

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

6 (414)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2015 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2015**

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

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

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

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

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

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

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

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

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

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

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

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

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

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 53 – 60

**MODIFICATION OF COAL WITH ORE CATALYSTS
AND THEIR ACTIVITY IN HYDROGENATION****D. A. Baiseitov, Sh. E. Gabdrashova, M. I. Tulepov, A. K. Akylbai,
O. Dalelhanuly, G. A. Esen, Zh. B. Kudyarova, Zh. R. Ualiev, Z. A. Mansurov**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: tulepov@rambler.ru

Keywords: coal, polymers, hydrogenation, paste formers, Balkhash concentrate, catalysts, mechanical activation.

Abstract. Natural materials containing iron compounds can be used as available catalysts of coal hydrogenation. However, a deep degree of conversion of the organic coal is reached, usually at high pressure of hydrogen and high concentrations of catalysts in the coal oil paste. In this regard, the prospect of the use of iron ore materials as catalysts for the hydrogenation of coal is linked to the development of effective methods of their activation. As a object of investigation was chosen coal of Karazhir deposit and Ekibastuz coal of Central region of Kazakhstan. As a catalyst was used a concentrate containing pyrite and chalcopyrite with a total content of Fe- 24%, Cu - 30%, Al - 12%, sulfur S - 12%. X-ray fluorescence studies and elemental analysis was carried out using microprobe "ФОКУС - М2М» and mechanical activation was carried out in the mill-activator of centrifugal planetary mill. Changes of the surface and structure was studied by scanning electron microscope Ntegra Thermo. The effect of highly dispersive iron containing concentrates of Balkhash deposit as a catalyst on hydrogenation indicators of brown coal of Karazhir deposit was investigated. Catalysts was obtained by mechanochemical activation of concentrate followed by dispersion in a coal in the presence of polyethylene paste former. The use of an activated catalyst containing pyrite on hydrogenation of coal in tetralin allows to achieve practically complete decomposition of OMC into liquid and gaseous products and the yield of maltenes was obtained in the presence of activated catalyst dispersed into tar –petroleum residue and polyethylene – hydrogen donor.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЯ РУДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ
И ИХ АКТИВНОСТЬ В ГИДРОГЕНИЗАЦИИ****Д. А. Байсейтов, Ш. Е. Габдрашова, М. И. Тулепов, А. К. Акылбай,
О. Далелханулы, Г. А. Есен, Ж. Б. Кудьярова, Ж. Р. Уалиев, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: уголь, полимеры, гидрогенизация, пастообразователи, балхашский концентрат, катализаторы, механоактивация.

Аннотация. Природные материалы, содержащие соединения железа, могут быть использованы как доступные катализаторы гидрогенизации угля. Однако глубокая степень конверсии органического угольного вещества достигается, как правило, при высоких давлениях водорода и больших концентрациях, катализаторов в углемасляной пасте. В этой связи, перспектива использования железорудных материалов в качестве катализаторов гидрогенизации угля связана с разработкой эффективных методов их активирования. В качестве объекта исследования был выбран уголь месторождения Каражира и Экибастузский Центрального региона Казахстана. В качестве катализаторов использовался концентрат представляющий собой смесь пиритов и халькопиритов с общим содержанием Fe - 24 %, Cu - 30%, Al - 12% и серы S - 12%. Рентгенофлуоресцентные исследования и элементный анализ проводили при помощи микроанализатора «ФОКУС-М2М»,

а механоактивирование осуществляли в мельнице-активаторе центробежно-планетарной мельницы. Изменения поверхности и структуры изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа NtegraTherma. Исследовано влияние высокодисперсных железосодержащих концентратов Балхашского месторождения в качестве катализаторов на показатели процесса гидрогенизации бурого угля Каражирского месторождения. Катализаторы получали механохимическим активированием концентрата, с последующим диспергированием в угле в присутствии полиэтиленового пастообразователя. Применение активированного катализатора, содержащего пирит, при гидрогенизации угля в тетралине позволяет достичь, практически, полного разложения ОМУ в жидкие и газообразные продукты и выход мальтенов 56,1 масс. % был получен в присутствии активированного катализатора, диспергированного в гудрон – нефтяного остатка и полиэтилена – доноров водорода.

Известно, что природные материалы, содержащие соединения железа, могут быть использованы как доступные катализаторы гидрогенизации угля. Однако глубокая степень конверсии органического угольного вещества достигается, как правило, при высоких давлениях и больших концентрациях водорода и катализаторов в углемасляной пасте. В этой связи перспектива использования железорудных материалов в качестве катализаторов гидрогенизации угля связана с разработкой эффективных методов их активирования [1-8].

