің (69,2 салмақ.%), бензин (13,9 салмақ.%) және дизельді (18,7 салмақ.%) фракциялардың ең жоғары шығымы байқалды. Электрондық ағынмен көмірді сәулелендіру (150 кг-нің сәулелену дозасы) гидрогенизациялау кезінде оның реакцияға түсу қабілетін арттырады, сондай-ақ еркін радикалдардың пайда болуына және Торғай кен орнының табиғи боксит негізінде катализатордың құрамына кіретін темір қосылыстардың өзгеруіне ықпал етеді. Сызықтық емес регрессия әдісі бойынша экстремалды сипатқа ие сұйық өнімдердің шығымы радиациялық дозаға, механикалық активтендіру уақытына және еркін радикалдардың концентрациясына функционалды тәуелді екені анықталды.

**Түйін сөздер:** көмірді гидрогендеу; сұйық өнімдердің шығымы; боксит; механоактивтендіру; радиациялық сәулелендіру; Мамыт кен орны.

## The effect of mechanochemical activation and $\gamma$ -radiation to a depth of coal catalytic hydrogenation of deposit Mamyt

<sup>1</sup>Kairbekov Zh.K., <sup>1</sup>Suimbayeva S.M.\*,  
<sup>1</sup>Jeldybayeva I.M., <sup>2</sup>Murtezaoglu K.,  
<sup>1</sup>Yermoldina Ye.T.

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

<sup>2</sup>Gazi University, Faculty of Chemical  
Engineering, Ankara, Turkey

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

This article presents the results of the mechanochemical activation of coal in a shock-grinding-type mill and the  $\gamma$ -radiation effect of a stream of electrons at the LU-6 electron accelerator. It was established that during the hydrogenation of dispersed coal, the yield of both total liquid products and coal distillates of various fractional composition increases. The maximum yield of liquid products (69.2 wt.%), gasoline (13.9 wt.%) and diesel (18.7 wt.%) fractions was observed during the hydrogenation of crushed coal for 30 min. It has been shown that the irradiation of coal with an electron flow (an irradiation dose of 150 kGy) also increases its reactivity in the process of hydrogenation, and also promotes the formation of free radicals and changes in iron compounds that make up the coal hydrogenation catalyst based on natural bauxite from the Turgai deposit. The non-linear regression method established the functional dependence of the yield of liquid products on the radiation dose, on the time of mechanical activation and on the concentration of free radicals, which are of an extreme nature.

**Keywords:** coal hydrogenation; release of liquid products; bauxite; mechanical activation; radiation exposure; Mamyt deposit.



## Влияние механохимической активации и $\gamma$ -радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт

<sup>1</sup>Каирбеков Ж.К., <sup>1</sup>Суймбаева С.М.\*, <sup>1</sup>Джелдыбаева И.М.,

<sup>2</sup>Муртезаоглу К., <sup>1</sup>Ермолдина Э.Т.

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

<sup>2</sup>Университет Гази, Факультет химической инженерии, Анкара, Турция

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

### 1. Введение

Механохимическая активация веществ приводит к интенсивному диспергированию обрабатываемого материала. При этом наблюдается как его диспергирование, так и накопление энергии деформации (активация). При механохимической активации угольного вещества, которая наиболее эффективно начинает проявляться при диспергировании частиц до размеров в несколько десятков микрометров, наряду с увеличением удельной поверхности имеют место значительные структурные изменения соединений, входящих в состав органической массы угля (ОМУ), а также существенно изменяются физико-химические свойства угольного вещества в целом. Процесс механохимической активации углей можно рассматривать как измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц и вскрытия недоступных ранее пор. Необходимо также учитывать, что при интенсивном механическом воздействии на угли наряду с диспергированием происходит активация, сопровождающаяся значительными структурными изменениями органической массы угля [1-2].

В последние годы возросло внимание исследователей к изучению  $\gamma$ -радиационного воздействия на интенсификацию химико-технологических процессов. Работы по радиолизу углей проводились для исследования влияния различных видов и доз ионизирующего облучения на изменение физических и химических свойств природных углей практически всего метаморфического ряда [3-7].

При исследовании влияния  $\gamma$ -облучения на бурые и газовые угли и их смеси с тяжелыми нефтяными

остатками [3] установлено, что при низких дозах радиации при термообработке указанного сырья преобладают деструктивные процессы; при более высоких дозах усиливается роль поликонденсационных процессов. Отмечается, что радиационное облучение влияет на устойчивость бурых углей к термическому воздействию и на природу парамагнитных центров (ПМЦ). В [4-7] приведены данные по изучению процессов образования ПМЦ в углях при их облучении медленными и быстрыми нейтронами,  $\gamma$ -квантами и электронами.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что при воздействии ионизирующего облучения на гумусовые угли наблюдается смещение области максимального разложения углей в сторону более низких температур, увеличение доли летучих веществ, выделившихся до температуры максимума основного разложения, а также повышение реакционной способности облученных образцов по сравнению с исходным углем [8-10].

В данной работе исследовано влияние механохимической активации и  $\gamma$ -радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Мамыт в процессе гидрогенизации.

### 2. Эксперимент

Для экспериментальных исследований применяли бурый уголь Мамытского месторождения, который имел следующие характеристики (масс.%):  $W^a$  – 3,03;  $A^a$  – 11,31;  $V^{daf}$  – 34,82;  $C^{daf}$  – 73,06;  $H^{daf}$  – 4,71;  $S^d$  – 0,34;  $O^{daf}$  – 29,2;

содержание (об.%): Vt – 90; L – 1; Sm – 2; F 7. Отражательная способность витринита ( $R_0$ ) была равна 0,51%.

В химическом составе минеральной части угля установлено содержание (масс.%):  $\text{SiO}_2$  – 59,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 12,3; CaO – 0,9;  $\text{TiO}_2$  – 1,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,14;  $\text{SO}_3$  – 1,7; MgO – 1,7. При гидрогенизации в качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции нефти месторождения Каражамбас с т.кип. выше 500°C со следующими характеристиками: плотность при 20°C – 943,1 кг/м<sup>3</sup>; кинематическая вязкость при 30°C – 5,4 Сст; коксумость 7,2%; содержание: C – 85,2 масс.%; H – 11,8 масс.%; S – 2,6 масс.%; N – 0,9 масс.%; асфальтенов 4,9 масс.%; смол 24,2 масс.%.

В качестве катализатора использовали природный боксит ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -X, здесь X – потеря массы отжига боксита) Тургайского месторождения с содержанием (масс.%):  $\text{SiO}_2$  – 19,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 23,9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 24,2;  $\text{TiO}_2$  – 0,6; X – 31,5. Гидрогенизацию угля проводили на лабораторной установке высокого давления в режиме постоянного перемешивания при температуре 400°C и рабочем давлении водорода 3-3,5 МПа. В экспериментах применяли электролитический водород (ТУ 6-20-00209585-26-97) чистотой 99,98 об.% (остальное – азот с примесью кислорода и аргона). ЭПР спектры механоактивированного и облученного углей были сняты на приборе ESP 300 E Bruker Spectrometer с частотой 9,47 ГГц при комнатной температуре.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Механохимическая активация угля

Микронный помол угля (без катализатора) в лабораторной ударной мельнице Polymix PX-MFC 90 показал, что с увеличением времени измельчения от 15 до 60 мин уголь на 71-73% состоит из фракций  $\leq 15$  мкм. Это обеспечивает получение стабильной угленефтяной пасты и, как это будет видно далее, – глубокое превращение угля при гидрогенизации.

Тонкое измельчение углей на воздухе в мельнице ударного типа Polymix PX-MFC 90 сопровождается

преобразованием их исходной структуры: разрушаются макропоры, увеличивается объем микро- и переходных пор, возрастает удельная поверхность. Увеличение объема микропор происходит, вероятно, за счет раскрытия ранее недоступных пор и образования новых микротрещин. Так, объем микропор для исходного угля составлял 0,01 см<sup>3</sup>/г, а после 30-минутного измельчения – 0,08 см<sup>3</sup>/г, т.е. возрос более, чем в 8 раз. Удельная поверхность при этом увеличивалась с 5,7 до 30,6 м<sup>2</sup>/г.

