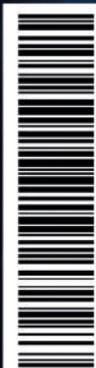


НОВОСТИ НАУКИ КАЗАХСТАНА

Научно-технический журнал Vol. 2(157) 2023



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ГОСУДАРСТВЕННОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
ЭКСПЕРТИЗЫ



www.vestnik.nauka.kz

НОВОСТИ НАУКИ КАЗАХСТАНА

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№2 (157)

Научно-технический журнал **«Новости науки Казахстана»** публикует статьи по следующим направлениям фундаментальных и прикладных исследований: технические и сельскохозяйственные науки, науки о Земле, пищевая и перерабатывающая промышленность, экономика, науковедение, стандартизация и пр.

Журнал основан в 1989 г. и выходит 4 раза в год.

Предназначен для профессорско-преподавательского состава вузов, докторов PhD, магистрантов, студентов и сотрудников научно-исследовательских институтов, предприятий и организаций, а также работников министерств и ведомств.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

М.К. Бапиева (главный редактор)

М.Е. Сейткалиева (ответственный секретарь)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Р.Г. Бияшев, д.т.н.; **К.А. Исаков**, д.т.н.; **К.Д. Досумов**, д.х.н., проф.;

С.Е. Соколов, д.т.н., акад. МАИН; **Б.Р. Ракишев**, д.т.н., акад. НАН РК;

Ж.С. Алимкулов, д.т.н.; **М.Т. Велямов**, д.б.н., проф., акад. НАН РК;

Ю.А. Юлдашбаев, д.с.-х.н. (Россия);

М.А. Рахматуллаев, д.т.н. (Узбекистан);

А. Сладковски, д.т.н., проф. (Польша);

Д. Пажес, гл. специалист (Франция)

Республика Казахстан, 050026, г. Алматы,

ул. Богенбай батыра, 221

Тел./факс: +7 727 355 55 01 внт 204

e-mail: bapiyeva@inti.kz, n.nauka@inti.kz

www.vestnik.nauka.kz

СОДЕРЖАНИЕ

ЭНЕРГЕТИКА

**Диханбаев К. К., Икрамова С. Б., Мырзалы Е. Б., Жайлыбаев И. Т.,
Төрахмет С.**

Солнечный элемент с покрытием из мультикристаллического пористого кремния 6

МАШИНОСТРОЕНИЕ

Нурисламов Р. М., Кензин Н. Р., Нефедов А. Н., Абильмагжанов А. З.

Моделирование установки газодифракционного разделения 13

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Раимбекова А.С.

Новые неорганические материалы многофункционального действия на основе техногенного сырья..... 18

**Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И., Нарманова Р.А., Ахатаев Н.А.,
Жаппарбергенов Р.У., Канжар С.А.**

Получение биочара из рисовой шелухи и соломы 25

Кыдырали С.Е., Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И.

Получение карбонитрида титана в режиме высокотемпературного горения 33

МАЗМҰНЫ

ЭНЕРГЕТИКА

**Диханбаев К.К., Икрамова С.Б., Мырзалы Е.Б., Жайлыбаев И.Т.,
Төрахмет С.**

Мультикристалды кәукті кремниймен қапталған күн батареясы 6

МАШИНА ЖАСАУ

Нүрисламов Р.М., Кензин Н. Р., Нефедов А.Н., Әбілмағжанов А.З.

Газды фракциялау қондырғысын модельдеу 13

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЯ ӨНЕРКӘСІБІ

Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Раимбекова А.С.

Техногендік шикізат негізіндегі көпфункционалды әсері бар
жаңа бейорганикалық материалдар 18

**Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И., Нарманова Р.А., Ахатаев Н.А.,
Жаппарбергенев Р.У., Канжар С.А.**

Күріш қауызы және сабаннан биочар алу 25

Қыдырәлі С.Е., Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И.

Жоғары температуралы жану режимінде титан карбонитридін алу 33

CONTENT

ENERGY

**Dikhanbayev K.K., Ikramova S.B., Myrzaly Ye.B., Zhaylybayev I.T.,
Torakhmet S.**

Solar element coated with multi-crystalline porous silicon.....6

MECHANICAL ENGINEERING

Nurislamov R.M., Kenzin N. R., Nefedov A. N., Abilmagzhano A.Z.

Modelling a gas fractionation plant 13

CHEMICAL ENGINEERING. CHEMICAL INDUSTRY

Kubekova Sh. N., Kapralova V. I., Raimbekova A. S.

New inorganic materials of the multi-functional action based on technogenic raw
materials..... 18

**Appazov N.O., Akylbekov N.I., Narmanova R.A., Akhatayev N.A.,
Zhapparbergenov R.U., Kanzhar S.A.**

Obtaining biochar from rice husk and straw.....25

Kydyrali S.Y., Gabdrashova S.E., Tulepov M.I.

Production of titanium carbonitride in the high-temperature combustion mode.....33

СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

К.К. Диханбаев¹, С.Б. Икрамова¹, Е.Б. Мырзалы¹, И.Т. Жайлыбаев¹, С. Терахмет¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматривается кремниевый солнечный элемент с антиотражающим покрытием из пористого мульткристаллического кремния, осажденного методом электрохимического анодирования к n-слою p-n-перехода. Минимум спектр отражения пористого мк-Si с увеличением плотности тока анодизации травления смещается в коротковолновую область, а также границы зерен поверхности мульткристаллического кремния активно пассивируются водородными связями: SiH, SiH₂, SiH₃. Показаны, что фоточувствительность образцов мк-Si СЭ с пористым мк-Si в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм выше из-за низкого поверхностного отражения по сравнению с исходным образцом. Показано, что использование модифицированного травителя позволило увеличить заводскую эффективность СЭ с 13,5% до 16% благодаря пористости слоя. Показаны выходные параметры полученного солнечного элемента.

Ключевые слова: Кремний, мульткристаллический, пористость, антиотражения, пассивация, плотность тока, анодизации, пропускание света.

Введение. В настоящее время мульткристаллический кремний по праву считается базовым материалом для фотоэлектрических преобразователей наземного применения в ряду монокристаллическим кремнием, составляющим основу полупроводниковой электроники.

Свойства обоих материалов традиционно задаются легированием расплава при их направленной кристаллизации на основе мульткристаллического кремния полупроводниковой чистоты, получаемого из газовой фазы кремнийсодержащего соединения [1]. При существующей тенденции роста объемов производства солнечных модулей [2] основной проблемой остается высокая стоимость получения кремния полупроводниковой чистоты. Наиболее дешевым способом получения мульткристаллического кремния требуемого качества является очистка (рафинирование) металлургического кремния до «солнечного» качества [3].

В данной работе был исследован пористый слой мк-Si (мульткристаллический кремний) сформированный посредством электрохимического анодирования на эмиттерном

n⁺-слое мульткристаллического солнечного элемента (мк-Si СЭ). Измерения интегрального отражения и спектральной чувствительности показали, что свежеприготовленный пористый слой действует как эффективное антиотражающее покрытие. Использование модифицированного состава электролита [4] позволило увеличить фоточувствительность исходных образцов мк-Si СЭ в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм. Кроме того, у -Si СЭ с пористым слоем существенно повышен ток короткого замыкания, при этом другие параметры претерпевают незначительные изменения. У полученного пористого слоя наблюдается фотолюминесценция (ФЛ).

В настоящее время больше половины солнечных элементов (СЭ) производится из мульткристаллического кремния (мк-Si). По сравнению с монокристаллическим кремнием (с-Si) мульткристаллический материал гораздо дешевле и проще в технологии изготовления. Однако этот материал содержит большое количество примесей и структурных дефектов, в результате чего время жизни неос-

новых носителей заряда составляет менее 10 мкс, что является недостаточным для достижения высокой эффективности СЭ. Высокого значения КПД достигают путем увеличения времени жизни неосновных носителей заряда за счет пассивации водородом [5], а также с помощью геттерирования PbS [6] и алюминием [7]. Кроме того, увеличение эффективности мк-Si СЭ достигается формированием на фронтальной поверхности антиотражающего покрытия [8] и обычной химической текстурированием в водном растворе NaOH [9].

Целью данного раздела является исследование возможности применения пористого мк-Si слоя в качестве антиотражающего покрытия в структуре мультикристаллического солнечного элемента.

Методика эксперимента. Нами были изготовлены СЭ на основе мк-Si с антиотражающим слоем из пористого мк-Si, который является геттерирующим и пассивирующим покрытием. Исходными образцами служили готовые СЭ из мк-Si с традиционным антиотражающим покрытием и КПД 13,5% фирмы «Baysix». Вместо традиционного антиотражающего слоя нами был сформирован слой пористого мк-Si в процессе электрохимического анодирования в растворе HF: этоксиэтанол в соотношении 1:3 при плотности тока 20 мА/см² и 2 мА/см² и времени анодизации 60 с. Электрохимическое анодирование проводилось при комнатной температуре в тefлоновой ячейке. Размер кольцевой площадки травления составлял 0,785 см². После травления площадь готового образца СЭ с круглым обрезом отрезан в окружность показанный на рисунке 1. Предварительно заводской оксидный слой химически удален в растворе 10% растворе HF-фтористоводородной кислоты. При этом тыльный сплошной контакт и лицевые сеточные контакты были защищены, чтобы избежать повреждения омических контактов. Затем полученные образцы промывались в деионизованной воде и просушивались.