Рудные катализаторы используются, как правило, в виде относительно крупных частиц с низкой удельной поверхностью. Увеличить дисперсность таких материалов можно путем тонкого механического измельчения [9], что приводит не только к увеличению их удельной поверхности, но часто и к изменению их химических свойств. Так, в [10] отмечается изменение реакционной способности халькопирита при его механохимическом активировании. Детальные исследования показали, что наблюдаемый эффект связан с нарушением кристаллической решетки образца [11]. Механохимическое активирование может инициировать химические превращения, такие как разложение вещества или его взаимодействие с окружающей средой. Например, при механической обработке пирита происходит его разложение в пирротин, который затем окисляется до гидросульфата железа [12].

Одним из перспективных направлений в области получения жидких продуктов из угля [13-16] является их механохимическая обработка растворителя и угля. При механообработке угольного свойства происходит его диспергирование, вследствие чего увеличивается удельная поверхность, образование на вновь созданной поверхности разрушения активных центров с возможной диссоциацией на них молекул растворителя, увеличение концентрации свободных радикалов, ослабление в результате многократных деформаций всех видов связей ионообразование относительно низкомолекулярных продуктов [17].

Все это обуславливает повышение растворимости механоактивированных углей в органических растворителях и увеличение их реакционной способности при дальнейших химических превращениях [18, 19]. Полученные результаты [20] подтвердили, эффективность предварительной механохимической обработки угольной пасты в процессе ожигения углей «Каражира» и «Кияктинский» и это приводит к увеличению продуктов на 3-10 %.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования для проведения процессов совместной гидрогенизации угля и пластмасс и исследования структуры и состава углей был выбран уголь месторождения Каражира и Экибастузский Центрального региона Казахстана.

В качестве катализаторов использовался концентрат Балхашского месторождения представляющего собой смесь пиритов и халькопиритов с общим содержанием Fe- 24 %, Cu - 30%, Al - 12% и серы S - 12%.

Рентгенофлуоресцентные исследования и элементный анализ твердого образца проводили на микроанализаторе «ФОКУС - М2М» с использованием Fe-излучения в диапазоне от 2 до 37 В. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали аналитическим методом в тетрагональной сингонии.

Механоактивирование природного концентрата Балхашского концентрата (БК) и модельного железосодержащего катализатора на основе оксида меди и FeCl₃(МК) осуществляли в мельнице-

активаторе центробежно-планетарной мельницы. В барабан активатора загружали 15 г рудного катализатора с размером частиц менее 0,5 мм и 10 г стальных шаров диаметром 8 мм. Обработку проводили при частоте вращения барабана 1820 об/мин, что создавало центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами 600 м/с^2 .

Изменения поверхности и структуры выявляли с помощью сканирующего электронного микроскопа NtegraThermас режимами освещения - «на просвет» и «на отражение». Микроскоп также представлял информацию о элементном и количественном содержании исследуемого материала, в частности, минеральную составляющую исследуемого материала.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофлуоресцентного анализа Балхашского концентрата (рисунок 1), основной кристаллической фазой в отобранных образцах рудных катализаторов после механоактивации является гематит и халькопирит, переходящий в пирит. При гидрогенизации угля гематит восстанавливается в магнетит, пирит разлагается в пирротин.

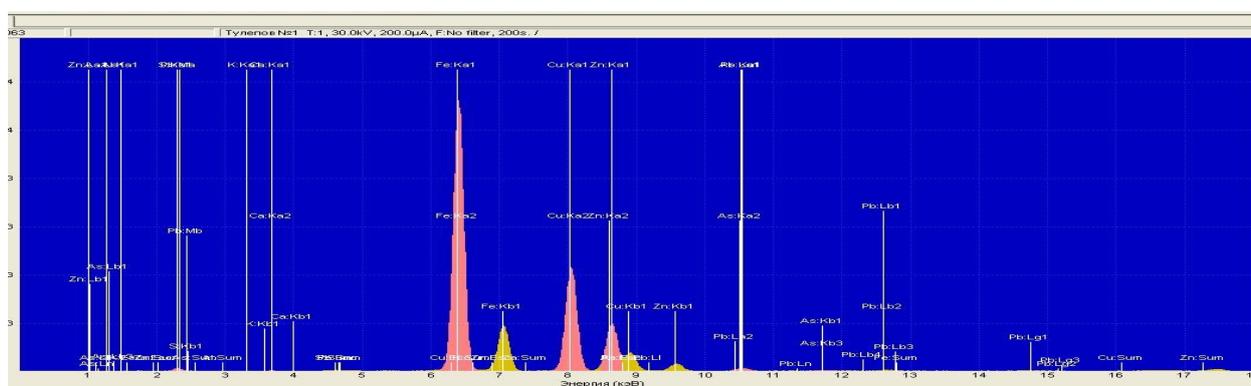


Рисунок 1 – Рентгенофлуоресцентный анализ механоактивированного Балхашского концентрата (БК)

Элементный и фазовый анализ рудного катализатора до и после механоактивации представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав рудных образцов до и после механоактивации

Образцы	Состав, %					
	Fe	Zn	Al	Cu	Cl	S
Элементный анализ						
МК	41,4	–	–	36,5	7,3	–
БК	32,8	6,4	21,11	22,58	–	15,5
	Основная кристаллическая фаза					
Фазовый анализ	Исходный образец			После механоактивации		
МК	CuO, FeCl ₃			Fe ₂ O ₃ , CuO, Cu		
БК	CuFeS ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeS ₂			Fe ₃ O ₄ , FeS, CuO, Cu		

Механохимическое активирование рудных катализаторов оказывает влияние не только на степень конверсии угля, но и на состав жидких продуктов (рисунок 2). Обработка увеличивает активность БК катализатора в реакциях превращения высокомолекулярных асфальтенов в мальтены, обладающие меньшей молекулярной массой, т.е. усиливает крекирующие свойства катализатора.