Результаты проведенных исследований показывают (таблица 1, рисунок 1), что при гидрогенизации диспергированных углей возрастает выход как суммарных жидких продуктов, так и угольных дистиллятов различного фракционного состава. Максимальный выход жидких продуктов (от 62,5 до 69,2 масс.%), а именно, бензиновой (от 10,0 до 13,9 масс.%) и дизельной (от 17,8 до 18,7 масс.%) фракций был отмечен при гидрогенизации угля, измельченного в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение времени диспергирования угля до 45-60 мин приводит к снижению выхода жидких продуктов до 63,8 и 61,9 масс.%, соответственно. По-видимому, при длительном механическом воздействии на уголь устанавливается динамическое равновесие: скорость образования свободных радикалов за счет механодеструкции становится соизмеримой со скоростями их рекомбинации. Об этом свидетельствуют данные исследования методом электронного парамагнитного резонанса парамагнитных свойств исходного и диспергированного углей (таблица 1).

Так как при проведении опытов рабочее давление гидрогенизации изменялось незначительно (от 2,8 МПа до 3,4 МПа, таблица 1), то выход суммарных жидких продуктов в процессе ожигания угля можно представить как функцию ВЖП ( $t, n$ ) от двух переменных: времени механохимической обработки угля ( $t$ ) и СРС ( $n$ ). В результате математической обработки данных таблицы 1 методом нелинейной регрессии была получена следующая зависимость  $t$  от  $n$ :

$$\text{ВЖП}(t, n) = 1,542 \cdot t + 24,071 \cdot n - 0,57641 \cdot t \cdot n. \quad (1)$$

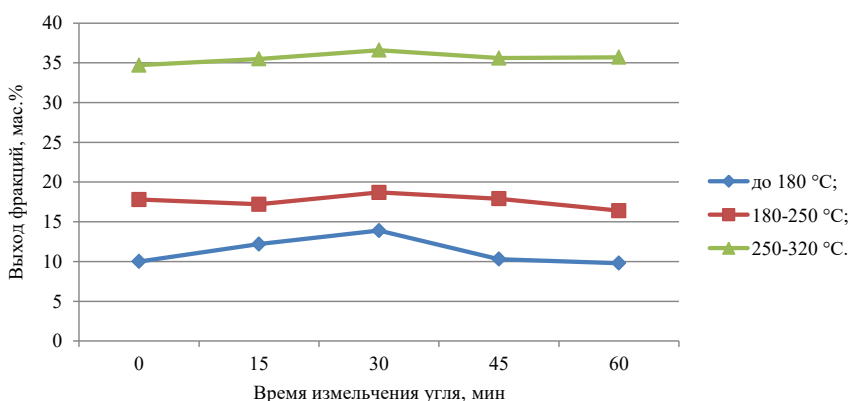


Рисунок 1 – Влияние времени измельчения угля на выход угольных дистиллятов



**Таблица 1** – Влияние механической обработки угля Мамытского месторождения на основные показатели гидрогенизации (400°C; уголь : пастообразователь = 1:1,5;  $\tau=20$  мин; катализатор природный боксит)

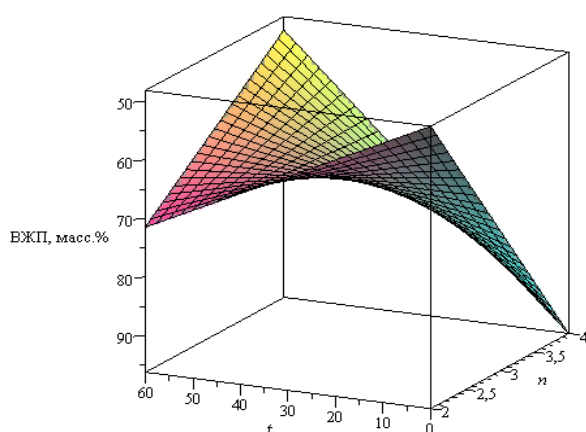
Время измельчения угля, мин	$P_{\text{раб}}, \text{ МПа}$	Выход угольных дистиллятов с т.кип. °С, %			Выход суммарных жидких продуктов, %	Шлам + газ + вода, %	Потери, %	СРС*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	7,6	2,5
15	3,0	12,2	17,2	35,5	64,9	35,0	1,5	2,7
30	3,2	13,9	18,7	36,6	69,2	29,1	1,7	3,4
45	3,3	10,3	17,9	35,6	63,8	33,6	2,6	3,1
60	3,4	9,8	16,4	35,7	61,9	33,7	4,4	2,9

\*СРС – концентрация свободных радикалов.

**Таблица 2** – Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от времени измельчения угля

Время измельчения угля, мин	Выход суммарных жидких продуктов, %		$\Delta = (\text{эксп.} - \text{расч.})$	100- $\Delta/\text{эксп.}, \%$
	эксперимент	расчет		
0	62,5	62,585	-0,085	-0,13600
15	64,9	64,777	0,123	0,18952
30	69,2	69,306	-0,106	-0,15318
45	63,8	63,601	0,199	0,31191
60	61,9	62,03	-0,13	-0,21002

В таблице 2 приведены данные, показывающие удовлетворительную воспроизводимость функции ВЖП ( $t, n$ ) от экспериментальных данных, а на рисунке 2 представлен ее график, отражающий изменение выхода суммарных жидких продуктов при гидрогенизации механоактивированного угля от времени обработки и концентрации свободных радикалов.

**Рисунок 2** – Влияние времени измельчения угля ( $t$ ) и концентрации свободных радикалов (СРС) на выход жидких продуктов гидрогенизации

Таким образом, полученные данные позволяют рекомендовать для практического использования при подготовке угля Мамытского месторождения к гидрогенизации ударно-измельчающие аппараты. Приготовление угленефтяной пасты целесообразно совмещать с операцией тонкого измельчения угля и его механохимической активацией. Повторная обработка пасты в аппаратах ударного типа не целесообразна, так как не приводит к улучшению основных показателей гидрогенизации [8].

### 3.2 Влияние радиационного облучения

С целью повышения реакционной способности угля Мамытского месторождения в процессе гидрогенизации под невысоким давлением водорода были проведены исследования по облучению угля и железосодержащего катализатора потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Плотность потока электронов была равна  $2 \text{ мкА/см}^2$ , доза варьировалась от 50 до 500 кГр.

Установлено (таблица 3), что при увеличении дозы облучения угля от 50 до 150 кГр выход жидких продуктов гидрогенизации увеличивается с 63,5 до 71,1 масс.%, что на 12,4% выше по сравнению с необлученным углем и на 1,9% выше значения максимального выхода жидких продуктов, полученных при гидрогенизации угля, механообработанного в течение 30 мин (таблица 1).

Дальнейшее повышение дозы облучения угля до 500 кГр не оказывает существенного влияния на процесс

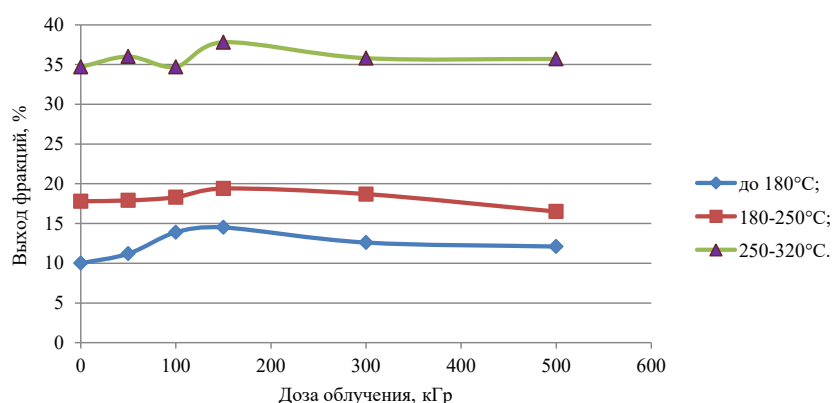


Рисунок 3 – Влияние дозы облучения угля на выход угольных дистиллятов

ожигения угля. При дозах радиации выше 150 кГр усиливается разрыв сопряженных связей в угле, что ведет к значительному уменьшению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). По-видимому, максимальный разрыв химических связей в боковых цепях угля при дозе облучения 150 кГр приводит к увеличению выхода керосиногайзолевой фракции топлива на 3-4% (рисунок 3).

