

Ryskaliyeva A.B., Nesterova S.G., Abilov Zh.A., Sultanova N.A.

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan
e-mail: ringo_apple@mail.ru

A comparative inquiry of microelement constituents of bryophytes of the family Orthotrichaceae, Hypnaceae, Leskeaceae, Pottiaceae and Brachytecaceae collected in Almaty, South Kazakhstan and Balhash regions was carried.

УДК 536.11

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИСУЛЬФИД КАЛЬЦИЯ

Г.В. Абрамова, М.М. Буркитбаев, Н.М. Доскалиева

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Рассмотрена одна из важнейших современных проблем - разработка новых путей переработки и применения природной и техногенной серы. Представлены результаты исследования о влиянии соотношения исходных компонентов и условий процесса на степень полисульфидности и выход продукта - полисульфида кальция

По запасам минерального сырья Республика Казахстан занимает одно из ведущих мест в мире и может быть отнесена к числу его крупнейших поставщиков. Одним из важных элементов приоритетов Стратегии «Казахстан – 2030» является «...освоение богатых природных ресурсов, которые могут стать надежной основой для национального суверенитета и территориальной целостности страны». Интересы государства, определенные стратегией «Казахстан-2030» и стратегией инновационно-индустриального развития Республики Казахстан (Послание Президента народу от 29 января 2010 г.) для вхождения в конкурентоспособные государства мира, требуют в первую очередь развития отраслей, связанных с глубокой переработкой сырьевых запасов Республики Казахстан.

Элементарная сера является важным и крупнотоннажным видом химического сырья. В настоящее время ее производство в РК значительно превышает потребление. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке постоянно возрастающих объемов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среде. Так, только на предприятиях «Тенгизшевройла» в настоящее время скопилось до 10 млн. тонн серы.

Весьма актуальным в настоящее время является практическое получение материалов широкого назначения на основе переработки природной серы и серосодержащих отходов РК. И наиболее перспективными в этом плане являются новые наукоемкие серосодержащие материалы, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширяют использование серы в нетрадиционных материалоемких сферах (материаловедческая направленность использования серы).

Препарированные формы серы сами являются вспомогательными продуктами или полупродуктами с ценными эксплуатационными свойствами, а в ряде случаев и готовыми продуктами и препаратами.

Ценные специфические свойства серы - гидрофобность, бактерицидные и связующие свойства, низкая токсичность, хемостойкость в кислых средах - создают неплохие предпосылки для решения вышеуказанной проблемы. Однако существуют и ограничения, связанные с хрупкостью серы, плохой совместимостью с различными партнерами, трудной

растворимостью, специфическим запахом и др.

И перспективным направлением является получение полисульфидов. Именно полисульфиды, содержащие три и более цепочечных атомов серы, являются наиболее предпочтительными партнерами серы в плане совместимости с ней. Этому способствуют прежде всего близость энергии связи -S-S- и взаимная растворимость.

Полисульфид кальция в настоящее время широко известен в качестве препарата «известково-серный отвар» и применяется для защиты лесных и сельскохозяйственных растений от грибковых заболеваний и насекомых-вредителей. А получают его взаимодействием серы с известью в воде при 100° С. В результате реакции образуются преимущественно полисульфиды кальция (64-67%) и побочные продукты – тиосульфат кальция (23-38%), карбонат кальция (0.3-1.1%), и остается 5-11% непрореагировавшей серы. Этот препаративный способ имеет существенные недостатки: длительность процесса, жесткие условия реакции, большое образование побочных продуктов, выделение сероводорода в процессе применения, что является факторами, существенно ограничивающими его применение.

Нами предлагается способ получения концентрированных растворов мономерного полисульфида кальция (CaS_n) на основе серы, извести и сероводорода (может быть использован и газ, образующийся в качестве отхода различных химических производств). Предлагаемый метод синтеза CaS_n позволяет утилизировать техногенные серу и сероводород (при необходимости).

Материалы и методы

В работе использованы промышленные сера, оксид кальция, сульфид железа (II) и соляная кислота. Сероводород получен реакцией обмена. Степень полисульфидности определена иодометрическим методом. Методы исследования: рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы, электронная микроскопия.