Спектральные и вольтамперные характеристики мк-Si СЭ с пористым мк-Si слоем исследовались для свежеприготовленных пористых мк-Si слоев.

Измерения вольтамперной характеристики проводились на установке с использованием платы сбора данных фирмы National Instruments №1-6251 с компьютерным наблюдением.

Измерение ФЛ проводилось при комнатной температуре на установке КСВУ-23 с использованием в качестве источника излучения импульсного лазера ИЛГИ-503 на молекулярном азоте, работающего в квазинепрерывном режиме на длине волны 337 нм. Измерения ИК-спектров пористого кремния проводилось на Фурье – спектрометре FTIR-1700 Perkin-Elmer в области 400-4000 см⁻¹.

Спектральная характеристика до и после облучения записывалась на установке, собранной на базе ИКС-21 в диапазоне длин волн 400-1100 нм.

Интегральное отражение измерялось в диапазоне 300-1200 нм на установке λ-35.

Конструкция мк-Si СЭ с пористым мк-Si слоем представлена на рисунке 1.

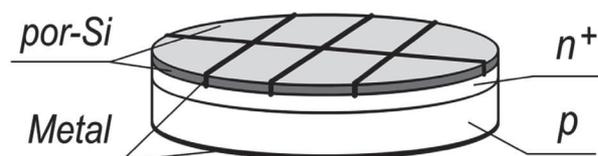


Рисунок 1 - Конструкция мк-Si СЭ с пористым мк-Si слоем

Глубина пористого мк-Si слоя выбиралась таким образом, чтобы не превосходила толщину p-n-перехода, а также глубину вожденного Al контакта. Иначе наблюдаем, резкое возрастание последовательного сопротивления, что и приводит к ухудшению эффективности солнечного элемента.

Пористость слоя подтверждалась путем снятия спектров фотолюминесценции (ФЛ) свежеприготовленных образцов. Максимум пика наблюдался при 590 нм в диапазоне длин волн 500-740 нм. Фотолюминесценция в данной работе не приводилось, как известно, пористый слой кремния всегда обладает экситонной фотолюминесценцией [11].

Обсуждение результатов. Для подтверждения пористости мультикристаллического покрытия было измерено спектр фотолюминесценции пористого слоя в интервале длин волн от 300 нм до 800 нм. Из рисунка видно, что максимум интенсивности спектра ФЛ находится на длине волны около 600 нм. Нанокристаллиты сосредоточены именно, в красной области возле 600 нм.

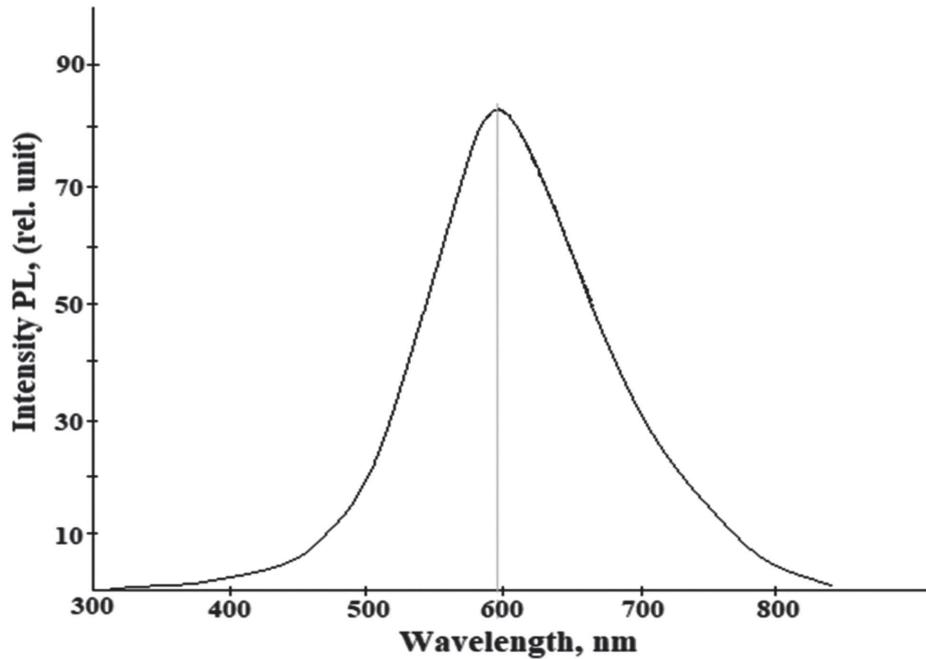


Рисунок 2 - Спектр фотолюминесценции мк-por-Si

На рисунке 2 приведены интегральные спектры отражения полученных пористых мк-Si слоев и отражение традиционного мк-Si слоя [10]. Из спектров видно, что минимум отражения традиционного мк-Si слоя находится в видимой области порядка 620 нм с коэффициентом отражения порядка 3% с резким повышением отражения в коротковолновой области. Тогда как минимум спектра отражения с пористым мк-Si слоем явно сдвинут в коротковолновую область с пиком порядка 430 нм и коэффициентом отражения 1,5% с дальнейшим увеличением отражения в длинноволновой области.

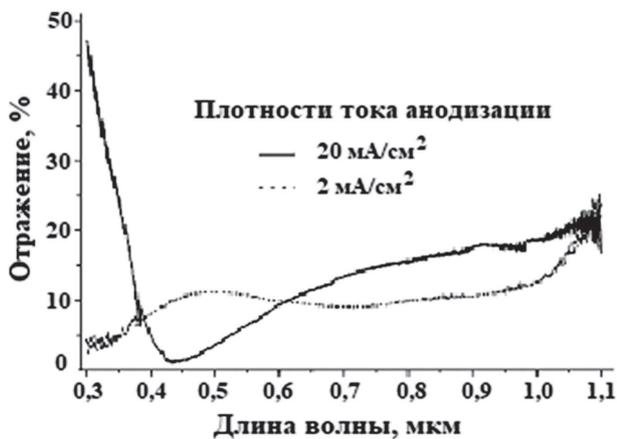


Рисунок 3 - Спектральная зависимость коэффициента отражения солнечного элемента с пористым мульткристаллическим Si-слоем

Таким образом, из спектров отражения видно, что активное уменьшение отражения происходит в коротковолновой области спектра с увеличением плотности тока анодизации. Для того чтобы положение минимума отражения сдвигалось в видимую область необходимо уменьшить плотность тока анодизации, тем самым уменьшая толщину пористого мк-Si слоя согласно уравнению:

$$d = \frac{\lambda}{4n} (2m + 1)$$

где, n – показатель преломления, m – целое число.

Однако при плотности тока анодизации 2 мА/см² и времени анодирования 7 минут, минимум отражения пористого слоя в длинноволновом диапазоне обнаружен в области 700 нм с коэффициентом отражения 7-10%, что выше чем мк-Si СЭ без пористого слоя. Тем не менее, указанное увеличение не оказывало существенного влияния на спектры фоточувствительности образцов.

Как известно, пористый мк-Si является пассивирующим покрытием, эффективно заживляющим большое количество структурных дефектов на поверхности мк-Si. Для того, чтобы выяснить поверхностное состояние пористого мульткристаллического кремния было снято ИК спектр поглощения образцов после приготовления.

В диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} , где обнаружены следующие линии полос поглощения ИК спектров. На линии 2900-2950 см^{-1} сосредоточены $C-H$ связи вибрационной моды, в следующей полосе 2300

см^{-1} установлены SiO_2 связи тонкого оксидного слоя, а рядом на линии 2200 см^{-1} расположено плечо вибрационной моды O_3-Si-H связи, при 2100 см^{-1} выявляются $Si-H_1$ и $Si-H_2$ формы, связанной моды растяжения.