Кроме того, при дозе облучения угля 150 кГр концентрация свободных радикалов наибольшая и составляет  $2,9 \cdot 10^{17}$  спин/г (таблица 3). Функция, описывающая зависимость выхода суммарных жидких продуктов ВЖП ( $x, y$ ) от дозы облучения угля ( $x$ ) и от концентрации свободных радикалов ( $y$ ), имеет следующий вид:

$$G(x, y) = 0,09479 \cdot x + 24,91 \cdot y - 0,03418 \cdot x \cdot y. \quad (2)$$

Воспроизводимость функции приведена в таблице 4, а ее график в трехмерной системе координат представлен на рисунке 4.

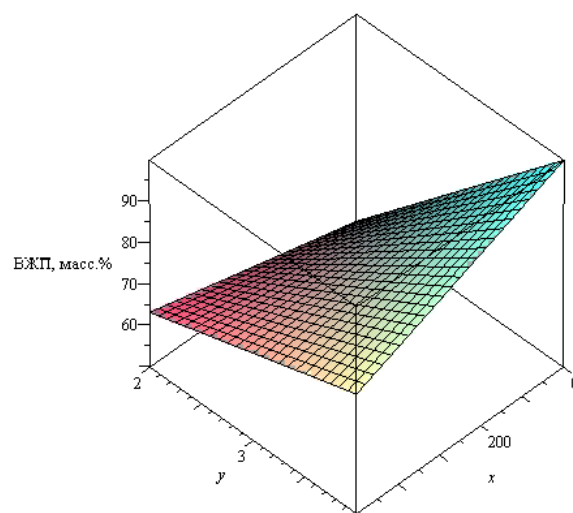


Рисунок 4 – Влияние дозы облучения угля ( $x$ ) и концентрации свободных радикалов ( $y$ ) на выход жидких продуктов гидрогенизации

Таблица 3 – Влияние радиационного облучения на основные показатели гидрогенизации угля Мамытского месторождения ( $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $m_{\text{кт}}=0,67$  г,  $\tau=15$  мин, Кт-боксит 094 (облученный при 150 кГр), соотношение уголь:пастообразователь=1:2)

Доза облучения угля, кГр	$P_{\text{макс}}$ МПа	Выход ЖП, %				Выход газа+шлама, %	Потери, %	СРС $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180 °С	180-250 °С	250-320 °С	$\Sigma$ фр.			
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	7,6	2,5
50	3,1	11,2	17,9	36,0	63,5	32,6	3,9	2,6
100	3,2	13,9	18,3	34,7	66,9	25,7	8,1	2,7
150	3,5	14,5	19,4	37,8	71,7	27,0	1,9	2,9
300	3,6	12,6	18,7	35,8	67,1	27,3	5,2	2,6
500	3,7	12,1	16,5	35,7	64,3	26,9	8,8	2,2

**Таблица 4** – Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от дозы излучения угля

Время измельчения угля, мин	Выход суммарных жидких продуктов, %		$\Delta = (\text{эксп.} - \text{расч.})$	100· $\Delta$ /эксп., %
	эксперимент	расчет		
0	62,5	62,28	0,22	0,3520
50	65,1	65,07	0,03	0,04608
100	66,9	67,51	-0,61	-0,9118
150	71,7	71,59	0,11	0,1534
300	67,1	66,55	0,55	0,8197
500	64,3	64,60	-0,30	-0,4666

#### 4. Заключение

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что механохимическая активация и радиационное облучение угля электронным пучком приводит к повышению его реакционной способности в процессе гидрогенизации, а также способствует образованию свободных радикалов и изменению соединений железа, входящих в состав катализатора гидрогенизации угля на основе природного боксита Тургайского месторождения. Что в свою очередь приводит к увеличению выхода жидких продуктов в обоих случаях. В случае механической активации угля в течение 30 мин ВЖП увеличивается на 6,7%, вернее с 62,5 до 69,2 масс.%, а при радиационном облучении угля дозой 150 кГр можно достичь более

высокого выхода жидких продуктов до 71,7 масс.%. Кроме того, методом нелинейной регрессии были установлены функции зависимости выхода жидких продуктов от времени механоактивации и дозы облучения от концентраций свободных радикалов. Рассчитана воспроизводимость функции (1) и (2), построены графики (рисунки 2, 4) в трехмерной системе координат.

#### Благодарности

Работа выполнена по проекту грантового финансирования КН МОН РК по теме: AP05131787 «Разработка технологии получения низкосернистого дизельного топлива из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов».

#### Литература

- 1 Хренкова Т.М., Кирда В.С. Механическая активация углей // Химия твердого топлива. –1994. – №6. – С.36-42.
- 2 Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов ожигения бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. –1999. – №7. – С.203-217.
- 3 Смуткина З.С., Секриеру В.И., Кричко И.Б., Скрипченко Г.Б. Влияние радиации на термические преобразования углей // Химия твердого топлива. – 1983. – №1. – С.37.
- 4 Friedel R.A., Berger J.A. Free-radical concentrations and other properties of pile-irradiated coals // Science. – 1959. – Vol.130. – P.1762-1763.
- 5 Скрипченко Г.Б. Закономерности формирования надмолекулярной структуры в процессе метаморфизма углей и технологии получения высокообуглероженных материалов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Москва, 1998. – С.53.
- 6 Кричко И.Б., Хренкова Т.М., Кирда В.С. Изменение структурных параметров коксового угля под воздействием  $\gamma$ -излучения // Химия твердого топлива. – 1984. – №1. – С.18.
- 7 Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Наумов К.И. Механохимическая активация угля Ерковецкого месторождения и его реакционная способность в процессе ожигения // Химия твердого топлива. – 2015. – №6. – С.35.
- 8 Kairbekov Zh., Dzheldybaeva I.M., Kairbekov A.Zh., Yarkova T.A., Gyul'maliev A.M. Catalytic hydrogenation of Oi-Karagai coal // Coke and Chemistry. – 2015. – Vol.58. – Is.1. – P.1-8.
- 9 Kairbekov, Z.K., Maloletnev, A.S., Dzheldybaeva, I.M., Sabitova, A.N., Ermoldina, E.T. Application of modified iron-containing catalysts and preliminary ozonization of coal from the Shubarkol deposit to the hydrogenation of this coal // Solid Fuel Chemistry. – 2017. – Vol.51, Is.6. – P.365-369.
- 10 Kairbekov Z.K., Maloletnev A.S., Dzheldybaeva I.M., Sabitova A.N., Ermoldina E.T. Application of mechanochemical activation

and  $\gamma$ -radiation to increase the reactivity of coal from the Shubarkol deposit in hydrogenation // *Solid Fuel Chemistry*. – 2018. – Vol.52, Is.1. – P.21-25.

#### References

- 1 Khrenkova TM, Kirda BC (1994) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 6:36-42. (In Russian)
- 2 Polubentsev AV, Proydakov AG, Kuznetsova LA (1999) *Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v interesah ustojchivogo razvitiya]* 7:203-217. (In Russian)
- 3 Smutkina ZS, Sekrieru VI, Krichko IB, Skripchenko GB (1983) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 1:37. (In Russian)
- 4 Friedel RA, Berger JA (1959) *Science* 130:1762-1763. <https://doi.org/10.1126/science.130.3391.1762>
- 5 Skripchenko GB (1998) Regularities of the formation of supramolecular structure in the process of coal metamorphism and the technology for producing highly carburized materials [Zakonomernosti formirovaniya nadmolekulyarnoj struktury v processe metamorfizma ug-lej i tekhnologii polucheniya vysokoobuglerozhennyh materialov]. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree [Discertatsiya na soiskaniye uchenoy stepeni doktora khimicheskikh nauk]. Moscow, Russia. P.53. (In Russian)
- 6 Krichko IB, Khrenkova TM, Kirda VS (1984) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 1:18. (In Russian)
- 7 Maloletnev AS, Mazneva OA, Naumov KI (2015) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 6:35. (In Russian)
- 8 Kairbekov Zh, Dzheldybaeva IM, Kairbekov AZh, Yarkova TA, Gyl'maliev AM (2015) *Coke and Chemistry* 58:1-8. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15010032>
- 9 Kairbekov ZK, Maloletnev AS, Dzheldybaeva IM, Sabitova AN, Ermoldina ET (2017) *Solid Fuel Chemistry* 51:365-369. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060039>
- 10 Kairbekov ZK, Maloletnev AS, Dzheldybaeva IM, Sabitova AN, Ermoldina ET (2015) *Solid Fuel Chemistry* 52:21-25. <https://doi.org/10.3103/S0361521918010032>



## The study of fly ash filler behaviour in the polymer matrix of polyethyleneterephthalate

<sup>1</sup>Ketegenov T., <sup>1</sup>Khan N.\*, <sup>2</sup>Tyumentseva O.,  
<sup>1</sup>Karagulanova A.