Результаты и обсуждение

Установлено, что увеличение поверхности порошка серы в 40 раз позволяет повысить растворимость серы в среде и, соответственно, сократить время ее растворения в щелочном растворе. Ввод газообразного сероводорода в массу, содержащую гашеный оксид кальция и измельченную серу, обеспечивает достаточно легкий синтез CaS_n с высоким выходом; при этом снижается температура реакции, повышается селективность и сокращается продолжительность реакции (70-90 мин.).

Результаты проведенного исследования влияния соотношения компонентов и температуры на степень полисульфидности и выход продукта представлены в таблице 1, из которой следуют, что в данных условиях получены довольно высокие концентрации водных растворов полисульфида кальция.

Таблица 1 - Условия получения и состав полисульфида кальция

№	Соотношение CaO : S : H ₂ O: изб. H ₂ S (в молях)	Температура процесса, °С	Концентрация раствора CaS _n (% масс.)	экспер. значение n в CaS _n
1	1 : 2,5 : 15: изб. H ₂ S	60÷70	29,1	3,6
2	1 : 3,0 : 15: изб. H ₂ S	70÷80	30,5	3,5
3	1 : 3,0 : 15,5: изб. H ₂ S	80÷90	30,9	3,3
4	1 : 4,0 : 15: изб. H ₂ S	75÷85	31,5	3,8

Содержание полисульфида в продукте близко к 100 %. Побочные продукты практически отсутствуют.

В результате кристаллизации из раствора в вакуум-эксикаторе получены игловидные кристаллы желто-оранжевого цвета. Результаты рентгенофазового и энергодисперсионного анализов выявили, что структура этого вещества соответствует структуре минерала bazhenovite (Calcium sulfide sulfate hydroxide hydrate) /1-2/.

Исследования показали, что полисульфид кальция является продуктом

многофункционального назначения, например, его можно использовать в качестве удобного источника высокодисперсной серы (нано): при взаимодействии раствора полисульфида кальция с раствором соляной кислоты выделяется сера в аморфном состоянии /3/. Поэтому полученный продукт – полисульфид кальция – можно использовать в сельском хозяйстве в качестве источника высокодисперсной серы.

На этой основе можно предложить ее использование в сельском хозяйстве для обработки широко используемых органических и минеральных удобрений (карбамид и др.) для регулирования скорости высвобождения удобрения, что предотвращает его потери из-за быстрого растворения в почве и приводит к экономии средств. Одновременно в почву вводится и сера - положительный момент, имея в виду общее истощение питательной серы в почве Казахстана из-за интенсивного земледелия.

Водный раствор полисульфида кальция можно успешно использовать в сельскохозяйственной практике также в качестве средства защиты лесных и сельскохозяйственных растений от грибковых заболеваний и насекомых-вредителей, а также для получения некоторых лекарственных препаратов (в отличие от известного под названием "известково-серный отвар" препарата он свободен от присущих тому недостатков).

Предварительные исследования также показали, что растворы полисульфида кальция можно успешно использовать для модификации свойств пористых материалов (бумага), что значительно улучшают ее физико-механические характеристики (влаго- и морозостойкость) и, как установлено, более удобно и технологичнее по сравнению с используемой в таких случаях пропиткой расплавами серы при повышенных температурах.

Таким образом, создаются вполне реальные возможности перехода от исходного сырья – природной и техногенной серы - к конечным продуктам - специальным материалам широкого назначения.

Литература

/1/ Доскалиева Н.М., Абрамова Г.В. Способ получения полисульфида кальция. Молодежь и наука: реальность и будущее: Материалы III Международной научно-практической конференции / Редкол.: В.А. Кузьмищев, О.А. Мазур, Т.Н. Рябченко, А.А. Шатохин: в 6 томах. – Невинномысск: НИЭУП, 2010. – С. 112-114.

/2/ Доскалиева Н.М., Абрамова Г.В. Новый способ получения полисульфида кальция / Тезисы докладов. Международная конференция студентов и молодых ученых «Мир науки» под девизом: «Интеллектуальный прорыв: молодежь, наука и инновация», Алматы, 19-22 апреля 2010 г. – С. 192.