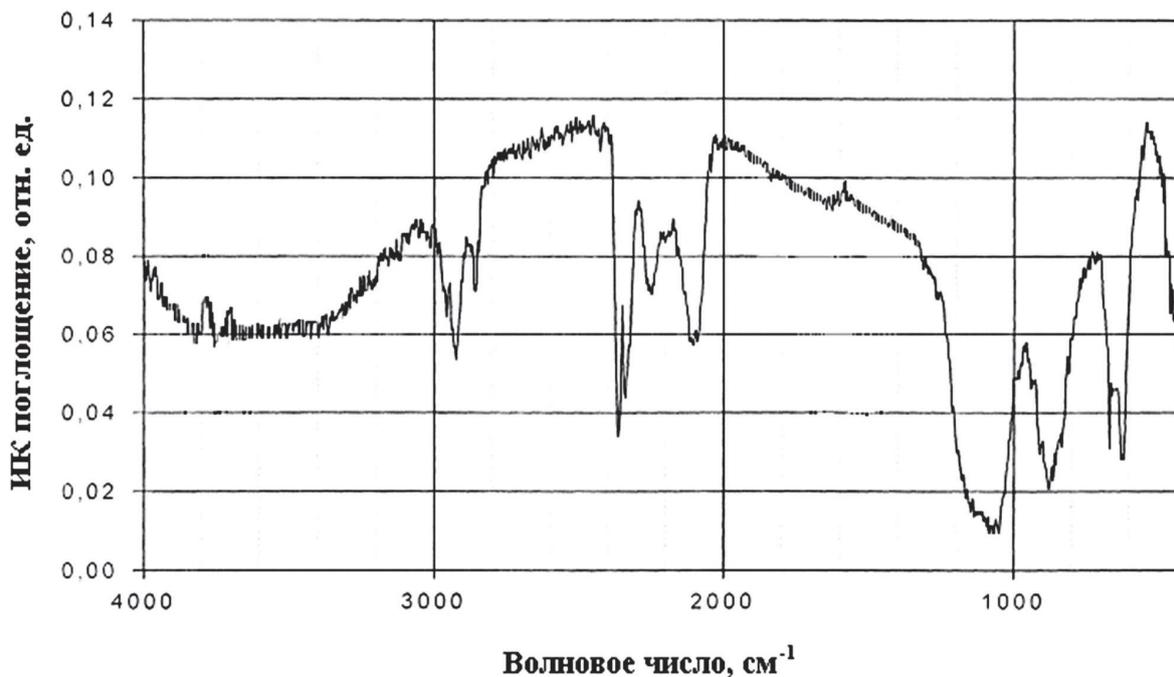


Рисунок 4 - ИК спектры мультикристаллического пористого кремния

Далее, на линии 1100 см^{-1} находится основная $Si-O-Si$ связь колебательной моды растяжения, рядом при 890 см^{-1} находится O_3-Si-H связь. В полосе 670 см^{-1} сосредоточены водородные связи, типа ножницы $Si-H_1$, $Si-H_2$ связи и последняя полоса при 450 см^{-1} отвечает за $Si-O-Si$ связи колебательной моды типа «растяжение». Остальные линии в виде всплеска указывают на увлажненность поверхности ПК. Таким образом, поверхность мультикристаллического пористого кремния пассивируется в основном водородными кислородными связями, уменьшающие скорость поверхностной рекомбинации носителей заряда.

Были сняты спектральные характеристики исходных образцов мк-Si СЭ и СЭ с пористым мк-Si слоем в диапазоне длин волн от 0,4-1,1 мкм, которые представлены на рисунке 4. Видно, что фоточувствительность образцов мк-Si СЭ с пористым мк-Si в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм выше из-за низкого поверхност-

ного отражения по сравнению с исходным образцом.

Небольшое повышение фоточувствительности в длинноволновой области связано, по-видимому, с тем, что большая часть длинноволновых фотонов рассеивается пористым мк-Si слоем, увеличивая время жизни неосновных носителей заряда. Тем более, сплошной тыльный омический контакт был отдельно отожжен при 700°C в течение 10 минут, которые отражают длинноволновые фотоны с тыльной стороны подложки.

Измерения ВАХ показало (рисунок 4), что при однородном формировании покрытия пористого слоя с помощью модифицированного электролита удастся повысить выходные параметры СЭ на основе мк-Si. Полученные ВАХ приведены на рисунке 5. У исходных образцов тока короткого замыкания $I_{кз} = 30 \text{ мА/см}^2$, напряжение ЭДС холостого хода $U_{xx} = 600 \text{ мВ}$, коэффициент заполнения $\xi = 0,75$. Параметры СЭ с пористым мк-Si составили: $I_{кз} = 36 \text{ мА/см}^2$, ЭДС $U_{xx} = 590 \text{ мВ}$, $\xi = 0,75$, эффективность 16%.

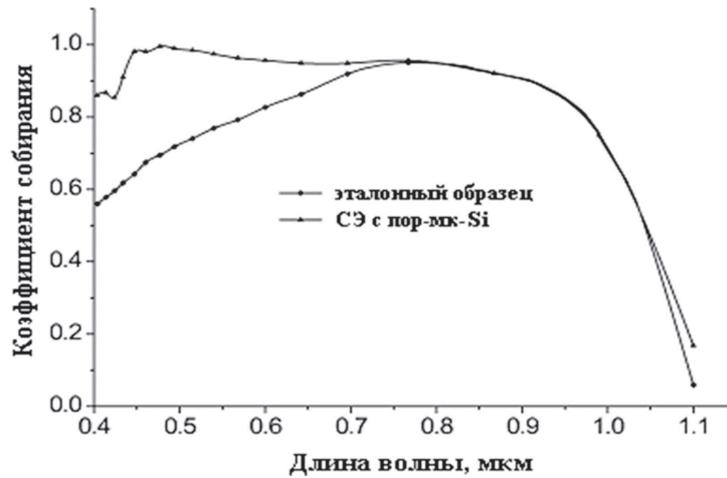


Рисунок 5 – Спектральные характеристики мк-Si СЭ с пористым слоем мк-Si и без него

Таким образом, в данной работе показано, что образцы пористого мк-Si n- и p-типа проводимости обладают люминесцентными свойствами. Использование пористого мк-Si слоя в качестве антиотражающего покрытия позволяет существенно повысить плотность тока в СЭ на основе мк-Si.

Кроме того, изменяя толщину и плотность тока анодизации можно регулировать положение минимума отражения так, чтобы получить эффективное антиотражающее покрытие из пористого мк-Si.

Показано, что использование модифицированного травителя позволяет повысить ток короткого замыкания до 36 мА/см².

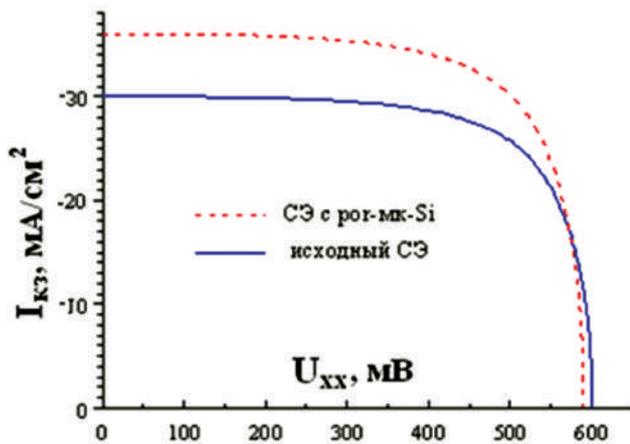


Рисунок 6 - Вольтамперная характеристика СЭ с исходным и мульткристаллическим пористым кремнием

Незначительное уменьшение напряжения холостого хода для пористого мк-Si СЭ т.е.

590 мВ обусловлено с небольшим ростом обратного темнового тока насыщения.

Закключение. Измеренные отражения света для мк-Si СЭ в интервале длин волн от 0,3-1,1 мкм показали, что с увеличением плотности тока минимум спектра отражения смещается в коротковолновую область с пиком 0,43 мкм, при низкой плотности тока анодизации спектр отражения уменьшается в широкой области длин волн от 0,45-1,0 мкм.

ИК спектроскопии пористого мк-Si в диапазоне волнового числа 1000- 4000 см⁻¹ обнаруживает в основном водородные и кислородные колебательные моды, залечивающие оборванные связи, в основном водородные компоненты SiH, SiH₂, SiH₃ являются пассивирующими связями, улучшающие эффективность СЭ с мк-Si.

Спектральная фоточувствительность, измеренного на длине волны от 0,4 до 1,1 мкм с пористым мк-Si в коротковолновой области в диапазоне 400-600 нм показал высокий коэффициент сбора носителей заряда по сравнению с исходным образцом. Следовательно, большая часть падающего коротковолнового спектра вносит весомый вклад эффективное поглощение света в солнечных элементах с пористым мульткристаллическим кремнием.

Измерения вольтамперной характеристики показали наилучшие параметры СЭ с пористым мк-Si и составили: I_{кз} = 36 мА/см², ЭДС U_{хх} = 590 мВ, $\xi = 0,75$, эффективность 16%, тогда как эффективность исходного солнечного элемента (заводского исполнения) составляет 13,5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Gonik M.A.* Directional Crystallization of Multicrystalline Silicon in a Melt Convection and Gas Exchange. *Izvestiya Vysshikh Zavedenii. // Materialy Elektronnoi Tekhniki. (Materials of Electronics Engineering).* - 2015. – Vol.18(2). - P. 95-102.
- 2 *R. Bairava Ganesh.* Growth and characterization of multicrystalline silicon ingots by directional solidification for solar cell applications./Bairava Ganesh, Birgit Rynningen, Martin Syvertsen, Ivan Saha, Harsham Tathgar, G. Rajeswaran.//*Energy Procedia.* - 2011. - P. 317-376.
- 3 *K.M. Yeh.* High-quality Multicrystalline Silicon growth for solar cells by grain-controlled directional solidification./K.M. Yeh, C.K. Hsieh, W.C. Hsu, C.W. Lan. //*Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* - 2010. – Vol.18. - P. 265-271.
- 4 *К.К. Диханбаев, С.М. Манатов, Т.И. Таурбаев.* Использование термодиффузии фосфора через слой пористого кремния в кремниевых солнечных элементах.//Сборник трудов Муждународной конференции. - Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2016. - С. 236-237.
- 5 *A. G. Ulyashin, M. Scherff, R. Hussein, R. Job, W. R. Fahrner.* “Comparison of Multicrystalline Silicon Surfaces after Wet Chemical Etching and Hydrogen Plasma Treatment: Application for the Heterojunction Solar Cells”//*Technical Digest “12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference”,* June 11th - 15th, 2001, Cheju Island, Korea, p. 209 (2001).
- 6 *A. Hajjaji, A. Rebhi, I. Ka, K. Trabelsi, M. Gaidi, B. Bessais, M.A. El Khakani.* Pulsed-laser-deposited lead sulfide nanoparticles based decoration of porous silicon layer as an effective passivation treatment for multicrystalline silicon. //*Applied Surface Science.* – 2020. – Vol.505. -P.144590.
- 7 *M. Achref, A. Bessadok, L. Khezami, S. Mokraoui, M. Ben Rabha.* Effective surface passivation on multicrystalline silicon using aluminum/porous silicon nanostructures.//*Surfaces and Interfaces.* - 2020. – Vol. 18. -P.100391.
- 8 *Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Xiuhua Chen, Keqiang Xie, Yuping Li, Xiao He, Xi Yang, Yun Lei.* Structure and antireflection properties of SiNWs arrays form mc-Si wafer through Ag-catalyzed chemical etching. // *Applied Surface Science.* - 2016. – Vol. 369. -P. 232-240.
- 9 *Jianqiang Wang, Fuqiang Zhong, Huan Liu, Lei Zhao, Wenjing Wang, Xixiang Xu, Yongzhe Zhang, Hui Yan.* Influence of the textured pyramid size on the performance of silicon heterojunction solar cell. //*Solar Energy.* -2021. -P. 114-119.
- 10 *E. Osorio, R. Urteaga, L.N. Acquaroli, G. Garcia-Salgado, H. Juarez, R.R. Koropecski.* Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells. //*Solar energy Materials and Solar Cells.* - 2011. -Vol. 95, Issue 11. - P. 3069-3073.