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

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems,  
Almaty Kazakhstan

\*E-mail: [natasha.khan.v@gmail.com](mailto:natasha.khan.v@gmail.com)

The purpose of the investigation was to study the behavior of mechanically activated fly ash filler containing carbon in a polymer matrix of polyethylene terephthalate (PET). By means of the methods of optical and electron microscopy the change of physical and chemical properties of fly ash after intensive grinding in planetary mills of centrifugal type was considered. The research showed that mechanically activated filler, in contrast to its non-activated analog, structures the polymer matrix and provides improving the characteristics of the composite material.

**Keywords:** fly ash; mechanical activation; filler; a polymer composition.

## Механикалық белсендірілген ұшпа күлді полиэтилентерефталат полимерлі матрицасында толтырғыш ретінде қолдануды зерттеу

<sup>1</sup>Кетегенов Т., <sup>1</sup>Хан Н.\*, <sup>2</sup>Тюменцева О.,  
<sup>1</sup>Карагуланова А.

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

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты,  
Алматы, Қазақстан

\*E-mail: [natasha.khan.v@gmail.com](mailto:natasha.khan.v@gmail.com)

Зерттеу мақсаты – полиэтилентерефталатты полимерлі матрицасында көміртегі бар, механикалық белсендірілген ұшпа күл толтырғышының қасиетін зерттеу. Оптикалық және электронды микроскопия әдістері көмегімен центрден тепкіш күш типтес планетарлы диірмендерде қарқынды ұсақтаудан кейінгі ұшпа күлдің физика-химиялық қасиеттері зерттелінді. Сонымен қатар, ұшқыш күлдің осындай механикалық өңдеуден кейін полиэтилентерефталатты полимерлі материалдарға толтырғыш ретінде қолданылу мүмкіндігі қарастырылды. Механикалық өңделген және өңделмеген күлді толтырғыштары бар полимерлі материалдардың механикалық беріктігі, суды сіңіру қабілеті және қышқылға төзімділігі зерттелініп, салыстырмалы талдау жасалынды. Зерттеулер нәтижесінде механикалық белсендірілген толтырғыш белсендірілмеген аналогымен салыстырғанда полимерлі матрицаның құрылымын түзіп, композиционды материалдың сипаттамаларын жақсартқанын көрсетті.

**Түйін сөздер:** ұшпа күл; механикалық белсендіру; толтырғыш; полимерлі материалдар.

## Исследование применения механически активированной золы уноса в качестве наполнителя в полимерной матрице полиэтилентерефталата

<sup>1</sup>Кетегенов Т., <sup>1</sup>Хан Н.\*, <sup>2</sup>Тюменцева О.,  
<sup>1</sup>Карагуланова А.

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

<sup>2</sup>Институт проблем горения,  
Алматы, Казахстан

\*E-mail: [natasha.khan.v@gmail.com](mailto:natasha.khan.v@gmail.com)

Целью исследования было изучение поведения механически активированного наполнителя золы-уноса, содержащего углерод, в полимерной матрице из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). С помощью методов оптической и электронной микроскопии рассматривалось изменение физико-химических свойств золы-уноса после интенсивного измельчения на планетарных мельницах центробежного типа, а также возможность использования летучей золы после такой механической обработки в качестве наполнителя для полимерного материала, представленного полиэтилентерефталатом. Были изучены и сопоставлены механическая прочность, водопоглощение и кислотостойкость полимерных материалов, наполненных механически обработанным и необработанным зольными наполнителями. Исследования показали, что механически активированный наполнитель, в отличие от его неактивированного аналога, структурирует полимерную матрицу и обеспечивает улучшение характеристик композиционного материала.

**Ключевые слова:** зола уноса; механическая активация; наполнитель; полимерные материалы.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

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



<http://doi.org/10.15328/cb1018>

## The study of fly ash filler behaviour in the polymer matrix of polyethyleneterephthalate

<sup>1</sup>Ketegenov T., <sup>1</sup>Khan N.\*, <sup>2</sup>Tyumentseva O., <sup>1</sup>Karagulanova A.

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

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty Kazakhstan

\*E-mail: [natasha.khan.v@gmail.com](mailto:natasha.khan.v@gmail.com)

### 1. Introduction

In recent years, polymer-based compositions have found wide application in various branches of industrial and civil construction; it makes high demands on both the performance characteristics and the decorative properties of the polymer material. Generally, the properties of polymers depend not only on the properties of the polymer matrix but also on the properties of the filler. Nowadays, there are lots of fillers that provide the required properties of the composite. In addition to well-known various minerals such as gypsum, talc and carbonates [1, 2] for a long time the household waste, such as eggshells [3-6], rice husks [7], coconut husks [8]) and as well the industrial wastes, ash and slag of energy enterprises [9-13], sawdust and wastes from pulp mills [14, 15, 16], etc. are used as fillers. In this case application of fly ash as filler is beneficial not only from the economic site but also from the environmental perspective due to the reduction of the man-caused environmental load [17].

However, the amount of the utilized ash is much less than the number of its producers, which is associated with high content of harmful compounds including unburned carbon in fly ash composition. This fact limits the applications of fly ash in a high-capacity production of building materials, including cement, concrete, bricks, etc. Due to this reason there is a necessity to develop alternative research technologies where can fly ash will be also used. The purpose of this work is studying

the applicability of ash and slag wastes of Kazakhstan thermal power plants as filler for polymer matrix based on polyethylene terephthalate (PET).

### 2. Experiment

Coal energy is predominating in the Republic of Kazakhstan with the share of about 70% in the general energy balance of the country [18]. Power plants in Kazakhstan work with the coals of different deposits but one of the most common is the coal from the Ekibastuz deposit [18]. It was noted that the technological scheme of coal combustion at thermal power plants in Kazakhstan is based on the traditional scheme of joint slag removal when combustion products, ash and slag, discharged by water through common channels and stored in one slag dump.

The description of fly ash from Ekibastuz coals are given in monographs [19, 20] but the absence of references to later literature sources was served as the basis for further carrying out chemical and grain size analysis of the ash composition. The results of the analysis are presented in Table 1 [21].

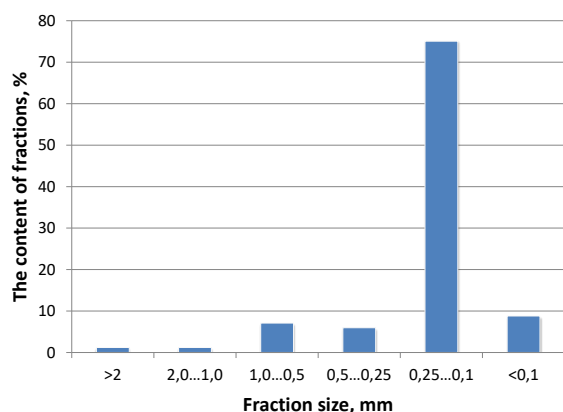
The fly ash (up to 95%) consists of oxides of silicon, aluminum, and iron (Table 1) represented by quartz, mullite, and hematite. The content of oxides of alkali and alkaline earth metals in total is 2,3%, and the amount of carbon is more than 3%. In accordance with the standard [22], the ash material with low carbon content (less than 1%) is classified in class F and

**Table 1** – Data of the phase composition of fly ash from Ekibastuz deposit coal

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI
61,5	27,4	5,65	1,17	0,49	1,49	0,42	0,32	0,52	0,17	0,57	5,1



recommended as filler for concretes which are resistant to the impact of sulfate solutions and groundwater [23]. From the results of the grain sizes' analysis of the initial material, it follows that the largest number of particles (more than 60%) belongs to the class 0.25-0.1 mm. The total amount of other particle sizes is about 40% or about 10% of each class (Figure 1), which indicates the possibility of direct ash processing in the mills-activators without the stage of preliminary crushing.