Эксперимент проводили в автоклаве емкостью 0,25 л при 430 °С. Масса сухого угля составляла 15 г, Балхашского концентрата (БК), используемого в виде катализатора - 1,5 г, тетралина - 20 мл. Выход и состав газообразных продуктов гидрогенизации угля определяли методом газовой хроматографии.

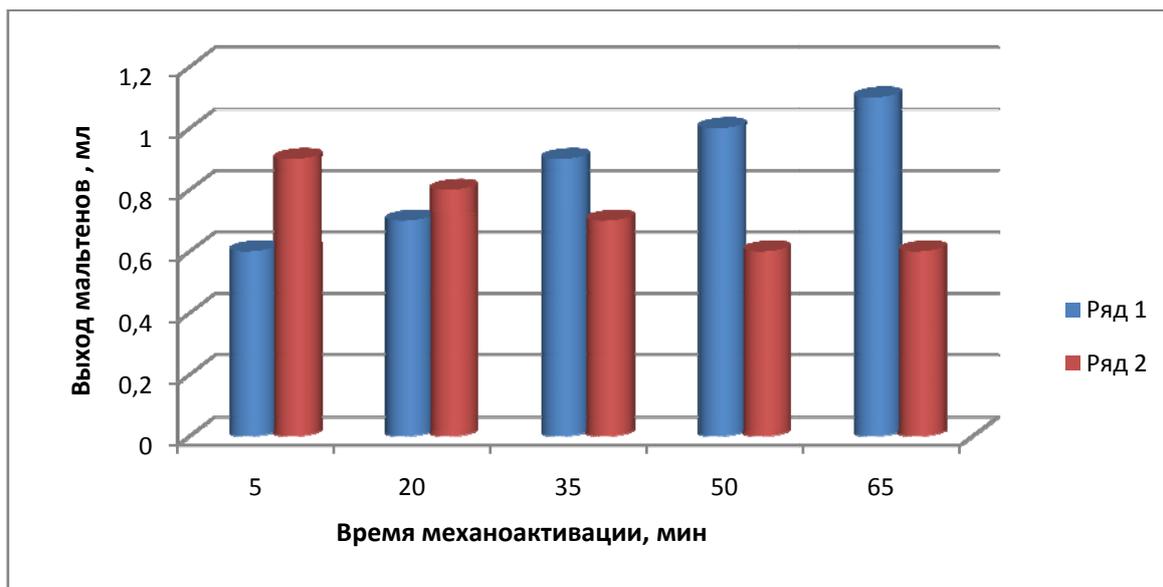


Рисунок 2 – Влияние продолжительности механоактивации катализаторов на выход мальтенов:
1 – ряд БК катализатор, 2 – ряд МК катализатор

Гидрогенизат разделяли на мальтены (гексанорастворимые) и асфальтены (бензолрастворимые - гексанорастворимые) последовательной экстракцией гексаном и бензолом, соответственно. По количеству нерастворимого в бензоле остатка рассчитывали степень превращения органической массы угля (ОМУ). Выход мальтенов рассчитывали как разность между степенью превращения ОМУ и выходом асфальтенов и газов.

Из сопоставления результатов исследования БК катализатора и его модельного аналога (МК) испытаниями при гидрогенизации угля (рисунок 2) следует, что при малом времени механоактивирования, степень конверсии ОМУ увеличивается в зависимости от катализатора БК. В то же время, при дальнейшей обработке (более 20 мин) существенного увеличения активности катализатора не происходит, и конверсия ОМУ не изменяется.

Активность модельного катализатора МК даже снижается при одновременном снижении конверсии ОМУ при непродолжительном активировании, однако затем стабилизируется. Таким образом, полученные результаты показывают, что эффект механохимического активирования обусловлен не только увеличением удельной активности рудного катализатора, но и, вероятно, изменением каталитических свойств поверхности. Эти изменения, по-видимому, могут быть связаны с нарушением кристаллической структуры образца в результате интенсивного механического воздействия.

Разрушение кристаллической структуры и образование различных дефектов в кристаллической решетке при механохимической обработке может приводить к изменению химических и физических свойств вещества, вплоть до возникновения новых свойств, нетипичных для этих веществ до обработки [11]. Отмечается, что приобретенные свойства в ряде случаев имеют метастабильный характер, т.е. изменяются с течением времени или при повышении температуры.

