

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**

4 (418)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2016 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2016 г.

JULY – AUGUST 2016

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 **Манташян 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. Бешов**; 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, 2016

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, 2016

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 4, Number 418 (2016), 36 – 41

THE ABSORPTION OF PHOSPHOROUS HYDROGEN BY SOLUTIONS OF COPPER (I, II) SALTS. Message 1.

A.K. Borangaziyeva, R.R. Abdreimova, Zh.U. Ibraimova,
* D.N. Akbayeva, G.O. Bugubayeva, G.S. Polimbetova

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, JSC, Almaty, Kazakhstan

* Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: ak-bor@inbox.ru

Key words: phosphine, oxidation, copper, water, alcohol

Abstract. The oven gas after the electrothermal production of yellow phosphorus contains up to 95% of CO and 0,3-4% of impurity of phosphine, yellow phosphorus, hydrogen sulfide. They are characterized as flammable and potential of explosion, corrosion activity and high toxicity. The use of carbon monoxide as chemical raw materials or technological fuel is possible only after deep cleaning from phosphorus - and sulfur-containing impurities as they are catalytic poisons. Unlike the sour impurities which are removed by liquid or acid and main sorbents, the phosphine (PH₃) is neutralized only as a result of oxidation processes.

The objective of this research is selection of effective oxidation-reduction systems for low-temperature process of oxidation of phosphine in aqueous-alcoholic solutions, definition of optimum conditions. We have been revealed that at 25-70 °C in aqueous-alcoholic solutions of halogenides of CuX₂ copper (X = Cl, Br) absorption of phosphine goes quickly enough with formation of phosphorus acids. Methods of kinetics, redox-potentiometry, gas chromatography, complex of physical and chemical methods have determined the kinetics and optimum conditions of reaction. Due to the high rate and selectivity the water solutions of copper can be used for utilization of the highly toxic PH₃, which is contained in flue gases of phosphoric plants, to valuable phosphorus-containing products.

УДК 541.128.12:547.241

ПОГЛОЩЕНИЕ ФОСФОРИСТОГО ВОДОРОДА РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ МЕДИ (I, II). Сообщение 1.

A.K. Борангазиева, Р.Р. Абдреимова, Ж.У. Ибраимова,
* Д.Н. Акбаева, Г.О. Бугубаева, Г.С. Полимбетова

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

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

Ключевые слова: фосфин, окисление, медь, вода, спирт.

Аннотация. Печной газ электротермического производства желтого фосфора содержит до 95% СО и 0,3-4% примесей фосфина, желтого фосфора, сероводорода, которые характеризуются пожаро- и взрывоопасностью, коррозионной активностью и высокой токсичностью. Использование окиси углерода в качестве химического сырья или технологического топлива возможно только после глубокой очистки от фосфор- и серосодержащих примесей, так как они являются каталитическими ядами. В отличие от кислых примесей, которые удаляются жидкими или кислотно-основными сорбентами, фосфин (PH₃) обезвреживается только в результате процессов окисления.

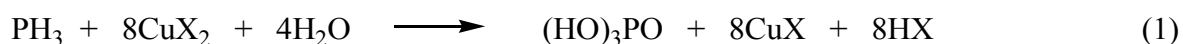
Целью данного исследования является подбор эффективных окислительно-восстановительных систем для низкотемпературного процесса окисления фосфина в водно-спиртовых растворах,

определение оптимальных условий. Установлено, что при 25-70°C в водно-спиртовых растворах галогенидов меди CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) поглощение фосфина идет достаточно быстро с образованием кислот фосфора. Методами кинетики, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, комплексом физико-химических методов установлены кинетические закономерности и оптимальные условия реакции. Благодаря высокой скорости и селективности водные растворы меди могут быть использованы для утилизации высокотоксичного PH_3 , содержащегося в отходящих газах фосфорных заводов до ценных фосфорсодержащих продуктов.