ТҮЙІНДЕМЕ

Диханбаев К.К., Икрамова С.Б., Мырзалы Е.Б., Жайлыбаев И.Т., Төрахмет С.

МУЛЬТИКРИСТАЛДЫ КЕУЕКТІ КРЕМНИЙМЕН ҚАПТАЛҒАН КҮН БАТАРЕЯСЫ

Бұл жұмыста біз p-n-өткелінің n-қабатына электрохимиялық анодтау арқылы тұндырылған кеуекті мультикристалды кремниден жасалған шағылысқа қарсы жабыны бар кремний күн элементін (КЭ) қарастырамыз. Кеуекті mc-Si шағылыстыру спектрінің минимумы анодизация тоғының тығыздығының артуы кезінде қысқа толқынды аймаққа ауысады, сонымен қатар көп кристалды кремний бетінің түйіршік шекаралары сутектік байланыстармен белсенді пассивтенеді: SiH, SiH₂, SiH₃. 400-600 нм диапазонында қысқа толқынды аймақта кеуекті mc-Si бар КЭ үлгілерінің фотосезімталдығы бастапқы үлгімен салыстырғанда беттік шағылысу төмен болғанымен жоғары екендігі көрсетілген. Модификацияланған еріткішті қолдану қабаттың кеуектілігіне байланысты КЭ қондырғысының тиімділігін 13,5%-дан 16%-ға дейін арттыруға мүмкіндік беретіні көрсетілген. Алынған күн батареясының шығыс параметрлері де келтірілген.

Түйінді сөздер: Кремний, микрокристалды, кеуектілік, антирефлексия, пассивация, ток тығыздығы, анодизация, жарық өткізу.

ABSTRACT

Dikhanbayev K.K., Ikramova S.B., Myrzaly Ye.B., Zhaylybayev I.T., Torakhmet S.

SOLAR ELEMENT COATED WITH MULTI-CRYSTALLINE POROUS SILICON

In this paper, we consider a silicon solar cell (SC) with an antireflection coating made of porous multicrystalline silicon, deposited by electrochemical anodization to the n-layer of the p-n-junction. The minimum of the reflection spectrum of porous μ -Si with an increase in the etching anodization current density shifts to the short-wavelength region, and also the grain boundaries of the surface of multicrystalline silicon are actively

passivated by hydrogen bonds: SiH, SiH₂, SiH₃. It is shown that the photosensitivity of μ -Si SC samples with porous μ -Si in the short-wavelength region in the range of 400-600 nm is higher due to low surface reflection in comparison with the initial sample. It is shown that the use of a modified etchant made it possible to increase the plant efficiency of the SC from 13.5% to 16% due to the porosity of the layer. The output parameters of the obtained solar cell are shown.

Keywords: Silicon, multicrystalline, porosity, antireflection, passivation, current density, anodization, light transmission.

Диханбаев К.К., канд. физ-мат. наук, доцент, e-mail: dksolar2007@gmail.com

Икрамова С.Б., докторант 3 курса, по специальности радиотехника, электроника, телекоммуникация, e-mail: saltanat.ikramova@gmail.com

Мырзалы Е.Б., магистрант 2 курса, по специальности солнечная энергетика, e-mail: erbo.myrzaliev@gmail.com

Жайлыбаев И.Т., магистрант 1-курса, по специальности солнечная энергетика, e-mail: islambek.zhailybaev2017@gmai.com

Төрахмет С., магистрант 1-курса, по специальности солнечная энергетика, e-mail: spondi2000@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАНОВКИ ГАЗОФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Р. М. Нурисламов¹, Н. Р. Кензин¹, А. Н. Нефедов¹, А. З. Абильмагжанов¹

¹АО Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д. В.Сокольского, г. Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Разделение газов – один из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Установки разделения один из самых энерго- и материалозатратных технологических установок современного нефтеперерабатывающего и нефтехимического завода. Целью этого исследования было создание модели установки газодифракционирования с помощью моделирующих программ ChemCAD и Hysys. Целью работы было построение расчетной модели ректификации газовых продуктов, с параметрами близкими к наблюдаемым на нефтеперерабатывающем заводе, и адекватным описанием процессов, имеющих место на реальной установке.

Ключевые слова: Моделирование, переработка газов, нефть, газодифракционирование, моделирующая программа.

Введение. Современная нефтяная промышленность поставлена перед осознанной необходимостью производить переработку нефтяного сырья с максимальной эффективностью и получать товарные продукты переработки на основе полупродуктов промежуточных ступеней переработки. Ведущее место в современной нефтегазоперерабатывающей промышленности отводится процессам ректификации. Высокая энергоемкость вкупе с высокой металлоемкостью являются причиной неослабевающего внимания исследователей к вопросам интенсификации процессов ректификации и разработки более эффективных, и экономически обоснованных методов работы отдельных ректификационных колонн, а также их систем на их основе.

В данной статье рассматриваются процессы происходящие на ректификационной установке разделения газов. Целью исследования является получение дополнительной информации способом проведения моделирования работы установки газодифракционирования.

Для определения эффективности работы установки газодифракционирования следует учесть, что на данный процесс большое влияние

оказывает состав сырьевого газа, температура, давление, характеристики используемого оборудования. Некоторые общие подходы приведены в [1-3].

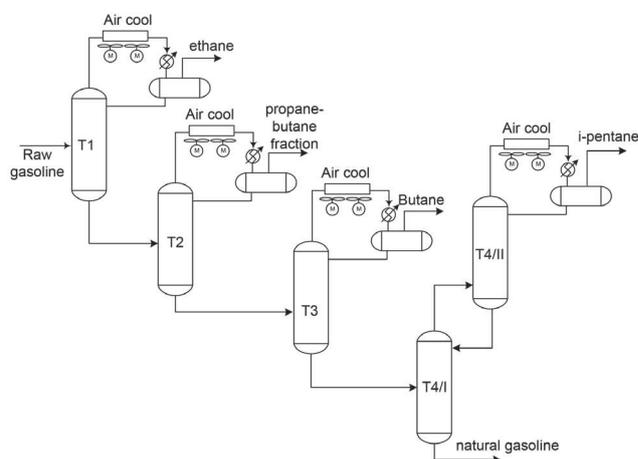


Рисунок - 1 Общая технологическая схема установки газодифракционирования

Для модели использовался блок расчета по Пенг-Робинсону, как наиболее применимому ксидным компонентам на базе углеводородов. Модель создавалась с рекомендациями по программному обеспечению [4].

Содержание исходного сырья приведено ниже:

Таблица 1 - Состав исходного сырья

Компонент	Метан	Этан	Пропан	i-бутан	n-бутан	i-пентан	n-пентан
Содерж. % (масс.)	0.02	0.57	11.11	9.17	30.35	23.03	23.96

Первичный поток сырья после реактора аминовой очистки поступает в колонну деэтаннизации, число тарелок в колонне составило 40шт. Для улучшения процессов разделения, в колонну насосами подавалось орошение.

Таблица 2 - Составы продуктов колонны

Выход газовая фаза	Кубовый остаток колонны
CH ₄ – 20,2%	CH ₄ – отсутствует
C ₂ H ₆ – 24,1%	C ₂ H ₆ – 7.26%
C ₃ H ₈ – 18,8%	C ₃ H ₈ – 11.6%
Изобутан – 4,4%	Изобутан – 7,2%
n-бутан – 9,6%	n-бутан – 23,7%
изопентан – 2,1%	изопентан – 14,17%
n-пентан – 1.8%	n-пентан – 14,17%.

По расчету альтернативной модели установки, не имеющей потоков орошения, получены другие составы сухого газа (табл.3):

Таблица 3 - Составы газа продукта колонн, из расчета без потоков орошения

Компонент	Метан	Этан	Пропан
Содерж. % (масс.)	3.5	45,2	11.5

Наиболее вероятные потери газов фракций C₃-C₄ происходят именно на этом участке.

Расчет колонны позволил определить профиль содержания компонентов по тарелкам, абсцисса – номер тарелки, счет тарелок на установке идет снизу-вверх.