Испытания показали, что каталитическая активность БК образца снижается с увеличением времени выдержки от момента активирования до момента его использования. Так, при испытании активированного в течение 60 мин пиритного катализатора через 2 сут. после обработки степень конверсии угля составила 69%, через 14 сут. - 63 %, через 21 сут. - 59 %.

Таким образом, модифицирование железорудных катализаторов методом механохимической обработки увеличивает их активность при гидрогенизации угля в тетралине.

Применение активированного катализатора, содержащего пирит, при гидрогенизации угля в тетралине позволяет достичь, практически, полного разложения ОМУ в жидкие и газообразные продукты.

Эффект механохимического активирования, вероятно, связан с диспергированием и разрушением кристаллической структуры рудных катализаторов, проявляющихся в большей степени для грубо дисперсного образца, содержащего пирит.

В работе использовали бурый уголь Каражирского месторождения, элементный состав которого представлен ниже (рисунок 3) (% на массу абсолютно сухого, обеззоленного угля): С - 85,32; О - 14,68. Уголь измельчали до размера частиц < 0,25 мм и высушивали при 100-105 °С до влажности < 1 масс. %.

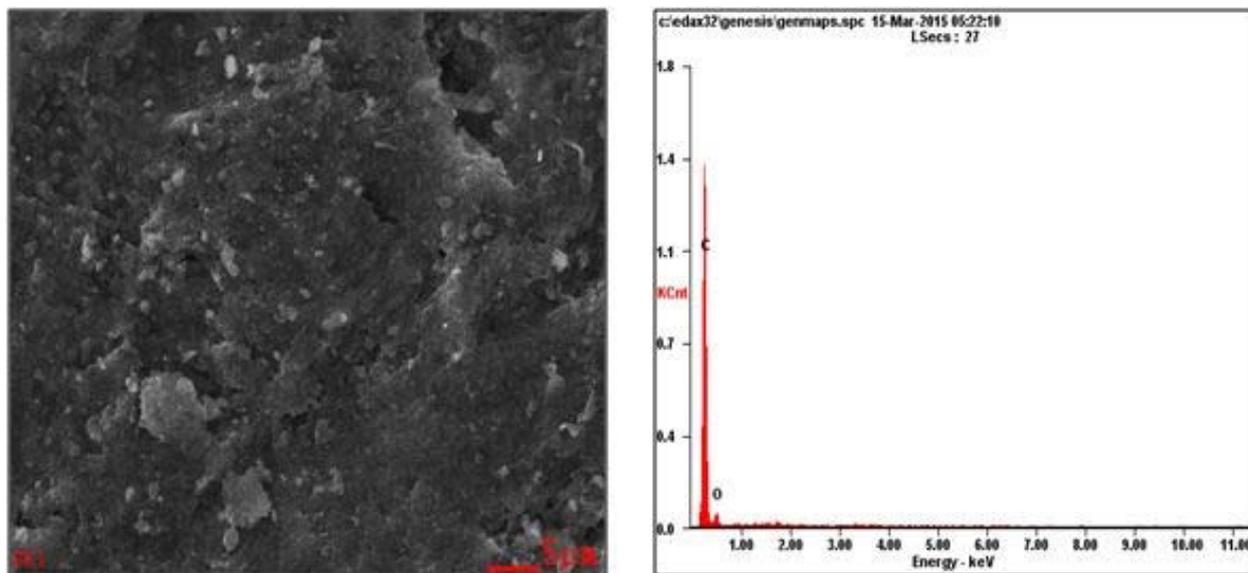


Рисунок 3 – Данные СЭМ анализа с элементным составом исходного угля

Железосодержащие катализаторы были приготовлены и введены в реакционную смесь следующими способами:

– порошкообразный Балхашский концентрат подвергали механохимической обработке в смеси с водой в центробежно планетарной мельнице - активаторе. Активированный катализатор добавляли к смеси угля и воды (2:10 масс. частей) из расчета 10 % к ОМУ и диспергировали в течение 20 мин. Затем смесь высушивали при 105 °С до влажности < 1 масс.%;

– порошкообразный концентрат, подвергнутый механохимической обработке в смеси с водой в мельнице - активаторе, добавляли к гудрону из расчета от 5 до 45 % к ОМУ и диспергировали с последующим удалением воды из смеси при 34 °С в сушильном шкафу.

Образцы угля с введенным катализатором исследовались помощью сканирующего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 10-30 кВ (рисунок 4).

Одновременно происходит уменьшение размера его частиц и агрегирование частиц с образованием крупных агрегатов. Механическое диспергирование активированного концентрата в угле не вызывает разрушение агрегатов (рисунок 4, г).