**Figure 1** – The diagram of granulometric composition of ash from Ekibastuz deposit coal

Mechanical treatment of ash was carried out in centrifugal mill "Activator 2SL" (Russia) with the closest modes of obtaining the fillers at industrial conditions (in contrast to [24]): the activation time were 5, 10 and 15 min; the ratio of the material mass to the grinding bodies mass was 1:2 and 1:4; rotated speed of the drums mill was 400 rpm. Measurement of the specific surface area before and after mechanical activation was performed by BET method at the analyzer Sorbtometr-M (Russia). The scanning electron microscopy (SEM) was carried out in order to investigate the morphology of the samples surface before and after mechanical treatment using the scanning electron microscope Quanta 3D 200i Dual system, FEI.

Determination of carbon in fly ash material was carried out by means of Raman spectroscopy using Solver Spectrum device with 473 nm wavelength. Differential thermal analysis of samples was carried out in order to study the phase transformations using analyzer NEITZSCH STA 449 F3Jupiter, in the temperature intervals up to 1000°C, with a heating rate of 20°C per a min. Polarizing microscopy was carried out in order to study the behavior of fly ash filler in the polymer matrix using the microscope Axio VERT1 with optical magnification x100 and x200. In addition, a series of tests for obtaining the composite material of the following composition were conducted: PET, hardener (Butanox) and fly ash filler. The mass ratio of mixture M (PET): M (fly ash) was 1:1. The polymer

material was poured into special forms of 2×2×2 cm size, with subsequent vibratory compaction of the mixture. The drying process of the samples was implemented at room temperature for 10-12 h.

### 3. Results and Discussion

Nowadays, targeted improvement of the tribological properties of polymers that combine excellent mechanical and chemical resistant properties remains a major problem. Effective management of these properties is achieved by introducing into a polymer matrix of micro- and nanometer sized fillers. However, expensive methods of synthesis of nano-disperse-sized fillers require a search of alternative technological solutions. The most acceptable from a technical and economic point of view is the technology of mechanical activation. Therefore, for averaging of particle size and increasing their reaction activity, mechanical treatment of the fly-ash in a ball mill of planetary type was conducted, which allows providing uniform distribution of filler particles in the volume of the binding agent.

After mechanical fly ash processing a large part of the studied samples had the particle size of 5-15 microns. Larger particles have almost never occurred. The decrease in particle size accompanied by an increase in the specific surface area from 1.3 m<sup>2</sup>/g to 3.6 m<sup>2</sup>/g.

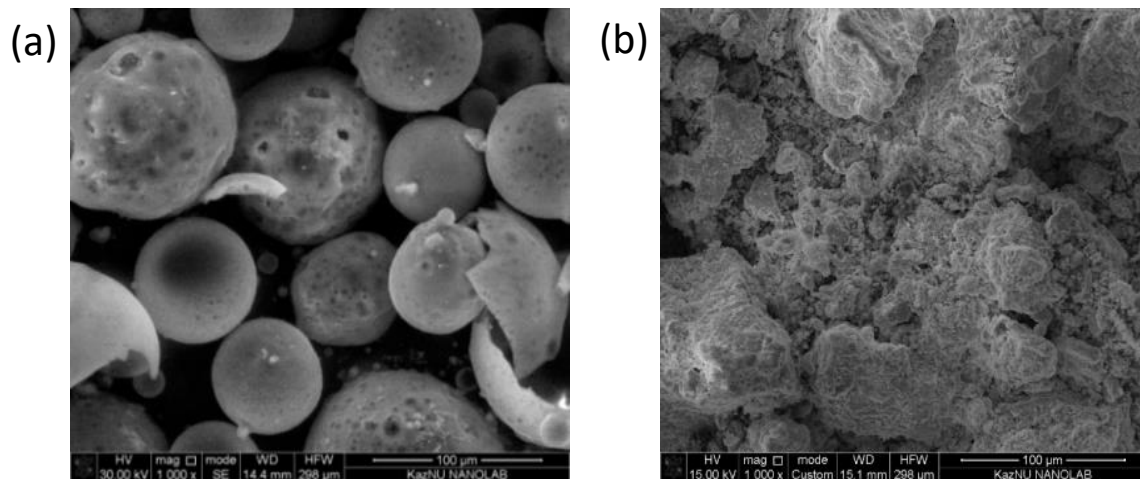
The sizes of particles first influence the bulk density of fly ash, and, therefore, the bulk density of mixture which contains the ash. After mechanical treatment with different mass ratios of the milled materials to the grinding bodies, the dispersity of the particles increases and bulk density decreases for 15%. The values of the bulk density of the fly-ash before and after mechanical activation are shown in Table 2.

**Table 2** – Specific bulk density of fly ash

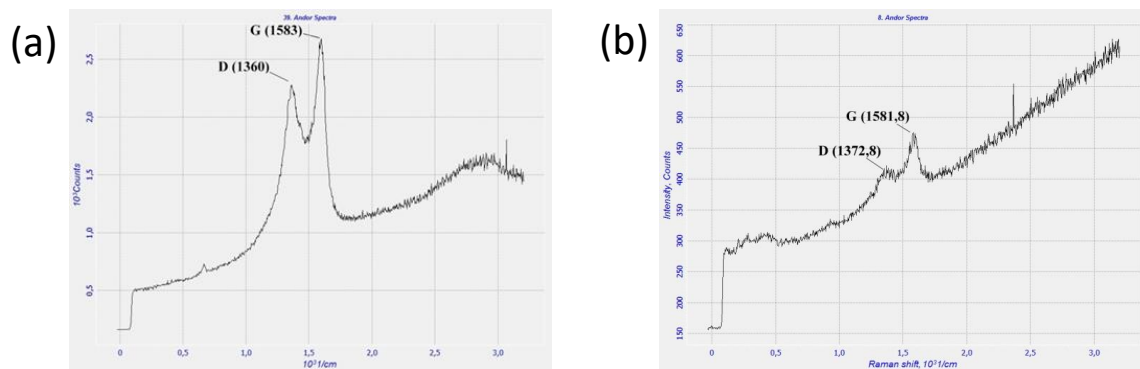
Fly ash	Bulk density g/cm <sup>3</sup>
Activated (1:2, 5 min)	0.593
Activated (1:2, 10 min)	0.581
Activated (1:2, 15 min)	0.573
Activated (1:4, 5 min)	0.568
Activated (1:4, 10 min)	0.561
Activated (1:4, 15 min)	0.557
Non-activated	0.657

It was found that the best characteristics were demonstrated by the samples of polymers with filler obtained at the 15-minute mode of mechanical treatment when the mass ratio of ash to the mass of balls was equal to 1:4. We used this activation mode in our subsequent experiments.

The studied fly ash contained a large number of the microspheres' inclusions (Figure 2). However, after grinding the



**Figure 2** – SEM-analysis of fly ash: a) before mechanical activation; b) after mechanical activation



**Figure 3** – Raman spectroscopy of fly ash before (a) and after mechanical activation (b)

particles of microspheres got a fragmentary rough particle form with a loose structure of surface due to covering the surface with carbon in the mechanical activation process.

The structure of pointed duplet peaks of the Raman spectra is shown at Figure 3 (a, b). It demonstrates the characteristic peaks of crystalline carbon at D 1360  $\text{cm}^{-1}$  and G 1583  $\text{cm}^{-1}$  wavelengths that correspond to graphite. However, in a greater degree the peak at 1360  $\text{cm}^{-1}$  can be associated with a defect of the carbon structure resulting from temperature drop during ash cooling. The results of Raman spectroscopy of crushed filler demonstrated the shift of peaks G and D carbon in the low-frequency area with broadening the peaks indicating uniform distribution of carbon. Sloping peaks D 1372.8  $\text{cm}^{-1}$  and for G 1581.8  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3 b) indicate the distribution of carbon across the surface of the sample.