Введение. Планом мероприятий по реализации «Концепции перехода Республики Казахстан к «зеленой экономике» на 2013-2020 годы» предусмотрена разработка программы управления промышленными отходами, которая включает проблемы снижения вредного воздействия отходов на человека и окружающую среду, повторного использования отходов в качестве альтернативного источника сырья или энергии. Особенно остро стоят эти проблемы на предприятиях электротермического производства фосфора. Фосфорная промышленность имеет законченный технологический цикл от добычи фосфоритной руды до получения желтого фосфора. Многоотнажным отходом производства фосфора является высококалорийный (2800 ккал/м^3) печной газ, содержащий 90-95% монооксида углерода, 3-4% водорода, 3-4% кислорода, до 1-2% фосфористого водорода и сероводорода, 0,25% фосфора и других примесей [1-3], которые характеризуются пожаро- и взрывоопасностью, коррозионной активностью и высокой токсичностью. Предельно допустимые концентрации PH_3 , P_4 и H_2S в воздухе рабочей зоны равны 0,1, 0,03 и 10,0 мг/м^3 , соответственно. Печной газ может использоваться в качестве технологического топлива или химического сырья. Однако из-за наличия фосфор-, серосодержащих примесей он не используется, а повсеместно сжигается на «свече». Такая система «обезвреживания» приводит к интенсивному загрязнению окружающей среды. Низкое содержание примесей и большой объем выбрасываемых газов усложняют процесс утилизации печного газа. На предприятиях фосфорного производства Казахстана и за рубежом комплексную утилизацию твердых, жидких и газообразных отходов проводят при температуре 1300-1600°C [4], используют абсорбционные растворы избирательного характера [5-9], коррозионноактивные реагенты, окисление токсичных примесей при температуре 170-300°C и десятикратном избытке кислорода [10-13]. В отличие от кислых примесей, которые удаляются жидкими или кислотными сорбентами, гидрид фосфора, являющийся довольно сильным восстановительным агентом, характеризуется инертностью в кислотно-основных процессах и обезвреживается только в результате процессов окисления [14-18].

Целью данного исследования является подбор эффективных окислительно-восстановительных систем для низкотемпературного процесса окисления фосфина в водно-спиртовых растворах, определение оптимальных условий.

Нами обнаружено, что при 25-70°C поглощение фосфина идет достаточно быстро в водно-спиртовых растворах галогенидов меди CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) с образованием фосфорной кислоты (1):



Фосфорная кислота широко используется при производстве минеральных удобрений, при пайке в качестве флюса, в пищевой, деревообрабатывающей промышленности, при производстве бытовой химии и стройматериалов. Соли фосфорной кислоты входят в состав моющих, чистящих средств и применяются для смягчения воды.

Методы исследования. Поглощение фосфина в водно-спиртовых растворах солей меди изучали на проточной установке с изотермическим интенсивно встряхиваемым реактором с устройством для измерения редокс-потенциала, подачи и отбора газообразных, твердых и жидких реагентов, газометром со смесью Ar-PH_3 (0,012-1,2 об.%), реометром для измерения скорости газа. Объем реактора составлял 150 мл, жидкой фазы – 10 мл. Относительная ошибка измерения скорости поглощения и объема вступившего в реакцию PH_3 не превышала 8-10%. В реактор заливали опытный раствор, продували аргоном, включали встряхивание, измеряли редокс-потенциал и вводили газовую смесь Ar-PH_3 . Скорость подачи газовой смеси регулировали таким

образом, чтобы после реактора концентрация PH_3 составляла $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} об. %. В ходе эксперимента непрерывно измеряли редокс-потенциал (φ , В), скорость поглощения PH_3 (W , моль/л мин), количество поглощенного PH_3 (Q , моль/л) на момент времени опыта (τ , мин), периодически анализировали состав жидкой и газовой фаз. Опыты проводили до прекращения поглощения PH_3 . Газовую смесь $\text{Ag} - \text{PH}_3$ получали кислотным разложением Zn_3P_2 , осушали гранулированным NaOH . Анализ газов на содержание PH_3 проводили методами хроматографии, иодометрии и колориметрии, неорганические кислоты и соли фосфора методом фотоколориметрии по количеству окрашенных комплексов ванадомолибдофосфата [19, 20]. Стационарный редокс-потенциал каталитического раствора в течение всего процесса непрерывно измеряли с помощью милливольтметра рН-121 и устройства, состоящего из каломельного и платинового электродов со шлифом, смоченным раствором KCl в качестве электролитического ключа.

Результаты исследования и их обсуждение. С целью установления кинетики поглощения фосфина водно-спиртовыми растворами галогенидов меди изучено влияние температуры, концентрации реагентов на скорость и селективность процесса (1). Типичные конверсионные и потенциометрические кривые поглощения фосфина представлены на рисунках (1-3).