Диспергирование активированного концентрата в угле приводит к существенному уменьшению размеров и разрушению агрегатов, при этом значительная часть катализатора находится на поверхности угля в виде частиц с размерами менее 100 нм преимущественно в виде «корки» (рисунок 4, б). Вероятно, большая часть катализатора находится в высокодисперсной форме на поверхности, либо в порах угля, что не позволяет надежно его регистрировать методом сканирующей микроскопии.

Данные колебательной спектроскопии исходного угля показали (рисунок 5), что эти соединения относятся к аморфным образованиям. В частности, органическая составляющая каменных углей представляет собой смесь различных рентгеноаморфных компонентов, присутствие и количество которых меняется в ряду метаморфизма.

Физико-химические характеристики полученного угля с полимером, в частности, Раман спектр показал, что основной продукт состоит, главным образом, из углерода (не менее 90 %) и до 10 % минеральных примесей входящих в основу полимерного материала (рисунок 6).

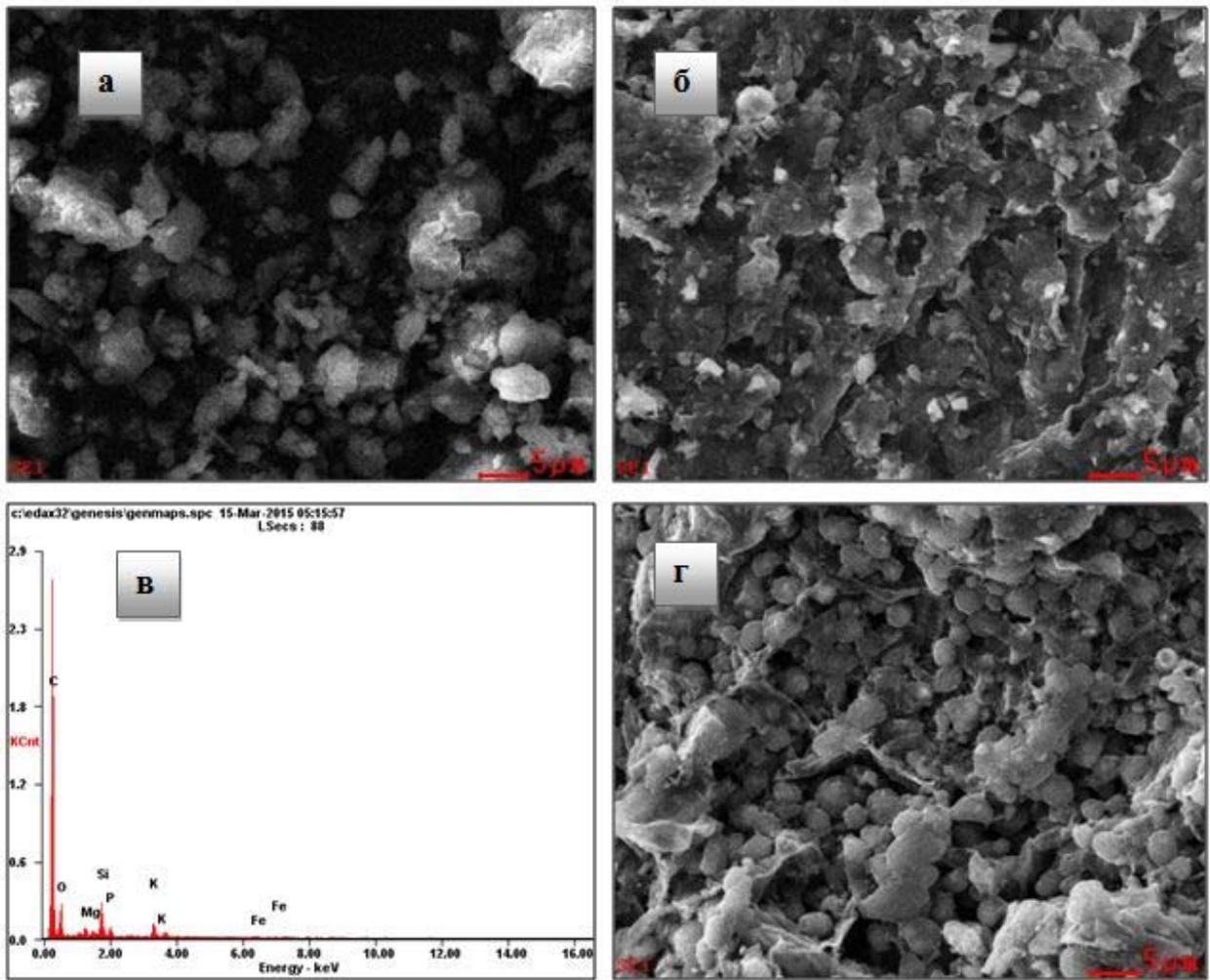


Рисунок 4 – Образцы угля с введенным катализатором

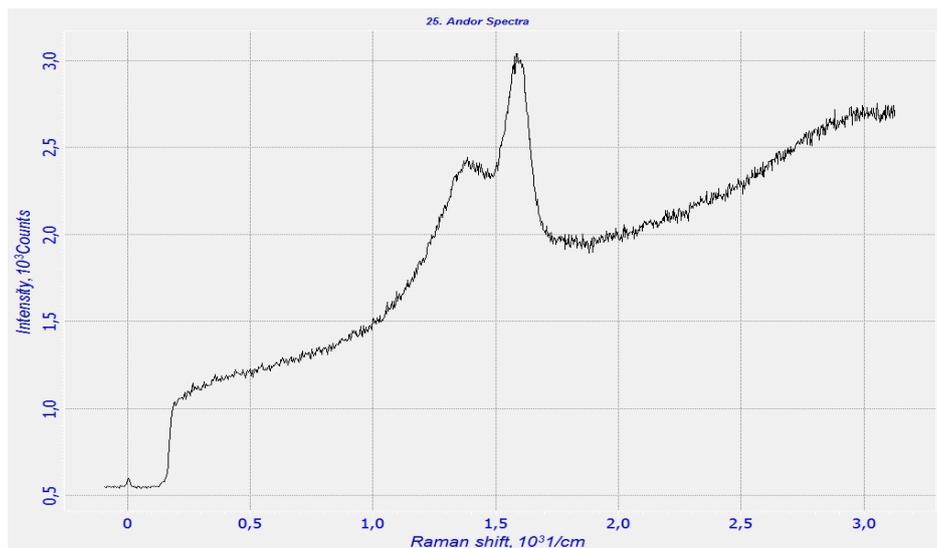


Рисунок 5 – Раман спектр исходных углеродных материалов

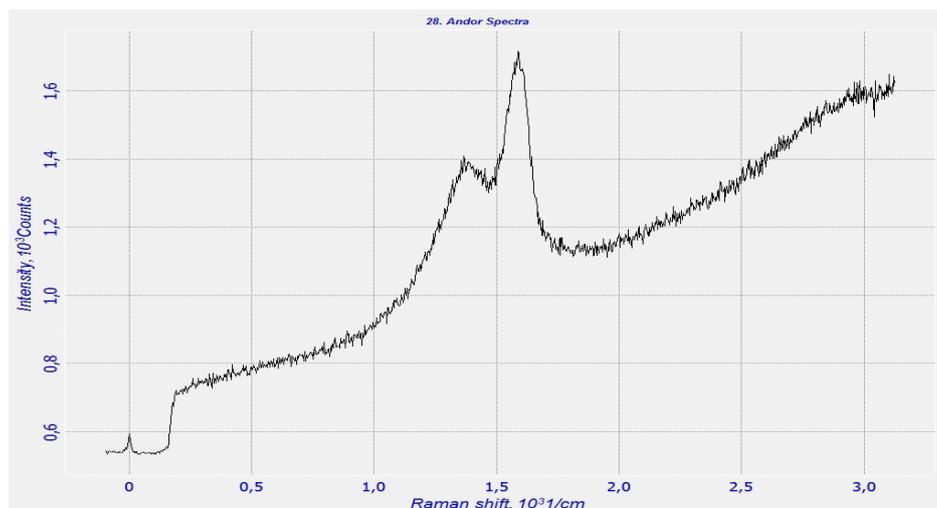


Рисунок 6 – Раман спектр угля с полимером

Заключение. Таким образом, модифицирование железорудных катализаторов методом механохимической обработки увеличивает их активность при гидрогенизации угля в тетралине.