The carbon presence on the sample surfaces after mechanical treatment was proved by the change of the contact angle of wetting in aqueous solutions; the definition of which was carried out by the method described in [24]. It is seen from

the results of measurements that before mechanical activation the contact angle was  $\Theta=41^\circ$ , and after mechanical treatment it became  $\Theta=29^\circ$ . The change in contact angle downward indicates increase in hydrophilicity of the powder material, which can be explained only by the presence of carbon on the surface of the particles.

The view of curves of differential thermal analysis for non-activated and activated samples (Figure 4 a, and b) has a complex form characterized by the occurrence of parallel processes. In the low-temperature area up to 200°C competing reactions are taking place: the losses of adsorbed water from the ash particles, and the start of carbon oxidation. For non-activated fly ash sample, the mass loss was about 2.2%. At the same time for the samples subjected to mechanical impact mass loss in this temperature interval was negligible. It was due to the fact that the process of mechanical reduction of particle size was accompanied by increase of temperature of particles over than 100°C that led to the loss of adsorbed water.

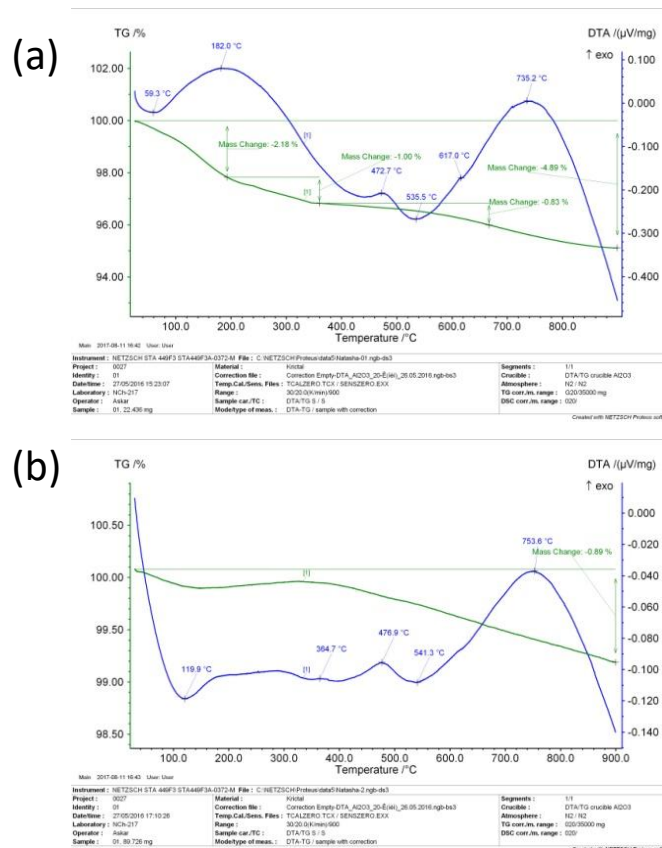


Figure 4 – DTA analysis of fly-ash: a) before mechanical activation; b) after mechanical activation

On the DTA curve of the mechanically activated samples Figure 4 b is noted intensive process of oxidation of the coal part of fly ash from 400°C, while for non-activated sample the peak was shifted to 430°C with the end of the process of oxidation for both samples at temperatures above 500°C. Exothermic effects in the temperature interval 735-750°C can be associated with the transformation of quartzite into tridymite and the inevitable changes that occur in the glass phase of the ash under the heat. In addition, the sintering process can result to additional broadening the lines of the curve of differential thermal analysis.

Generally, the use of fly ash as filler for composite materials based on cement is limited by the presence of unburned carbon in the composition of the fly ash. However, for polymer compositions carbon presence is not a critical feature. It is known that under mechanical mixing the polymer with the filler (carbon black) polymer radicals interact with the active sites of the filler particles forming the chemical bond 'polymer-filler'. When elastomers are mixed with carbon black there is formed a gel-like structure where the elastomer is chemically associated with the filler [25-29]. The phenomena of hardening the elastomers by carbon black were discovered as far back as 1912 and are actively explored to this day. In general, the mechanism of the phenomenon of strengthening the polymer durability is

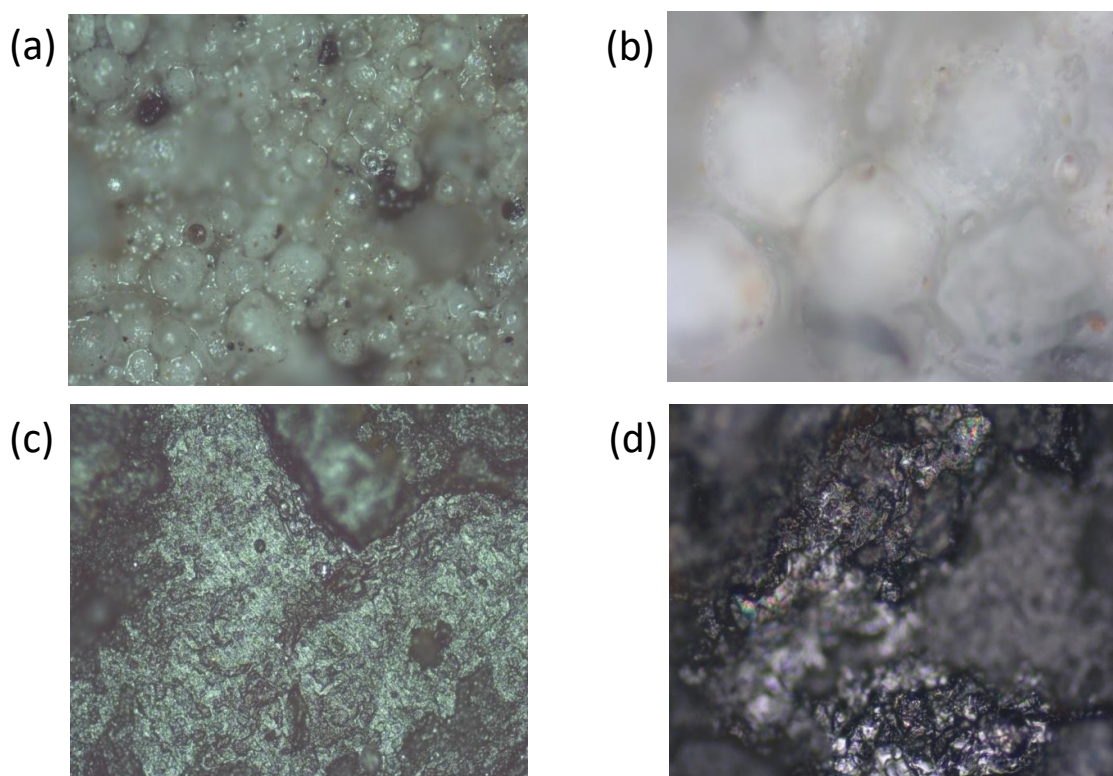
determined by a set of geometrical, physical and chemical properties of carbon [27, 28]. In fact, it occurs as a result of ordering the macromolecules that related to each other.

Therefore, with the aim of establishing the interaction between the fly ash filler and binding agent polarizing microscopy at optical magnification  $\times 100$  and  $\times 200$  was carried out. As it is seen from Figure 5 (a and b), the sample from the non-activated material presents a heterogeneous system of solid and liquid phases with an accurately defined interface. The samples filled with a mechanically activated fly ash material (Figure 5 c, d) with carbon on its surface represents a homogeneous system, indicating the interaction between the polymer matrix and carbon.

Measurement of properties of the polymer composition was carried out in accordance with the standards [30-33] and the results are presented in Table 3.

According to the obtained data (Table 3) it was found that the strength of polymer compositions was collected within 14 days and then remained almost unchanged. For samples with mechanically activated filler the maximum value of the strength in compression was 1.1 MPa; for non-activated ash powders the strength value was 0.4 MPa.