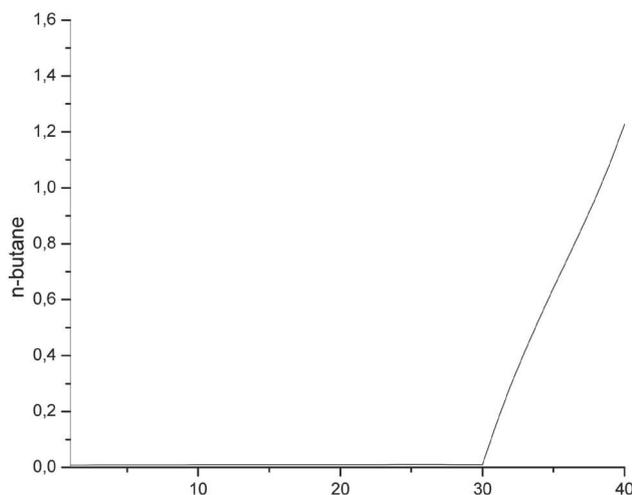


Рисунок 2 - Содержание бутана (моль%) в паровой фазе колонны деэтаннизатора в зависимости от номера тарелки (ось X - номер тарелки)

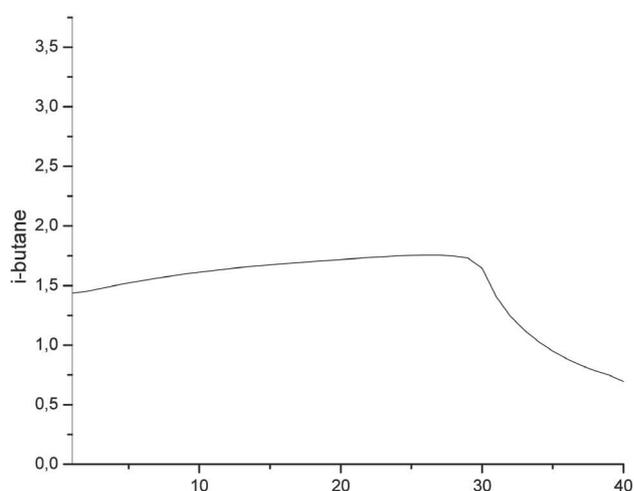


Рисунок 3 - Содержание изобутана (моль%) в паровом продукте на тарелках колонны деэтаннизатора (ось X - номер тарелки)

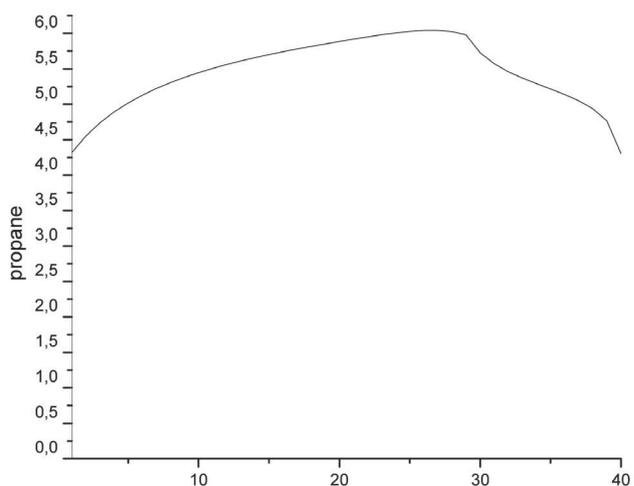


Рисунок 4 - Содержание пропана (моль%) в парах продукта. (ось X - номер тарелки)

Выше приведенное распределение (на графиках) соответствуют процессу фракционирования основного сырья. В процессе работы периодически (несколько раз в месяц) поступает нестабильный продукт с установки гидрокрекинга, с большим содержанием водорода, и значительно отличающимся составом.

Общая эффективность работы установки газодифракционирования по пропану составляет 95%, в отношении n-бутана эффективность составляет 84,4%, и наименьшая эффективность наблюдается для изобутана – 60%.

Таблица 4 - Таблица состава водородсодержащей нестабильной смеси

Комп.	Водород	Азот	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-бутан	i-бутан	i-пентан	n-пентан
Сод. % (об.)	70	0.6	1.0	2.2	3.3	3.5	0.7	5.25	0.8

Таблица 5 - Расчет состава выходного сухого газа колонны на водородсодержащем сырье

Комп./	Водород	Азот	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-бутан	i-бутан	i-пентан	n-пентан
Сод. % (об.)	82,8	0.5	2.7	3.9	4.4	4.3	1.8	0.97	0.71

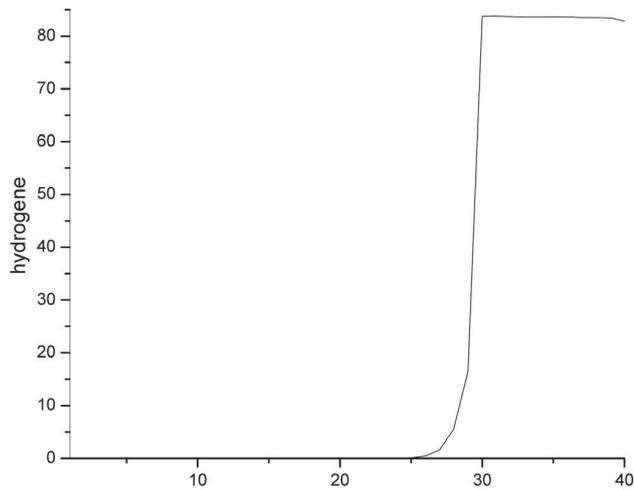


Рисунок 5 - Профиль содержания водорода (моль %) по тарелкам колонны. Работа на сырье с нестабильной водородсодержащей головкой. По оси X – номер тарелки колонны

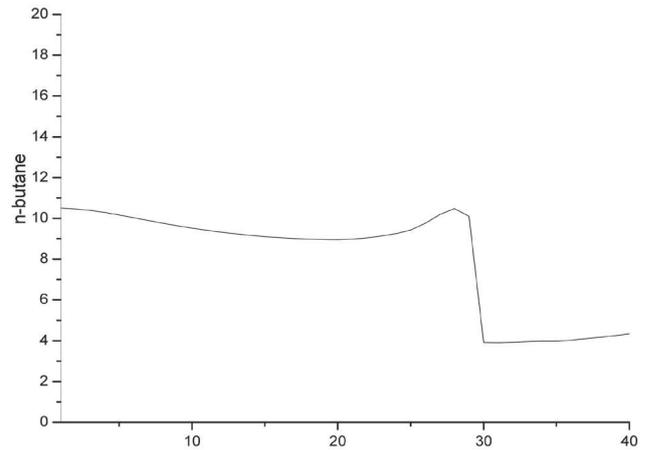


Рисунок 7 - Профиль содержания n-бутана в колонне (моль %), X – номер тарелки колонны

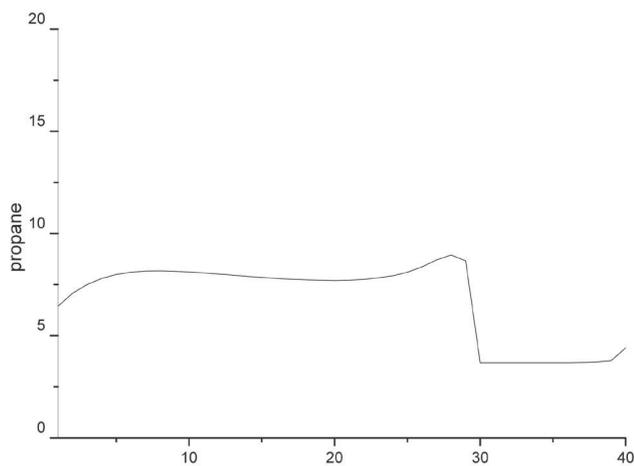


Рисунок 6 - Профиль содержания пропана (моль %), X – номер тарелки колонны

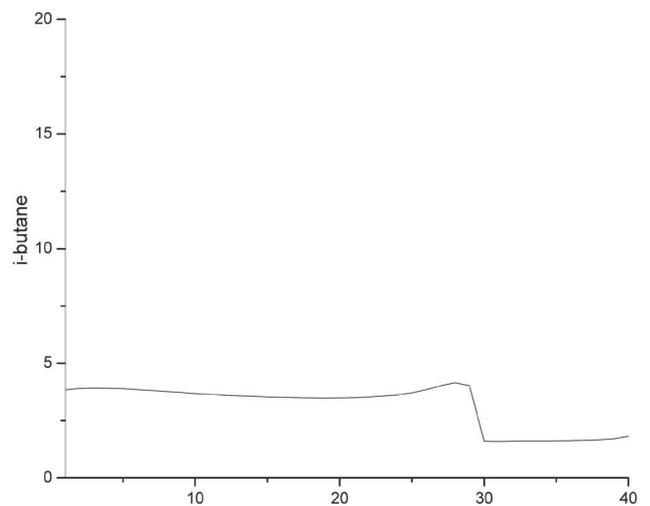


Рисунок 8 - Профиль содержания i-бутана в колонне (моль %), где ось X – номер тарелки колонны