Применение активированного катализатора, содержащего пирит, при гидрогенизации угля в тетралине позволяет достичь практически полного разложения ОМУ в жидкие и газообразные продукты.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tsuchida Y. Гидрогенизация угля с использованием железа и йода в качестве катализатора // J. Fuel Soc. Jap. – 1986.–Vol. 65. № 9. – P. 734-738.
- [2] Liu Z.Y., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. Coal Tire Coliquefaction Using an Iron Sulfide Catalyst Impregnated in Situ in the Coal // Energy & Fuels. -1995. - Vol.9. - P. 673-679.
- [3] Каирбеков Ж. К. Катализаторы гидрогенизации углей на основе сернистых соединений железа и других металлов // Вестник КазГУ. Сер. хим. – 2000. – № 1. – С. 26-33.
- [4] Wang L. Изучение свойств поверхности катализаторов на основе Fe, применяемых при прямом ожигении угля // Meitonxuebaoj. Of China Coal Soc. – 1999. – Vol. 24. № 4. – P. 420-423.
- [5] Полубенцева М. Ф. Ожигение бурого угля в присутствии железного катализатора и доноров водорода // Химия твердого топлива. – 1997. – № 6. – С. 62-70.
- [6] Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Reshetnikov O.L., Baryshnikov S.V. Modification of iron ore catalysts for lignite hydrogenation and hydrocracking of coal - derived liquids // Fuel. - 1996. -V.75. №.1.- P. 39-42.
- [7] Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor. D.B. In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction // Fuel. -1996. - Vol.75. - P. 51-57.
- [8] Платонов В. В. Нетрадиционный катализ в ожигении угля // Проблема катализа в углехимии : сб. науч.труд. АН Украины. – Киев: ИФОХИУ, 1992. С.31-40.
- [9] Крапчин И.П., Глеубердина С.Ч. Экономические аспекты переработки углей // Рос. Хим. Журн. - 1994.- Т.48. - С. 105-109.
- [10] Болдырев В.В., Ткачева К., Павлюхин Ю.Т. и др. Исследование структурных изменений в механически активированном халькопирите методом ЯГРС//Докл. АН СССР. Сер.хим. наук. - 1983.- Т. 273. № 3. - С. 643-649.
- [11] Буянов Р.Ф., Золотовский Б.П., Парамзин С.Т. и др. Механохимический синтез в приготовлениях катализаторов // 10 Всесоюз. совещ. по кинетике и механизмам химических реакций в твердом теле. - Черноглоголака.: Недра, 1989. - С. 173-177.
- [12] Ходаков Г.С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойств твердых тел //Химия твердого топлива. – 2000. – № 7. – С. 42-50.
- [13] Gao J. Исследование гидрогенизации углей КНР низкой стадии метаморфизма // Fuel. Chem. and Technol. – 1988. –Vol.16. № 4. – P. 321-327.
- [14] Григорьева Е.А., Лесникова Е.В., Смуткина З.С. Переработка угля в жидкое и газообразное топливо //Изд-е 2. М.: Тр. ИГИ.- 1982.- С. 3-12.
- [15] Малолетнев А. С. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизации углей. – М.: Недра, 1992. –128 с.
- [16] Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск.: Наука. Сиб. отделение, 1990. - 302 с.
- [17] Габдрашева Ш.Е., Есен Г., Байсейтов Д., Кудайбергенов К.К., Любчик С.Б., Абдракова Ф.Ю., Казаков Ю.В., Тулепов М.И., Мансуров З.А. Изучение химической структуры поверхности углей каражирского месторождения с использованием дериватографического анализа // Матер. VIIIмеждунар. симп. «Горения и плазмохимия» и Международная научно-техническая конференция «Энергоэффективность-2015».- Алматы : Казак университети, 2015. – С. 264-268.

[18] D.A.Baiseitov, M.I.Tulepov, L.R.Sassykova, Sh.E.Gabdrashova, E.Guldana, D.A.Zhumabai, K.K.Kudaibergenov and Z.A.Mansurov. The sorbents for collection of oil and petroleum of the phytogenesis // *Int.J.Chem.Sci.*-2015- №13.P.1027-1033. (Scopus)

[19] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Mansurov Zulkhair, Tulepov Marat. Efficiency of Agricultural Wastes for the Removal of Gasoline from Water // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015.–Vol. 751. – P. 82–85.(Scopus)

[20] Тулепов М., Сасыкова Л., Атаманов М., Ешимбетова Д., Амир Ж., Мансуров З. Гидрогенизация угля в присутствии катализаторов- концентратов балхашского месторождения // *Промышленность Казахстана*.– 2015. –№ 3. – С. 82-86.