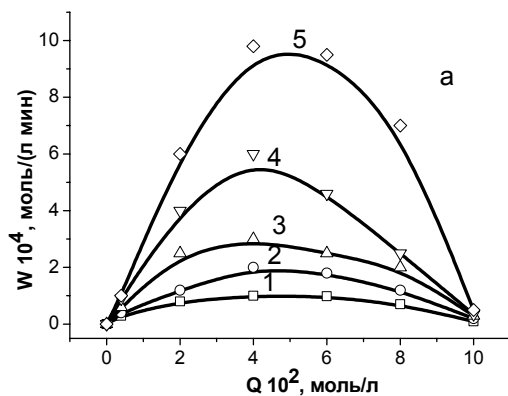


Рисунок 1 - Поглощение PH_3 водным раствором CuCl_2 .
Условия реакции: PH_3 0,012 об.%; 20°C ; CuCl_2 0,94; HCl : 1 - 2,3; 2 - 4,5; 3 - 5,4; 4 - 6,0; 5 - 8,0, моль/л.

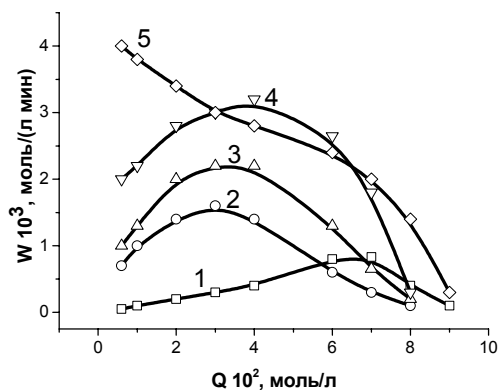
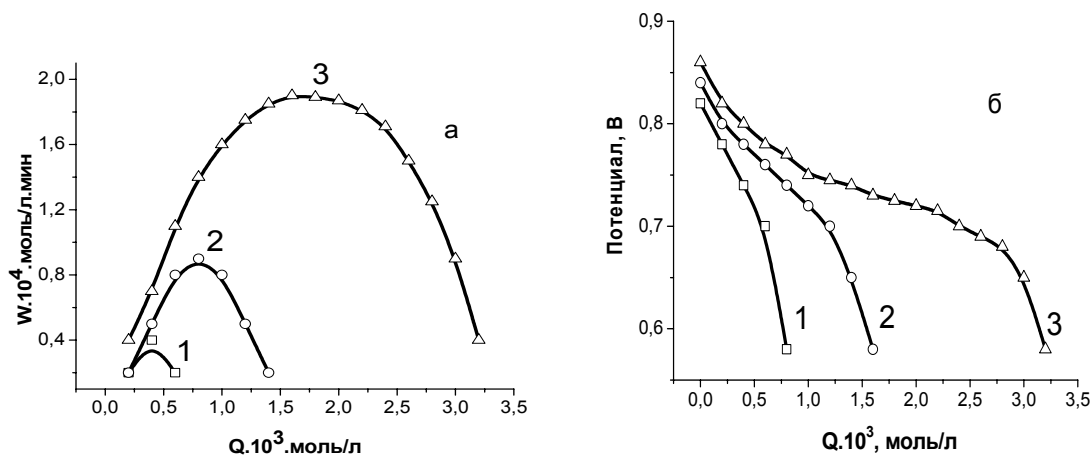


Рисунок 2 - Поглощение PH_3 водным раствором CuCl_2 . Условия реакции: PH_3 0,012 об.%; 20°C ; CuCl_2 0,8; HCl 8,0; $\text{KI} \cdot 10^4$: 1 - 0,1; 2 - 2,0; 3 - 4,0; 4 - 8,0; 5 - 12,0, моль/л.