Thus, polymer materials based on mechanically activated fillers demonstrated better strength values that can be



**Figure 5** – Polarizing microscopy of polymer composite material filled with ash material: a) non-activated ( $\times 100$ ); b) non-activated ( $\times 200$ ); c) activated ( $\times 100$ ); d) activated ( $\times 200$ )

**Table 3** – Measured properties of the polymer composition

Strength characteristics	Non-activated filler	Mechanical activated filler
Strength in compression at 14 <sup>th</sup> day, MPa*	0.4	1.1
Water absorption, %**	0.5	0.1
Acid resistance, %***	96	97

\*The strength in compression of the samples was determined on a hydraulic press Cyber-Plus Evolution Mod YIMC109NC.

\*\*When determining the water absorption of the samples, the exposition time was conventionally equal to 24 h.

\*\*\* When determining the acid resistance of the samples, the exposition time was conventionally equal to 24 h. Two acids were used: sulfuric and nitric acid, with concentration of 34%.

associated not only with the better distribution of the filler in the polymer matrix but with the additional interaction of the components of the composite mixture.

Water absorption of all samples regardless of the type of filler was almost always equal to zero. The reason was because most polyesters are resistant to water.

Acid resistance of all samples was 96-97%, which corresponds to the established norms of standards.

### Conclusions

During this research the effect of preliminary mechanical

activation on fly ash properties of Almaty Thermal power plant-2, as well as the possibility of its use as fillers for polymers, was studied.

The role of carbon in the formation of the ordered structure of a polymer composite material was shown, and it resulted to the greater mechanical strength of samples with mechanically activated fly ash filler.

### Acknowledgements

This work was conducted under the project 3474/GF funded by the Ministry of Education and Science of Kazakhstan.



## References (GOST)

- 1 Vincent S.R., Jaafar M., Palaniandy S. Properties of calcium carbonate/mica and calcium carbonate/talc filled polypropylene composites // *Journal of Engineering Science*. – 2014. – Vol.10. – P.41-47.
- 2 Cardone F., Frigio F., Ferrotti G., Canestrari F. Influence of mineral fillers on the rheological response of polymer-modified bitumens and mastics // *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*. – 2015. – Vol.2, Is.6. – P.373-381.
- 3 Intharapat P., Kongnoo A., Kateungngan K. The potential of chicken eggshell waste as a bio-filler filled epoxidized natural rubber (ENR) composite and its properties // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2013. – Vol.21. – P.245-258.
- 4 Sivarao, Vijayaram T.R. Determination of tensile, flexural properties and microstructural characterization of calcium carbonate filler reinforced polypropylene matrix composites // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2009. – Vol.62, Is.3. – P.245-248.
- 5 Thenepalli T., Jun A.Y., Han Ch., Ramakrishna Ch., Ahn J.W. (2015) A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol.32, Is.6. – P.1009-1022.
- 6 Abdullah A.H., Rusel D.S., Abdulwahab A.S. Water absorption and mechanical properties of high – density polyethylene/egg shell composite // *Journal of Basrah Researches (Sciences)*. – 2011. – Vol.37, Is.3A. – P.36-42.
- 7 Prashanth S.J., Arun K.V., Satish K.G. Behavior of coconut shell powder filled polymer composites under impact and bending loads // *International Journal of Engineering and Computer Science*. – 2017. – Vol.6, Is.8. – P.2582-2585.
- 8 Vignesh K., Sivakumar K., Prakash M. et al. Experimental analysis of mechanical properties of alkaline treated coconut shell powder - polymer matrix composites // *International Journal of Advanced Engineering*. – 2015. – Vol.1, Is.4. – P.448-453.
- 9 Shakuntala Ojha, Raghavendra G., Acharya S.K. A comparative investigation of bio waste filler (wood apple-coconut) reinforced polymer composites // *Polymer Composites*. – 2013. – Vol.35, Is.1. – P.180-185.
- 10 Li H.Y., Tan Y.Q., Zhang L., Zhang Y.X. et al. Bio-filler from waste shellfish shell: preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – Vol.217-218. – P.256-262.
- 11 Spathi Ch., Vandepierre L.J., Cheeseman C.R. Production of lightweight fillers from waste glass and paper sludge ash // *Waste and Biomass Valorization*. – 2015. – Vol.6. – P.875-881.
- 12 Swaminathan G., Rajendra Prasad A., Suresh S.M., Vignesh C. Experimental analysis of hardness and densification of microwave sintered AL/SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/fly ash composites // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2016. – Vol.9, Is.42. – P.1-6.
- 13 Silva P., de Brito J. Electrical resistivity and capillarity of self-compacting concrete with incorporation of fly ash and limestone filler // *Advances in Concrete Construction*. – 2013. – Vol.1, Is.1. – P.65-84.
- 14 Huang X., Hwang J.Y., Gillis J.M. (2003) Processed low NO<sub>x</sub> fly ash as a filler in plastics // *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. – 2003. – Vol.2, Is.1. – P.11-31.
- 15 Raposeiro da Silva P, de Brito J Durability performance of self-compacting concrete (SCC) with binary and ternary mixes of fly ash and limestone filler // *Materials and Structures*. – 2016. – Vol.49. – P.2749-2766.
- 16 Mistrya R., Roy T.K. Effect of using fly ash as alternative filler in hot mix asphalt // *Perspectives in Science*. – 2016. – Vol.8. – P.307-309.
- 17 Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Зелинская Е.В., Сутурина Е.О., Бурдунова А.В., Головнина А.В. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами // *Инженерно-строительный журнал*. – 2012. – №9. – С.14-22.
- 18 Каренов Р.С. Актуальность внедрения новых экологически чистых и экономически выгодных технологий использования углей // *Вестник КарГУ*. – 2012. – №1(65). – С.50-56.
- 19 Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
- 20 Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. – М.: ООО «ИПЦ «Маска»», 2009. – 320 с.
- 21 Андреева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭЦ перспективное сырье для промышленности // *Вестник Омского университета*. – 2009. – №2. – С.141-151.
- 22 ASTM C 618-05 Standard specification for coal fly ash and raw or calcined pozzolan for use as a mineral admixture in concrete, ASTM Int – Testing method. – ASTM International, United States, 2005.
- 23 Fly-ash for concrete. Accessed 28 August 2017.
- 24 Киселев М.Г., Савич В.В., Павич Т.П. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях // *Наука и техника*. – 2006. – №1. – С.38-41.
- 25 Стрижак Е.А. Исследование однородности резин с моно- и бинарными композициями наноструктурированного углеродного наполнителя: дисс. .. канд. хим. наук: 05.17.06: защищена 25.02.2010: утв. 20.08.2010 / – М.: ГТУ им. А.Н. Косыгина 2010. –163 с.
- 26 Dupres S., Long D.R., Sotta P., Albouy P. Local Deformation in Carbon Black-Filled Polyisoprene Rubbers Studied by NMR and X-ray Diffraction // *Macromolecules*. – 2009. – Vol.42, Is.7. – P.2634-2644.

- 27 Лыкин А.С. Резины, наполненные техническим углеродом // Вопросы практической технологии изготовления шин. – 2009. – №5. – С.9.
- 28 Киселёва Е.А. Исследование взаимодействия эластомеров с углеродными наполнителями различной дисперсности и структуры: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.06; 02.00.11: защищена 08.12.2011: утв. 20.07.2012 /. – М.: ГТУ им. А.Н. Косыгина 2011. – 157 с.
- 29 Кохановская О.А. Изучение влияния морфологии и физико-химических свойств дисперсного углерода на процесс образования наполненных гелевых матриц на основе водорастворимых полимеров структуры: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 17.04.2012: утв. 22.11.2012 /. – Омск.: ОмГТУ 2012. – 201 с.
- 30 EN ISO 10545. Appendix 1. EN ISO norms for ceramic tiles – Testing methods.
- 31 ГОСТ 8462-85. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. Государственный стандарт союза ССР, утвержден и введен в действие 1985-01-18. – М.: Издательство стандартов, 1987.
- 32 ГОСТ 12730.3-78 Бетоны. Метод определения водопоглощения. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по делам строительства от 22.12.78 N 242. – М.: Стандартиформ, 2007.
- 33 ГОСТ 473.1-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кислотостойкости. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 июня 1981 г. N 3035. – М.: Издательство стандартов, 1981.