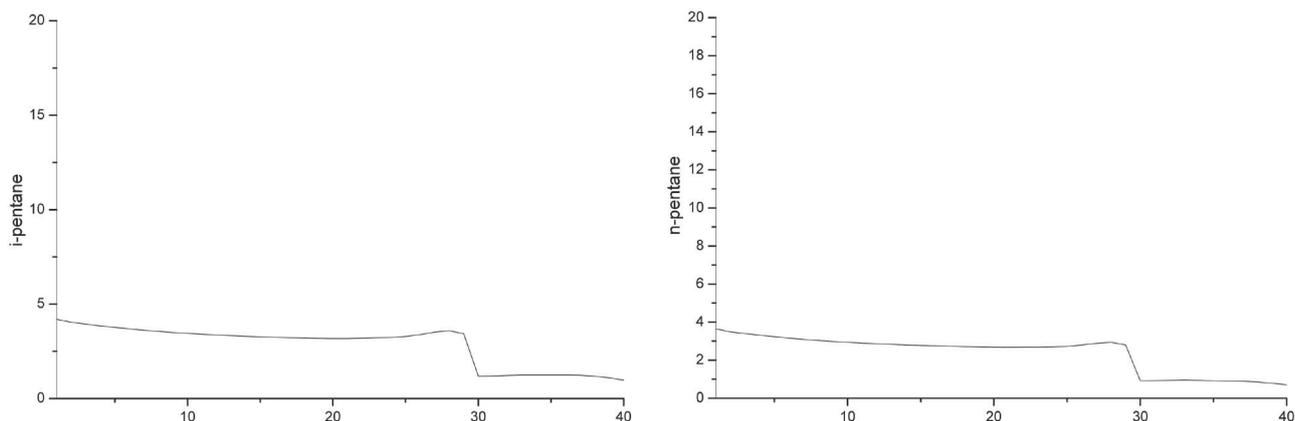


Рисунок 9 - Содержания компонентов i-пентана (а) и n-пентана (б) (моль %) на тарелках колонны

Результаты расчета свидетельствуют о снижении содержания тяжелых компонентов в газовой фазе, при повышении содержания водорода.

Была поставлена цель смоделировать колонну с изменённым составом колонны орошения (предлагается вариант - использовать среду орошения с увеличенным содержанием n-бутана). Было определено, что смена орошения изменяет температурный профиль верха колонны.

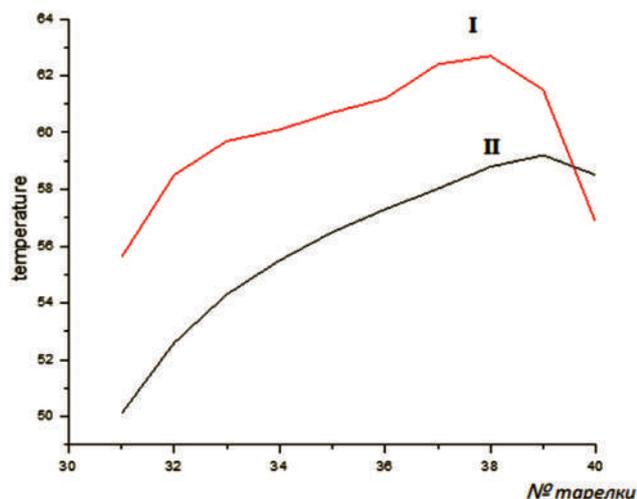


Рисунок 10 - I – исходный вариант температурного профиля колонны, II – вариант при использовании в качестве орошения обогащенной на 10% n-бутаном смеси

Результаты и обсуждение. Функциональные возможности программного моделирующего пакета позволили получить численное решение распределения компонентов по тарелкам для основного техно-

логического режима. Распределение компонентов также было получено для сырья изменённого состава.

Были получены температурные профили колонны для наблюдаемых регламентных условий работы. Полученный из расчетов профиль колонны объясняет, в чем заключается специфичность поддержания технологических параметров колонны. По технологии целевым ориентиром является температура верха колонны. Рассчитанный температурный профиль колонны позволяет кроме температуры как единственного значения иметь косвенную оценку в каких пределах возможны колебания температуры. Для варианта с улучшенным составом орошения, разбег температуры меньше, и выдерживать параметры технологии проще.

Заключение. Расчетным способом в пакетах моделирующих программ CHEMCAD/ Hysys произведены расчеты режимов работы газофракционирующей установки. Для снижения потерь C3-C4 в сухой газ газофракционирующей колонны предлагается изменить состав орошения. Предложение заключается в использовании нестабильной головки предыдущих стадий переработок обогащенных n-бутаном. Согласно модели это приведет к снижению потерь углеводородов C3 – C4 во фракции сухого газа. Примерная величина снижения содержания газов C3-C4 в сухой газ – от 4 до 6%. В изменённом режиме, меняется перепад по температуре, и поддерживать параметры колонны становится проще.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Зиятдинов Н.Н., Лаптева Т.В., Богула Н.Ю., Рыжов Д.А. Оптимальное проектирование газофракционирующей установки И. // Вестник Казанского технологического университета. - 2012.
- 2 Минныраев И.И., Рачковский С.В. Определение оптимального режима работы блока деэтаннизации с точки зрения снижения энергозатрат. // Вестник Казанского технологического университета. - 2017. - Т.20, №3.
- 3 Гартман Т.Н., Советин Ф.С., Новикова Д.К., Панкрушина А.В. (РХТУ им. Д. И. Менделеева). Разработка технологической схемы ректификации в производстве ароматических углеводородов из продуктов крекинга. // Журнал химическая техника. -2017. - №8.
- 4 О.А.Кузнецов. Основы работы в программе Aspen HYSYS. Директ-Медиа, 2015
- 5 Saving Energy in Distillation Towers by Feed Splitting. Soave G., Feliu J.A. Applied Thermal Engineering. -2002. -Vol.22. -P. 889–896.

ТҮЙІНДЕМЕ

Нұрисламов Р.М., Кензин Н.Р., Неведов А.Н., Әбілмағжанов А.З.

ГАЗДЫ ФРАКЦИЯЛАУ ҚОНДЫРҒЫСЫН МОДЕЛЬДЕУ

Газды фракциялық бөлу қазіргі мұнай өңдеу өнеркәсібіндегі маңызды процестердің бірі болып табылады. Бөлу қондырғылары қазіргі заманғы мұнай өңдеу және мұнай-химия зауытының энергияны және материалды көп қажет ететін технологиялық қондырғыларының бірі болып табылады. Бұл зерттеудің мақсаты ChemCAD және Hysys симуляциялық бағдарламаларын пайдалана отырып, газды фракциялау қондырғысының моделін құру болды. Жұмыстың мақсаты мұнай өңдеу зауытында бақыланатын параметрлерге жақын параметрлері бар газ өнімдерін ректификациялаудың есептеу моделін құру және нақты қондырғыда болып жатқан процестерді сипаттау болды.

Түйін сөздер: Модельдеу, газды өңдеу, мұнай, газды фракциялау, модельдеу бағдарламасы.

ABSTRACT

Nurislamov R. M., Kenzin N.R., Nefedov A.N., Abilmagzhano A.Z.

MODELING A GAS FRACTIONATION PLANT

Gas fractional separation is one of the most important processes in the modern oil refining industry. Separation units are one of the most energy- and material-consumable technological units of a modern oil refineries and petrochemical plants. This study aims to create model of a gas fractioning unit using the ChemCAD and Hysys simulation programs. The pursued goal was to build a computational model for the rectification of gas products, with parameters close to observed at an oil refinery, and an adequate description of the processes taking place at industrial installation.

Keywords: Modeling, gas processing, oil, gas fractionation, modeling program.

Нурисламов Р. М., <https://orcid.org/0000-0002-1771-9172>, e-mail: r.nurislamov@ifce.kz

Абильмағжанов А.З., <https://orcid.org/0000-0003-2931-9640>, e-mail: a.abilmagzhanov@ifce.kz

Кензин Н.Р., <https://orcid.org/0000-0001-8323-4619>, e-mail: n.kenzin@ifce.kz

Неведов А.Н., <https://orcid.org/0000-0002-9070-0398>, e-mail: a.nefedov@ifce.kz

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

МРНТИ 61.31.01

10.53939/15605655/2023_2_18

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Ш.Н. Кубекова¹, В.И. Капралова¹, А.С. Раимбекова¹

¹НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева – Satbayev University», г.Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Переработка полезных ископаемых связана с образованием огромного количества отходов, сопровождающихся проблемами их депонирования и защиты окружающей среды. Целью исследования является изучение элементного и фазового состава отходов обогащения рудного сырья некоторых месторождений Казахстана и создание способов их переработки на новые неорганические материалы многофункционального действия. Установлено, что основными компонентами отходов обогащения золото-сульфидно-кварцевой руды месторождения Ашиктас являются кварц (96,4 масс.%) и слюдястый минерал мусковит (3,6 масс.%), вредные примеси в виде свинца, мышьяка и сурьмы практически отсутствуют, что позволяет рекомендовать эти отходы для получения кремнефосфатных удобрений. Показано, что отходы обогащения марганцевой руды месторождения Жайрем представлены в основном кварцитом (76,4 масс.%), а также содержат кварц (16,4 масс.%) и браунит (2,4 масс.%). Синтезированные на основе этих отходов кислотнo-термическим способом при 200°С фосфатные продукты, независимо от фазового состава исходных отходов, представлены хорошо растворимыми гидродифосфатами катионов, входящих в состав сырья, а также дифосфатом кремния. Полученные продукты обладают полифункциональным действием и могут быть использованы как в качестве кремнефосфатных удобрений, так и ингибиторов коррозии металлов для водных сред.

Ключевые слова: Отходы обогащения, кислотнo-термический синтез, неорганические материалы многофункционального действия, кремнефосфатные удобрения, ингибиторы коррозии металлов.