При введении PH_3 - Ag газовой смеси в опытный раствор меди наблюдается поглощение PH_3 и постепенное смещение редокс-потенциала Cu(II)/Cu(I) в катодную сторону с образованием белого осадка меди (I). Отличительной чертой реакции PH_3 с комплексами Cu(II) является ее автокаталитический характер. В течение опытов по мере увеличения концентрации Cu(I) , скорость реакции повышается и достигает максимума при концентрации $\text{Cu(I)} \cong \text{Cu(II)}$, а затем падает до нуля, количество поглощенного фосфина соответствует стехиометрии реакций (1). Водные растворы хлоридов и бромидов Cu(II) окисляют PH_3 с заметной скоростью ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л мин) лишь при высокой концентрации HCl или HBr (рисунок 1). При введении иодид-ионов $10^{-5} - 10^{-3}$ моль/л резко повышается скорость реакции (рисунок 2). При $C_{\text{I}} < 10^{-3}$ конверсионные кривые проходят через максимум, а при $C_{\text{I}} > 10^{-3}$ максимум исчезает. Начальные скорости реакции близки к нулю, когда концентрация иодид-ионов порядка 10^{-4} и ниже. Повышение концентраций галогенид-ионов, меди, кислоты, спирта, температуры реакционного раствора, парциального давления фосфина способствует возрастанию скорости процесса. Количество поглощенного PH_3 соответствует стехиометрии реакции (1) и увеличивается с ростом концентрации Cu(II) в растворе (рисунок 3 а). Характер потенциометрических кривых указывает на то, что происходит полное восстановление Cu(II) до Cu(I) в изученных условиях (рисунок 3 б). Повышение концентрации кислоты до 8,0 моль/л при постоянной концентрации остальных компонентов раствора уменьшает

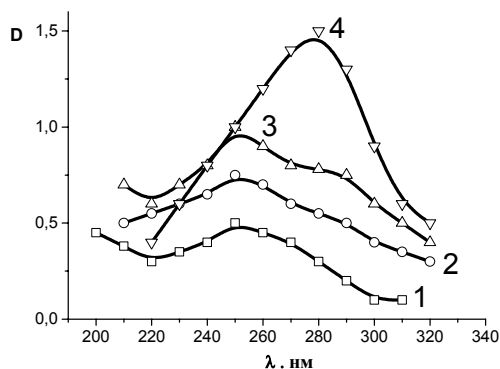
активность воды и способствует образованию координационно-насыщенных галогенидных комплексов Cu(II), характеризующихся высокой активностью в реакции (1).



Условия реакции: PH_3 0,012 об.%; 20°C ; KI $6,8 \cdot 10^{-5}$; HBr 2,4; KBr 0,8;
 $\text{CuBr}_2 \cdot 10^2$: 1 – 0,6; 2 – 1,2; 3 – 2,4, моль/л

Рисунок 3 – Конверсионные (а) и потенциметрические (б) кривые поглощения PH_3 водным раствором CuBr_2

УФ-спектры CuCl_2 , снятые в соляно-кислых спиртовых растворах, по сравнению со спектрами поглощения этих ионов в водных растворах, смещены в длинноволновую область. Повышение концентрации RON до 40% сопровождается только увеличением оптической плотности, а последующее повышение спирта приводит как к росту оптической плотности, так и к плавному смещению полосы в длинноволновую область, что свидетельствует о смене водной сольватной оболочки на спиртовую (рисунок 4).



Условия реакции: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (% вес.): 1 – 0; 2 – 18,3; 3 – 36,0; 4 – 72,0.

Рисунок 4 – УФ-спектры водно-спиртовых растворов CuCl_2

Действие спирта на кинетику процесса аналогично действию ионов водорода и галогенид-ионов. Повышение C_{RON} способствует уменьшению активности воды, извлечению ее из координационной сферы и образованию координационно-насыщенных галогенидных комплексов меди. В сухих спиртовых растворах окисление PH_3 кислородом происходит в отсутствие HCl с образованием эфиров кислот фосфора [16-18].

Скорость реакции в области относительно низких концентраций LiX , HX ($< 3,0$ моль/л) увеличивается с ростом температуры, концентрации Cu(II) , Cu(I) , PH_3 , LiX , HX и описывается уравнением (2)

$$W = k[\text{Cu(II)}]_{\Sigma}^{0,5} [\text{Cu(I)}]_{\Sigma}^{0,5} [\text{PH}_3]_{\Sigma} [\text{X}^-]_{\Sigma}^2 [\text{H}^+]_{\Sigma}, \quad (2)$$

где k – константа скорости, $л^4/(моль^4 \cdot мин)$; $[Cu(II)]_{\Sigma}$, $[Cu(I)]_{\Sigma}$, $[X^-]_{\Sigma}$, $[H^+]_{\Sigma}$ – концентрации

$Cu(II)$, $Cu(I)$. X^- , H^+ , моль/л; $[PH_3]_{\Sigma}$ – концентрация PH_3 в жидкой фазе, моль/л. При $40^\circ C$, $X = Cl^-$, $k = (0,1 \pm 0,01) л^4/(моль^4 \cdot мин)$; $E^\ddagger = (73,2 \pm 3,7) кДж/моль$; $\Delta S^\ddagger = (-2,0 \pm 0,1) Дж/(моль \cdot K)$; при $25^\circ C$, $X = Br^-$, $k = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^2 л^4/(моль^4 \cdot мин)$; $E^\ddagger = (30 \pm 1,5) кДж/моль$; $\Delta S^\ddagger = (-112 \pm 5,4) Дж/(моль \cdot K)$.