/3/ Абрамова Г.В., Доскалиева Н.М. Источник высокодисперсной серы // Вестник КазНУ. Сер. химическая. – 2010. - №3 (59). – С. 396-398.

КӨПФУНКЦИОНАЛЬДЫ КАЛЬЦИЙ ПОЛИСУЛЬФИДИ

Г.В. Абрамова, М.М. Буркитбаев, Н.М. Доскалиева

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Қазіргі заманның ең маңызды проблемаларының бірі – табиғи және техногенді күкірттің қолданылуы мен өңдеудің жаңа жолдарын жасау қарастырылған. Түзетін компонент қатынастарының ықпалы және полисульфид дәрежесі процессінің жағдайы және өнім шығымы – кальций полисульфидінің зерттеу нәтижелері көрсетілген.

MULTIFUNCTIONAL CALCIUM POLYSULFIDE

G. V. Abramova, M.M. Burkitbayev, N. Doskalieva

Al-Farabi Kazakh national university

One of the most important contemporary issues - the development of new ways of processing and use of natural and anthropogenic sulfur was considered. The results of studies on the impact of the ratio of initial components and process conditions on the degree of polysulphide and yield of calcium polysulfide were given.

УДК 541.128+668.73

КАТАЛИТИЧЕСКО-КАВИТАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

К.А. Жубанов, Ма Фэн Юнь, М.И. Байкенов, Г.Г.Байкенова

Синдзянский университет КНР, КарГУ им. Е.А.Букетова

В статье рассмотрено влияние кавитационно-каталитического воздействия на первичную каменноугольную смолу в присутствии псевдогомогенных катализаторов.

При термической обработке углей в интервале температур 400-600⁰С выделяются первичные смолы /1/. Выход первичной смолы из углей Шубаркольского разреза составляет 9-12% на сухую массу исходного вещества.

В отличие от первичных смол высокотемпературная каменноугольная смола обладает более высокой плотностью $> 1160 \text{ кг/м}^3$ и представляет собой смесь многоядерных ароматических соединений в первичных смолах заметно большое содержание фракции выкипающих до 170⁰С и фенолов (15-20%) /1/. Однако в отличие от переработки смол высокотемпературного коксования, промышленные технологии переработки первичных смол с получением товарной продукции в настоящее время в СНГ отсутствует.

Для переработки высокотемпературных смол используются традиционные методы обезвоживание, фракционирование и обесфеноливание.

В настоящее время возрос интерес к нетрадиционным методам переработки тяжелого и твердого углеводородного сырья (уголь, высоковязкая нефть, нефтяные остатки и каменноугольная смола).

Использованием механохимии /2,3/ исследования влияния динамических нагрузок и ударных волн носит комплексный характер и сопровождается разогревом вещества, возрастанием давления и тем самым увеличивается энтропия.

Целью данной работы является исследование каталитического влияния в процессе кавитационной обработки солей металлов на изменение индивидуального состава первичной смолы.

Материалы и методы

В качестве каталитической добавки использовали х/ч кристаллогидрат сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) и кристаллогидрат сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$), в виде водных растворов с концентрацией 1% сульфата железа и 2% сульфата никеля. Растворы соли сульфата железа и никеля добавляли 3об/% на исходную массу первичной смолы. Для получения псевдогомогенных катализаторов (ПГК) использовали один из методов предложенный в работе /4/. Согласно /4/ возможно, что при кавитационной обработке смеси состоящей из водных растворов солей железа или никеля и первичной смолы создаются условия, обеспечивающие образование каталитическо - активной формы ПГК. Продолжительность кавитационной обработки первичной смолы осуществляли в течение 0-5 минут. Индивидуальный химический состав первичной каменноугольной смолы представлен в таблице 1.

Условия проведения опытов по исследованию влияния каталитическо-кавитационной обработки первичной каменноугольной смолы приведен в таблице 2, где указаны номер эксперимента, температура, время обработки, количество добавляемой воды и раствора