Введение. Мировое промышленное производство связано с добычей, обогащением и переработкой полезных ископаемых. При этом большая часть перерабатываемых ископаемых не входит в конечные товарные продукты, образуя огромное количество отходов. Образование отходов, которые практически не утилизируются, сопровождается проблемами их депонирования и защиты окружающей среды [1]. Поэтому создание способов и технологий переработки твердых промышленных отходов является актуальной проблемой современности.

Состав отходов обогащения минерального сырья довольно разнообразен и в основном представлен нерудными материалами вскрышных и вмещающих пород, таких как

сланцы, кварциты, глины, известняки, граниты, основными компонентами которых являются соединения кремния, поэтому одним из направлений переработки данных отходов в настоящее время является производство вяжущих и строительных материалов [1].

Кроме того, перспективным направлением переработки кремнийсодержащих отходов обогащения рудного сырья, на наш взгляд, может быть получение силикофосфатных или кремнефосфатных материалов многофункционального назначения, и в частности, антикоррозионных материалов, кремнесодержащих фосфорных удобрений, силикофосфатных сорбентов для очистки природных и сточных вод и др.

Известно, что кремний не только является структурообразующим элементом почв, но и влияет на уровень их плодородия [2-6]. Применение соединений кремния совместно с традиционными фосфорными удобрениями позволяет повысить эффективность последних и получать более высокие урожаи лучшего качества. Однако кремний в природе в основном находится в виде кислородсодержащих соединений – кварца и различных нерастворимых силикатов, тогда как для растений необходима биогеохимически активная форма в виде монокремниевой кислоты.

В последнее время в научно-технической литературе и обзорах интернета публикуются сведения о различных способах получения кремний содержащих комплексных удобрений [7-13]. При этом в качестве кремниевого компонента используют цеолиты [9], золу рисовых растительных остатков, содержащую 88-99% оксида кремния SiO_2 [8], либо аморфный диоксид кремния или соли кремниевых кислот [11-13].

Также следует отметить, что в отходах обогащения рудного сырья могут присутствовать соединения марганца, меди, цинка, которые не только являются ценными микроэлементами для удобрений, но и могут служить основой для получения антикоррозионных материалов, а именно, ингибиторов коррозии или фосфатирующих концентратов для создания защитных покрытий на металлоконструкциях.

Однако, сведения о получении и исследовании свойств новых неорганических материалов на основе техногенного сырья Казахстана в научно-технической литературе отсутствуют, что делает актуальными исследования по теме данной работы.

Объекты исследований. В качестве объектов исследований нами были выбраны отходы флотационного обогащения золото-сульфидно-кварцевой руды (ЗСКР) месторождения Ашиктас и отвальные хвосты крупнокусковой отсадки марганцевой руды (МР) месторождения Жайрем.

Методы исследований. Исследования молекулярной структуры проводили ИК-спектроскопическим методом. Для получения ИК-спектров исследуемое вещество (0,7-1,0 мг) вводили в навеску бромистого калия (0,25 г) и после тщательного перемешивания прессовали в таблетку. Запись инфракрасных

спектров поглощения производили на Фурье спектрометре “Nicolet 5700” в области 400-3600 см^{-1} .

Фазовый состав изучали рентгенодифрактометрическим анализом, который проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ – излучением, β -фильтр. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; шкала: 2000 имп.; постоянная времени 2 с; съемка θ - 2θ ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Исследование вещественного состава исходных отходов обогащения и синтезированных продуктов проводили методом электронно-зондового анализа с использованием электронного микроскопа фирмы JEOL-733 с рентгеновским анализатором.

Синтез неорганических кремнефосфатных материалов на основе техногенных отходов обогащения рудного сырья вели кислотно-термическим методом с использованием ортофосфорной кислоты в диапазоне температур 200-800°C.

Цель работы - изучение элементного и фазового состава отходов обогащения рудного сырья некоторых месторождений Казахстана и создание способов их переработки на новые неорганические материалы многофункционального действия.

Результаты и обсуждение. С использованием электронно-зондового и рентгенофазового анализов установлено, что основными компонентами отходов обогащения ЗСКР являются кварц (96,4 масс.%) и слюдистый минерал мусковит (36,4 масс.%) (таблица 1), вредные примеси в виде свинца, мышьяка и сурьмы практически отсутствуют, также отсутствуют цветные металлы, а содержание титана минимально и составляет $0,22 \pm 0,08$ масс.%, что позволяет рекомендовать эти отходы для получения кремнефосфатных удобрений.

Отвальные хвосты крупнокусковой отсадки МР представлены в основном кальцитом – 76,4 масс.% (таблица 1). Кроме того, они содержат кварц и браунит (таблица 1), другие вредные примеси в данных отходах отсут-

ствуют, что делает возможным их использование напрямую, в качестве сырьевого источника катионов кальция и марганца в процессе кислотно-термического получения фосфорсодержащих антикоррозионных материалов.

Таблица 1 - Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа отходов флотационного обогащения ЗСКР и отвальных хвостов крупнокусковой отсадки МР

Наименование фазы	Химическая формула	Содержание, масс.%	
		отходы флотационного обогащения ЗСКР	отвальные хвосты обогащения МР
Кальцит	CaCO_3	0,0	76,4
Браунит	$(\text{Mn}_2\text{O}_3)_3\text{MnSiO}_3$	0,0	2,4
Кварц	SiO_2	96,4	16,4
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	0,0	4,8
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	3,6	0,0

При температурах 200-800°C кислотно-термическим способом синтезированы фосфатные продукты на основе отходов обогащения ЗСКР при соотношении компонентов «отходы: H_3PO_4 »=3:1; «отходы: H_3PO_4 »=4:1; «отходы: H_3PO_4 »=5:1 и исследованы их растворимость и удобрительные свойства. Было установлено, что максимальной водной растворимостью обладают продукты, получен-

ные при 100° и 200°C и соотношении отходы: H_3PO_4 =3:1. С ростом температуры синтеза растворимость снижается, при этом минимальная растворимость наблюдается для всех составов, термообработанных при 600°C. Повышение температуры до 800°C несколько увеличивает растворимость силикофосфатных продуктов за счет образования стеклофазы (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимость растворимости продуктов кислотно-термического синтеза на основе отходов обогащения ЗСКР от соотношения компонентов и температуры синтеза

Соотношение отходы: H_3PO_4	Растворимость, отн.%				
	Температура синтеза, °C				
	100	200	400	600	800
3:1	37,0	14,2	2,0	1,0	3,6
4:1	35,0	11,7	4,7	2,8	3,5
5:1	29,0	10,8	9,5	3,6	3,7
1:0 (без добавок H_3PO_4)	11,8	11,8	11,6	4,3	2,1

Наиболее растворимые силикофосфатные продукты, полученные при термообработке при 100° и 200°C смеси состава отходы: H_3PO_4 =3:1 (таблица 3) были исследованы на возможность их использования в качестве но-

вых кремнефосфатных удобрений, для чего по стандартным методикам [14] было определено содержание в растворах усвояемых форм пентаоксида фосфора, а также содержание ортосиликат-иона (таблица 3).

Таблица 3 – Зависимость содержания усвояемых форм P_2O_5 , полученных при растворении синтезированных продуктов с соотношением отходы: H_3PO_4 = 3 : 1 от температуры синтеза

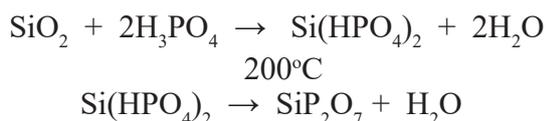
Температура, °C	Содержание усвояемых форм P_2O_5 , отн.%			Содержание усвояемого кремния, отн.%
	водорастворимая	цитратнорастворимая	лимоннорастворимая	
100	7,2	5,4	8,7	0,0
200	2,1	2,7	4,6	0,2

Из полученных результатов следует, что растворы содержат водо-, цитратно- и лимоннорастворимые формы P_2O_5 , что позволяет предложить

эти продукты в качестве фосфорных удобрений пролонгированного действия. К тому же при растворении продукта состава отходы: H_3PO_4 = 3:1,

полученного при 200°C, в растворе наблюдается появление ортосиликатов, которые являются усвояемой формой соединений кремния для растений, что позволяет отнести этот продукт к новому типу удобрений – кремнефосфорных.

ИК-спектроскопическое исследование молекулярной структуры продукта, полученного на основе отходов флотационного обогащения ЗСКР при 200°C показало присутствие в спектре полос поглощения, характеристичных валентным колебаниям гидродифосфатного аниона $H_2(P_2O_7)_2^{6-}$ в области 3440; 2300; 1640; 990; 880; 760 cm^{-1} , а также полос поглощения, характеристичных валентным колебаниям дифосфата кремния: 1162; 760 и 520 cm^{-1} . Полученные результаты согласуются с известными данными [15-16] о взаимодействии диоксида кремния SiO_2 с ортофосфорной кислотой с образованием $Si(HPO_4)_2$, который при температуре 200°C дегидратируется с образованием дифосфата кремния:



Также на спектре отсутствуют полосы поглощения в области 1030 и 795 cm^{-1} , характеристичные валентным колебаниям SiO_4 -тетраэдра и Si-O-Si-связей, что может косвенно свидетельствовать об образовании Si-O-P-связей, то есть об образовании кремнефосфатных продуктов.