Выводы. Таким образом, кинетические закономерности окисления фосфина в растворах солей меди (II, I), константы скорости и активационные параметры позволили установить оптимальные условия процесса поглощения фосфина: $25-50^\circ C$, PH_3 0,15-2,5 об.%, CuX_2 0,5-1,0, HX 4,0-8,0 моль/л. Благодаря высокой скорости и селективности, водные растворы меди могут быть использованы для утилизации высокотоксичного PH_3 , содержащегося в отходящих газах фосфорных заводов до ценных фосфорсодержащих продуктов.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0222/ГФ4 «Комплексная переработка печного газа фосфорного производства в товарную углерод-, кислород- и фосфорсодержащую продукцию» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Технология фосфора. Под ред. В.А. Ершова, В.Н. Белова. – Л., Химия. – 1979. – 336 с.
- [2] Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений / Под ред. Э.Я. Тарата, Л., Химия. 1979. 207 с.
- [3] Zhou Zh., Gao H. Experimental Study on Combustion Characteristic of Yellow Phosphorus Tail Gas // Energy Procedia. – 2012. – V. 16. – P. 763-768.
- [4] Патент SU 962721. Тлеукулов О. М., Молдабеков Ш.М., Альжанов Т.М., Атабаев М.Д., Пименов С.Д., Балымбетов К.Ш., Кадырбеков Р.Н. Способ утилизации отходов фосфорного производства. – 1982.
- [5] Wang X., Ning P., Chen W. Studies on purification of yellow phosphorus off-gas by combined washing, catalytic oxidation, and desulphurization at a pilot scale // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 80. – P. 519-525.
- [6] Wang X., Ning P., Shi Y., Jiang M. Adsorption of low concentration phosphorus off-gas by impregnated activated carbon // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 171. – P. 588-593.
- [7] Ning P., Wang X., Bart H.-J., Tian S., Zhang Y., Wang X.-Q. Removal of phosphorus and sulfur from yellow phosphorus off-gas by metal-modified activated carbon // Journal of Cleaner Production. – 2011. – V. 19. – P. 1547-1552.
- [8] Ma L., Ning P., Zhang Y., Wang X.-Q. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon // Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 137 – P. 471-479.
- [9] Liping Y., Honghong Y., Xiaolong T., Ping N., Qiongfeng Y., Zhiqing Y. Effect of rare earth addition on Cu-Fe/AC adsorbents for phosphine adsorption from yellow phosphorous tail gas // Journal of Rare Earths. – 2010. – V. 28. – P. 322.
- [10] Батъкаев Р.И., Молдабеков Ш.М. Утилизация вторичных энергоресурсов в производстве фосфора // Сб. Новости Казахстана, Алматы. – 2000. – № 3. – С. 24-27.
- [11] Бишимбаев В. К., Батъкаев Р.И. Комплексное использование техногенных отходов производства фосфора // Вестник Национальной Академии Наук. – 2010. – № 2. – С.12-16.
- [12] Жакупов К.Т., Байжуманов Т.Е., Тлебаев Б.К. Разработка технологической схемы утилизации печного газа // Вестн. ТарГУ им. М.Х. Дулати. – Тараз. – 2006. – № 1. – С.58-61.
- [13] Хараз Д.И., Псахис Б.И. Пути использования вторичных энергоресурсов в химических производствах. – М.: Химия, – 1984. – 224 с.
- [14] Полимбетова Г.С., Абдраимова Р.Р., Борангазиева А.К. Каталитическая переработка фосфора и отходов фосфорной промышленности // Известия НАН РК. Сер.хим. – 2007. – № 2. – С. 6-9.
- [15] Polimbetova G.S., Aleshkova M.M., Borangazieva A.K., Ahmetov A.D. Carbon Sorbents – The Basis of Catalysts of Phosphine's Redox Transformations // Coal Utilization & Fuel Systems: Тезисы докл. 32 intern. technic. conf., Флорида, США 10-15 июня 2007 г. /Флорида – 2007. – P 467-471.
- [16] Polimbetova G.S., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Borangazieva A.K. Oxidation of phosphorus hydrogen by redoxpolymers // Nauka Studia. – 2010. – № 4. – P. 48-56.
- [17] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Borangazieva A.K. The Synthesis of Organophosphorus Compounds from Phosphine and Alcohols in the Presence of Quinones and Redox Polymers on their Basis // Eurasian Chemico-Technological J. – 2012. – V. 14, №. 3. – P. 191-199.
- [18] Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А. Окислительное гидрокселирование фосфина в водно-спиртовых растворах п-бензохинона // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 777-780.
- [19] Соловьева Т.В., Хрусталева В.А. Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе. – М.: Медицина. – 1974. – 300 с.
- [20] Перегуд Е.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. – М.: Химия. – 1970. – 330 с.