### References

- 1 Vincent SR, Jaafar M, Palaniandy S (2014) Journal of Engineering Science 10:41-47.
- 2 Cardone F, Frigio F, Ferroti G, Canestrari F (2015) J Traffic Transp Eng (English Edition) 2(6):373-381. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2015.06.003>
- 3 Intharapat P, Kongnoo A, Kateungngan K (2013) J Polym Environ 21:245-258. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0475-9>
- 4 Sivarao, Vijayaram TR (2009) Trans Indian Inst Met 62:245-248. <https://doi.org/10.1007/s12666-009-0027-8>
- 5 Thenepalli T, Jun AY, Han Ch, Ramakrishna Ch, Ahn JW (2015) Korean J Chem Eng 32(6):1009-1022. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0057-3>
- 6 Abdullah AH, Rusel DS, Abdulwahab AS (2011) Journal of Basrah Researches (Sciences) 37:36-42.
- 7 Prashanth SJ, Arun KV, Satish KG (2017) International Journal of Engineering and Computer Science 6(8):2582-2585.
- 8 Vignesh K, Sivakumar K, Prakash M et al (2015) International Journal of Advanced Engineering 1(4):448-453.
- 9 Shakuntala Ojha, Raghavendra G, Acharya SK (2014) Polym Compos 35(1):180-185. <https://doi.org/10.1002/pc.22648>
- 10 Li HY, Tan YQ, Zhang L, Zhang YX et al (2012) J Hazard Mater 217-218:256-262. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.028>
- 11 Spathi Ch, Vandepierre LJ, Cheeseman CR (2015) Waste Biomass Valor 6:875-881. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9370-7>
- 12 Swaminathan G, Rajendra Prasad A, Suresh SM, Vignesh C (2016) Indian J Sci Technol 9(42):1-6. <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i42/103308>
- 13 Silva P, de Brito J (2013) Adv Concr Constr 1(1):65-84. <http://doi.org/10.12989/acc.2013.1.1.065>
- 14 Huang X, Hwang JY, Gillis JM (2003) J Miner Mater Charact & Eng 2(1):11-31.
- 15 Raposeiro da Silva P, de Brito J (2016) Mater Struct 49:2749-2766. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0683-6>
- 16 Mistrya R, Roy TK (2016) Perspect Sci 8:307-309. <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.04.061>
- 17 Burdonov AE, Barachtenko VV, Zelinskaya EV, Suturina EO, Burdonova AV, Golovnina AV (2012) Magazine of Civil Engineering 9:14-22. (In Russian). <http://doi.org/10.5862/MCE.35.2>
- 18 Karenov RS (2012) Bulletin of KarSU [Vestnik KarGU] 1(65):50-56. (In Russian)
- 19 Kizilshhtein LYa, Dubov IV, Shpincgluz AL, Parada SG (1995) Constituents of the heat power stations ashes and slags [Komponenty zol i shlakov TES]. Energoatomizdat, Moscow, Russia. (In Russian)
- 20 Zyryanov VV, Zyryanov DV (2009) Fly ash – technogenic raw material [Zola unosa – tekhnogennoye syr'ye]. IIC "Maska", Moscow, Russia. (In Russian)
- 21 Andreyena LN, Borbat VF (2009) Bulletin of Omsk University [Vestnik Omskogo universiteta] 2:141-151. (In Russian)
- 22 (2005) ASTM C 618-05 Standard specification for coal fly ash and raw or calcined pozzolan for use as a mineral admixture in concrete, ASTM Int – Testing method.
- 23 (2014) Fly-ash for concrete. Accessed 28 August 2017.
- 24 Kisilev MG, Savich VV, Pavich TP (2006) Science and technique [Nauka i tehnika] 1:38-41. (In Russian)
- 25 Strizhak EA (2010) The study of the homogeneity of rubbers with mono- and binary compositions of nanostructured carbon filler [Issledovaniye odnorodnosti rezin s mono- i binarnymi kompozitsiyami nanostrukturirovannogo uglerodnogo napolnitelya]. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences, Russian Correspondence Institute of Textile and Light Industry, Moscow, Russia. (In Russian)
- 26 Dupres S, Long DR, Sotta P, Albouy P (2009) Macromolecules 42(7):2634-2644. <http://doi.org/10.1021/ma900006y>

- 27 Lykin AS (2009) Questions practical tire manufacturing technology [Voprosy prakticheskoy tekhnologii izgotovleniya shin] 5:9. (In Russian)
- 28 Kiseleva EA (2011) Investigation of the interaction of elastomers with carbon fillers of various dispersity and structure [Issledovaniye vzaimodeystviya elastomerov s uglerodnymi napolnitelyami razlichnoy dispersnosti i struktur]. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences, AN Kosygin GTU, Moscow, Russia.
- 29 Kokhanovskaya OA (2012) Study of the effect of the morphology and physicochemical properties of dispersed carbon on the formation of filled gel matrices based on water-soluble polymers of the structure [Izucheniye vliyaniya morfologii i fiziko-khimicheskikh svoystv dispersnogo ugleroda na protsess obrazovaniya napolnennykh gelevykh matrits na osnove vodorastvorimyykh polimerov struktury]. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences, Omsk STU, Omsk, Russia.
- 30 EN ISO 10545. Appendix 1. EN ISO norms for ceramic tiles – Testing methods.
- 31 GOST 8462-85. Wall materials. Methods for determination of ultimate compressive and bending strength. Approved and enacted 1985-01-18. Publishing house of standards, Moscow, USSR.
- 32 GOST 12730.3-78 Concretes. Method of determination of water absorption. Approved and enacted by the Decree of the USSR State Committee for Construction Affairs of 12/22/78 N 242. Standartinform, Moscow, Russia, 2007.
- 33 GOST 473.1-81 Chemically resistant and heat resistant ceramic wears. The method for determination of acid resistance. Approved and enacted by the Resolution of the State Committee of the USSR on Standards of June 22, 1981 N 3035. Standards Publishing House, Moscow, USSR.





## МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Матвеева И.В., Мейрман Ф.С., Нурсапина Н.А., Сатыбалдиев Б.С., Тузова Т.В., Шалабаев Ж.С., Шыныбек Б.А.</i> Концентрирование изотопов урана соосаждением на активированном угле и гидроксиде железа (III) в полевых условиях.....	4-11
<i>Кауменова Г.Н., Сарсенова Р.О., Кажденбек Б., Абдухалыков Д.Б., Жексенбаева З.Т., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С.</i> Окислительная переработка пропана в важные нефтехимические продукты на нанесенных ванадиевых катализаторах.....	12-18
<i>Каирбеков Ж.К., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Муртезаоглу К., Ермолдина Э.Т.</i> Влияние механохимической активации и $\gamma$ -радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт .....	20-26
<i>Ketegenov T., Khan N., Tyumentseva O., Karagulanova A.</i> The study of fly ash filler behaviour in the polymer matrix of polyethyleneterephthalate .....	28-36

## CONTENTS

<i>Matveyeva I.V., Meiirman F.S., Nursapina N.A., Satybaldiyev B.S., Tuzova T.V., Shalabayev Zh.S., Shynybek B.A.</i> Concentration of uranium isotopes by <i>in-situ</i> coprecipitation on activated coal and iron (III) hydroxide .....	4-11
<i>Kaumenova G.N., Sarsenova R.O., Kazhdembek B., Abdyhalykov D.B., Zheksenbaeva Z.T., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S.</i> Oxidative processing of propane into important petrochemical products on deposited vanadium catalysts.....	12-18
<i>Kairbekov Zh.K., Suimbayeva S.M., Jeldybayeva I.M., Murtezaoglu K., Yermoldina Ye.T.</i> The effect of mechanochemical activation and $\gamma$ -radiation to a depth of coal catalytic hydrogenation of deposit Mamyt.....	20-26
<i>Ketegenov T., Khan N., Tyumentseva O., Karagulanova A.</i> The study of fly ash filler behaviour in the polymer matrix of polyethyleneterephthalate .....	28-36