REFERENCES

- [1] Tsuchida Y. J. *Fuel Soc. Jap.*, **1986**, Vol. 65, 9, 734– 738. (in Russ.).
- [2] Liu Z.Y., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor D.B. *Energy & Fuels*, **1995**, Vol.9, 673-679. (in Eng.).
- [3] Kayirbekov Zh.K. *Vestnik Kazgu. Ser. him*, **2000**, 1, 26–33. (in Russ.).
- [4] Wang L. *Meitonxuebaoj. Of China Coal Soc*, 1999, Vol. 24, 4, 420 – 423.
- [5] Polubentseva M. F. *Himiya tverdogo topliva*, **1997**, 6, 62–70. (in Russ.). (in Russ.).
- [6] Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G. Reshetnikov O.L., Baryshnikov S.V. *Fuel*, **1996**, V.75, 1, 39-42. (in Eng.).
- [7] Liu Z., Yang J., Zondlo J.W., Stiller A.H., Dadyburjor. *Fuel*, **1996**, Vol.75, 51- 57. (in Eng.).
- [8] Platonov V.V. *Problema kataliza v uglehimii: sb.nauch.trud, AN Ukrainy, Kiev, IFOHIY*, **1992**, 31-40. (in Russ.).
- [9] Krapchin I.P., Pleuberina S. Ch. *Rossiski Him. Zhurnal*, **1994**, V.48, 105-109. (in Russ.).
- [10] V.V.Boldyrev, K.Tkacheva, Y.T.Pavliuhin and e.t.c. *Doklad AN SSSR. Ser. him nauk*, **1983**, V.273, № 3, 643-649 (in Russ.).
- [11] Buyanov R.F., Zolotovskii B.P., Paramzin S.T and e.t.c. 10 *Vsesoiuz. sovesh po kinetike i mehanizmam himicheskikh reaktivov v tverdom tele*, Chernogolovka, Nedra, **1989**, 173-177. (in Russ.).
- [12] Hodakov G.S. *Himiya tverdogo tela*, **2000**, 7, 42-50. (in Russ.).
- [13] Gao J. *Fuel. Chem. and Technol.*, **1988**, Vol.16, 4, 321–327. (in Russ.).
- [14] Grigorieva E.A. *Izdanie 2, M.: Tr. IGI*, **1982**, 3-12. (in Russ.).
- [15] Maloletnev A.S. Production of synthetic liquid fuels of coal hydrogenation. *M. Nedra*, **1992**, 128 p. (in Russ.).
- [16] Kuznetsov B.N. Catalysis of chemical reactions of coal and biomass. *Novosibirsk.: Nauka, Sib.otdelenie*, **1990**, 302 p. (in Russ.).
- [17] Gabdrasheva Sh.E., Esen G., Baiseitov D., Kudaibergenov K.K., Liubchik S.B., Abdrakova F.Y., Kazakov Y.V., Tulepov M.I., Mansurov Z.A. *Materials of VIII International symposium «Combustion and plasma chemistry and International scientific-technical conference Energy efficiency 2015*, Almaty, Kazakh University, **2015**, 264-268. (in Russ.).
- [18] D.A.Baiseitov, M.I.Tulepov, L.R.Sassykova, Sh.E.Gabdrashova, E.Guldana, D.A.Zhumabai, K.K.Kudaibergenov and Z.A.Mansurov. *Int.J.Chem.Sci.*, **2015**, 13, 1027-1033. (in Eng.).
- [19] Kudaibergenov Kenes, Ongarbayev Yerdos, Mansurov Zulkhair, Tulepov Marat. *Applied Mechanics and Materials*, **2015**, V. 751, 82–85. (in Eng.).
- [20] Tulepov M., Sassykova L., Atamanov M., Eshimbetova D., Amir Zh., Mansurov Z. *Promyshlennost Kazahstana*, **2015**, 3, 82-86. (in Russ.).

КӨМІРДІ КЕН КАТАЛИЗАТОРЛАРЫМЕН МОДИФИЦИРЛЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯДАҒЫ АКТИВТІЛІГІ

Д. А. Байсейтов, Ш. Е. Габдрашова, М. И. Тулепов, А. К. Ақылбай,
О. Дәлелханұлы, Г. А. Есен, Ж. Б. Кудьярова, Ж. Р. Уалиев, З. А. Мансуров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көмір, полимерлер, гидрогенизация, пастатүзгіштер, балхаш концентраты, катализаторлар, механикалық активтеу.

Аннотация. Құрамында темір қосылыстары бар табиғи материалдар көмір гидрогенизациясының қолжетімді катализаторлары ретінде қолданылуы мүмкін. Дегенмен де, органикалық көмірдің конверсиясының терең дәрежесіне сутегінің жоғары қысымында және көмірмайлы пастадағы катализатордың жоғары концентрациялары кезінде қол жеткізіледі. Осыған байланысты, теміррудалы материалдарды көмір гидрогенизациясының катализаторлары ретінде қолдану перспективтілігі олардың активтеудің эффективті әдістерін жасаумен тығыз байланысты. Зерттеу объектісі ретінде Қаражир жерінің көмірі мен Орталық Қазақстандағы Екібастұз көмірі алынды. Катализатор ретінде пирит пен халькопириттен тұратын концентрат қолданылды, оның құрамындағы Fe - 24 %, Cu - 30%, Al - 12% және күкірт S - 12%. Рентгенфлуоросценттік зерттеулер мен элементтік анализді «ФОКУС-М2М» микроанализаторы көмегімен жүргізді, ал механикалық активтеуді орталық планетарлық диірменнің диірмен-активаторында жүргізді. Беттің өзгерісі мен құрылымын Ntegra Thermo сканирлеуші электронды микроскобымен зерттеді. Балқаштың жоғарыдисперсті темірқұрамды концентраттарының катализатор ретінде Қаражир жерінің қоңыр көмірінің гидрогенизация процесінің көрсеткіштеріне әсері зерттелді. Катализаторлар концентраттың механикалық активтенуі мен ары қарай полиэтиленді пастатүзгіш қатысында көмірдің диспергирленуі арқылы алынды. Тетралиндегі көмірдің гидрогенизациясы жағдайында құрамында пирит бар активтелінген катализаторды қолдану практикалық тұрғыдан, КОМ-ның сұйық және газтекті өнімдерге толық ыдырауына қол жеткізуге мүмкіндік береді және мальтеннің 56,1 масс. % шығымы гудрон мен полиэтиленге диспергирленген активтелген катализатор қатысында алынды, гудрон – мұнай қалдығы, ал полиэтилен – сутегі доноры.

Поступила 03.12.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 18.12.2015.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

8,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.