REFERENCES

- [1] Technology of phosphorus. Under the editorship of V.A. Yershov, V.N. Belov. *L.: Chimiya*, **1979**, 336 p. (In Russ.).
- [2] Purification of gases in production of phosphorus and phosphoric fertilizers / Under the editorship of E.Ya. Tarat, L.: *Chimiya*, **1979**, 207 p. (In Russ.).
- [3] Zhou Zh., Gao H. *Energy Procedia*, **2012**, 16, 763-768. (In Eng.).
- [4] SU 962721 patent. Tleukulov O. M., Moldabekov Sh.M., Alzhanov T.M., Atabayev M.D., Pimenov S.D., Balimbetov K.Sh., Kadyrbekov R.N. Way of recycling of phosphoric production, **1982**. (In Russ.).
- [5] Wang X., Ning P., Chen W. *Separation and Purification Technology*, **2011**, 80, 519-525. (In Eng.).
- [6] Wang X., Ning P., Shi Y., Jiang M. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 171, 588-593. (In Eng.).
- [7] Ning P., Wang X., Bart H.-J., Tian S., Zhang Y., Wang X.-Q. *Journal of Cleaner Production*, **2011**, 19, 1547-1552. (In Eng.).
- [8] Ma L., Ning P., Zhang Y., Wang X.-Q. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 137, 471-479. (In Eng.).
- [9] Liping Y., Honghong Y., Xiaolong T., Ping N., Qiongfeng Y., Zhiqing Y. *Journal of Rare Earths*, **2010**, 28, 322-327. (In Eng.).
- [10] Batkayev R. I., Moldabekov Sh.M. *News of Kazakhstan, Almaty*, **2000**, 3, 24-27 (In Russ.).
- [11] Bishimbayev V.K., Bat'kayev R.I. *Bulletin of National Academy of Sciences*, **2010**, 2, 12-16. (In Russ.).
- [12] Zhakupov K.T., Bayzhumanov T.E., Tlebayev B.K. *Bulletin of M.H. Dulati Taraz State University*, **2006**, 1, 58-61. (In Russ.).
- [13] Haraz D.I., Psakhis B.I. Ways of use of secondary energy resources in chemical productions. M.: *Chimiya*, **1984**, 224 p. (In Russ.).
- [14] Polimbetova G. S., Abdreimova R.R., Borangaziyeva A.K. *News of NAN RK. Ser. Khim.*, **2007**, 2, 6-9. (In Russ.).
- [15] Polimbetova G.S., Aleshkova M.M., Borangaziyeva A.K., Ahmetov A.D., *Coal Utilization & Fuel Systems: Proceed. of 32 Intern. technic. conf., Florida, USA, June, 10-15, 2007*, 467-471. (In Eng.).
- [16] Polimbetova G.S., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Borangaziyeva A.K. *Nauka Studia*, **2010**, 4, 48-56. (In Eng.).
- [17] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K. *Eurasian Chemico-Technological J.*, **2012**, 14(3), 191-199. (In Eng.).
- [18] Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B. A. *Journal of physical chemistry*, **2014**, 88(5), 777-780. (In Russ.).
- [19] Solovyova T.V., Khrustalyova V.A. Guide on the definition methods of harmful substances in atmospheric air. M.: *Medicina*, **1974**, 300 p. (In Russ.).
- [20] Peregud E.A., Bykhovskaya M.S., Gernet E.V. Fast methods of definition of harmful substances in air. M.: *Chimiya*, **1970**, 330 p. (In Russ.).

МЫС (I, II) ТҮЗДАРЫНЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРІМЕН ФОСФОРЛЫ СУТЕГІНІҢ ЖҰТЫЛУЫ. Хабарлама 1.

**А.К. Борангазиева, Р.Р. Абдреймова, Ж.У. Ибраимова,
* Д.Н. Акбаева, Г.О. Бугубаева, Г.С. Полимбетова**

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
* әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: фосфин, тотығу, мыс, су, спирт.

Аннотация. Сары фосфордың электротермиялық өндірісінің пеш газы құрамында 95%-ға дейін СО және 0,3-4% фосфиннің, күкіртті сутегінің, сары фосфордың қоспалары бар. Олар жану және жарылу қауіптілігімен, коррозиялық белсенділігімен және жоғары зияндылығымен сипатталады. Көміртегі оксидін химиялық шикізат немесе технологиялық отын ретінде қолдану, оны фосфор- және күкіртқұрамды қоспалардан тереңдетіп тазалаудан кейін ғана мүмкін болады, себебі олар каталитикалық улар болып табылады. Сұйық немесе қышқыл - негізді сорбенттермен жойылатын қышқылды қоспалардан айырмашылығы, фосфин (РН₃) тотығу процесінің нәтижесінде ғана залалсыздандырылады.

Берілген зерттеудің мақсаты сулы-спиртті ерітінділерде фосфиннің төменгі температуралық тотығу процесі үшін тиімді тотығу-тотықсыздану жүйелерін таңдау, қолайлы жағдайларын анықтау болып табылады. Мыс галогенидтерінің CuX₂ (X= Cl, Br) сулы-спиртті ерітінділерінде 25-70⁰ С температурада фосфиннің фосфор қышқылдарын түзіп жұтылуы тез жүретіні анықталды. Кинетика, редокс-потенциометрия, газды хроматография әдістерімен және физика-химиялық әдістер кешенімен реакцияның кинетикалық заңдылықтары және қолайлы жағдайлары анықталды. Жоғары жылдамдық пен селективтіліктің арқасында мыстың сулы ерітінділерін фосфор өндіру зауыттарынан шығатын газдарда болатын өте зиянды фосфинді бағалы фосфорқұрамды өнімдерге дейін қайта өңдеу үшін қолдануға болады.

Поступила 02.07.2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Ильин А.И., Исламов Р.А., Ланкина М.В., Буркитбаев М.М., Сабитов А.Н., Жумабаев М.Р. Изучение противомикробных свойств модифицированной твином-80 наносеры.....	5
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н., Яскевич В.И.	
Каталитические свойства железо(II)-содержащих геллан-неорганических композитов.....	12
Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Бағашарова Б.М. Превращение пропан-пропиленовой фракции на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах в ароматические углеводороды.....	20
Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибраимова Г.Н. Синтезирование коагулянтов при поляризации переменным током последовательно соединенных электролизеров, содержащих железный и алюминиевый электроды.....	28
Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Ибраимова Ж.У., Акбаева Д.Н., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.	
Поглощение фосфористого водорода растворами солей меди (I, II). Сообщение 1.	36
Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Акбаева Д.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С. Кинетика и механизм окисления фосфина кислородом в растворах комплексов меди (I, II). Сообщение 2.....	42
Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Борангазиева А.К. Особенности процессов комплексообразования иона палладия (II) с поливинилпирролидоном.....	48
Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И. Неокислительная конверсия C ₁ -C ₄ -углеводородов на биметаллическом Mo-Zn / Al ₂ O ₃ +ZSM – катализаторе.....	56
Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Мырышова А.С., Кадирбаева А.С. Растворение алюминиевого электрода в растворе HCl+Na ₂ SO ₄ при поляризации переменным током.....	62
Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током в растворе сульфата натрия.....	68
Гылымхан Н.Т., Жумағалиева Ш.Н., Абилов Ж.А. Получение полимерных лекарственных форм экстракта из растения Тамарикс.....	74
Мырзабек А.Б., Токтабаева А.К., Тумабаева А.М. Исследование физико-химических свойств полимерных комплексов на основе плуроника.....	81
Рамазанов К. Р. Кумольная технология производства поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон): проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана.....	87
Сартова Ж.Е., Сағандықова Г.Н., Алимжанова М.Б. Определение консервантов в составе безалкогольных напитков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	96
Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В., Утешева А.А. Влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия.....	105