Также был проведен кислотно-термический синтез фосфорсодержащих материалов на основе хвостов обогащения МР путем смешивания навески отходов с рассчитанным количеством 85%-ной ортофосфорной кислоты. Расчет H_3PO_4 вели по содержанию кислотопоглощаю-

щих компонентов, определенному методами химического анализа. Подготовленные шихты прокаливали при температурах 200°; 400°; 600° и 800°C в течение часа. В диапазоне температур 200-600°C образовывались кристаллические пористые спеки, тогда как в продукте, синтезированном при 800°C, как и в случае продуктов, полученных на основе отходов флотационного обогащения ЗСКР, наблюдали образование значительного количества стеклофазы.

Установлено, что образец, полученный при 200°C практически полностью растворим в воде – 92,41 отн.%, что объясняется как образованием хорошо растворимых дигидрофосфатов и гидратированных гидродифосфатов кальция и марганца, так и присутствием в составе продукта достаточно растворимого дифосфата кремния, что подтверждается результатами РФА и ИКС.

Хорошо растворимый продукт – фосфат кальция-марганца, синтезированный при 200°C, был далее изучен в качестве ингибитора коррозии нелегированной стали (Ст3). Исследования проводили гравиметрическим методом по стандартным методикам [17] при комнатной температуре в стационарных условиях. Испытуемыми образцами служили стальные пластинки размерами 50x20x1 мм, помещенные в химические стаканы с исследуемыми растворами. В качестве контроля использовали алматинскую водопроводную воду и растворы известного ингибитора – полифосфата натрия. О скорости коррозии судили по потере массы образцов за время испытаний (18 суток) [17]. Результаты представлены в таблицах 4-5, из которых следует, что максимальная степень защиты для полифосфата натрия 38,9 % наблюдается в растворе при концентрации 50 мг P_2O_5 /л (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость коррозионных показателей от концентрации полифосфата натрия

Показатель	Концентрация $NaPO_3$ мг P_2O_5 /л					
	1,0	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
Скорость коррозии $V_{кор}$, мг/ $cm^2 \cdot сут$	0,245	0,270	0,227	0,202	0,163	0,171
Коэффициент торможения коррозии	1,09	-0,989	1,176	1,321	1,638	1,561
Степень защиты, Z, %	8,2	0	14,9	24,3	38,9	35,9
Скорость накопления отложений на поверхности металла, $V_{отл}$, мг/ $cm^2 \cdot сут$	0,203	0,332	0,239	0,340	0,315	0,307

Контроль: скорость коррозии в воде без добавок 0,267 мг/ $cm^2 \cdot сут$;

скорость накопления отложений на поверхности металла в воде без добавок 0,289 мг/ $cm^2 \cdot сут$

Поверхность всех испытуемых образцов в растворах полифосфата натрия покрыта коррозионными отложениями, масса которых, с увеличением концентрации полифосфата, превышает массу продуктов коррозии, образовавшихся на контрольном образце в воде. На поверхности образцов после удаления коррозионных отложений наблюдается поражение металла в виде мелких изъязвлений.

В растворах синтезированного фосфата кальция-марганца $(Ca,Mn)(PO_3)_2$ уже при концентрации 10 мг P_2O_5 /л степень защиты составляет 24,7%, а при концентрации 50 мг P_2O_5 /л и выше коррозия практически отсутствует (таблица 5).

Также на образцах, находившихся в растворах фосфата кальция-марганца при кон-

центрациях 50 мг P_2O_5 /л и выше, визуально отмечается отсутствие каких-либо отложений, образцы представляют собой чистые блестящие металлические пластины без каких-либо изменений. Электронно-микроскопическими исследованиями с использованием электронного сканирующего микроскопа системы JEOL JSM-6490LA установлено, что на поверхности металла при этих концентрациях образовалась тонкая прозрачная стеклообразная пленка, которая при высушивании на воздухе превратилась в стеклообразные пластинки размерами 10-20 мкм, хотя визуальными наблюдениями это не отмечается. Элементный состав данной пленки, по результатам электронно-зондового анализа, представлен фосфатами марганца (III) и железа.

Таблица 5 – Зависимость коррозионных показателей от концентрации фосфатного продукта, синтезированного на основе отходов марганцевой руды м.Жайрем

Показатель	Концентрация $(Ca,Mn)(PO_3)_2$, мг P_2O_5 /л					
	1,0	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
Скорость коррозии $V_{кор}$, мг/см ² сут	0,222	0,286	0,201	0,058	0,001	0,000
Коэффициент торможения коррозии	1,203	-0,933	1,328	4,603	267	0
Степень защиты, Z, %	16,8	0	24,7	78,3	99,9	100,0
Скорость накопления отложений на поверхности металла, $V_{отл}$, мг/см ² сут	0,140	0,413	0,321	0,128	0,001	0,000

Контроль: скорость коррозии в воде без добавок 0,267 мг/см²сут;

скорость накопления отложений на поверхности металла в воде без добавок 0,289 мг/см²сут

Заключение. Показана возможность получения при 200°C новых хорошо растворимых кальций-марганецсодержащих фосфатных ингибиторов коррозии металлов для водных систем на основе отходов крупнокусковой отсадки марганцевой руды месторождения Жайрем, которые при концентрации 20 мг P_2O_5 /л обеспечивают степень защиты стали 78,3%, а увеличение концентрации до 50 мг P_2O_5 /л и выше приводит к полному торможению коррозионных процессов при степени защиты 100%. Также впервые показано, что в процессе кислотно-термического синтеза при 200°C, независимо от фазового состава исходных отходов, образуются хорошо растворимые гидродифосфаты катионов, входящих в состав сырья и

дифосфат кремния. Полученные продукты обладают полифункциональным действием и могут быть использованы как в качестве кремнефосфатных удобрений, так и ингибиторов коррозии металлов для водных сред.

Источник финансирования исследований. Программа целевого финансирования № BR05236302 «Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства», договор № 259 от «28» 03 2018 г. с КНМОН РК, в рамках государственного заказа по бюджетной подпрограмме 101 «Грантовое финансирование научных исследований».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Балашов В.В.* Ресурсы отвалов и отходов обогащения предприятий горной и металлургической промышленности //Черн. мет-гия. Бюл. ин-та «Черметинформация». – 1993. - №7. – С.20-27.
- 2 *Гладкова К.Ф.* Роль кремния в фосфатном питании растений //Агрохимия. - 1982. №2. - С.133-144.
- 3 *Куликова А.Х., Яшин Е.А., Данилова Е.В., Юдина И.А., Доронина О.С., Никифорова С.А.* Влияние диатомита и минеральных удобрений на урожайность и качество корнеплодов сахарной свеклы // Агрохимия. - 2007. - №6. - С. 27-31.
- 4 *Матыченков В.В., Абишева З.С., Бектурганов Н.С., Бочарникова Е.А.* Кремниевые удобрения на основе отходов металлургических и химических промышленных предприятий //Доклады национальной академии наук республики Казахстан. - 2006. - № 2. - С. 27-31.
- 5 *Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V.* Influence of plant associations on the silicon cycle in the soil-plant system //Applied Ecology and Environmental Research. - 2012. -V.10 (4). -P.547-560.
- 6 *Cornelis J. T., Delvaux B., Georg R. B., Lucas Y., Ranger J., Opfergelt S.* Tracing the origin of dissolved silicon transferred from various soil-plant systems towards rivers: a review //Biogeosciences. - 2011. -V.8 (1). - P.89-112.
- 7 Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов / Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И., Шевченко В.А. Заявл. 18.05.2007, опубл. 16.11.2009, бюлл.№11
- 8 Патент РФ № 2525582. Кремнийсодержащее комплексное удобрение (C05G1/00)/Нестеренко Ю.В., Нестеренко С.В. Заявл. 20.07.2011, опубл. 20.08.2014, бюлл.№9
- 9 Патент RU № 2497785. Способ получения удобрения пролонгированного действия C05G1/00)/ Реутов Ю.И. Заявл.30.06.2011. Опубл.10.11.2013, бюлл. №11
- 10 Патент РК №27551. Способ получения сложно-смешанного минерального удобрения / Жантасов Н.К., Бишимбаев В. К., Молдабеков Ш.М., Жантасов К. Т., Жантасов М. К., Айбалаева К. Ж., Алтыбаев Ж.М. Заявл. 07.11.2014, опубл. 15.10.2013, бюлл. №10.
- 11 Патент РФ №2515389. Кремнийсодержащее хелатное микроудобрение и способ его получения. Панова Г. Г., Аникина Л.М.. Заявл. 29.08.2012. Опубл. 10.03.2014, бюлл.№3.
- 12 Патент РК № 21858. Способ получения поликомпонентного фосфорсодержащего удобрения из техногенных отходов/ Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И., Шевченко Н.А. Заявл. 18.05.2007. Опубл. 16.11.2009, бюл. № 11.
- 13 Патент РК № 30349. Способ получения фосфорного удобрения из техногенных отходов/ Батъкаев Р.И., Мырхалыков Ж.У., Назарбекова С.П., Назарбек У.Б., Холошенко Л.Х., Батъкаева Л.Р. Заявл. 20.10.2014. Опубл. 15.09.2015, бюл. № 9.
- 14 ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов». -М.: Госстандарт, 1990. – 37 с.
- 15 *D.E.C. Corbridge.,* Studies in Inorganic Chemistry, 2. Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology – Amsterdam – Oxford - New York, 1980. - 560 p.
- 16 Технология фосфора / Белов В. Н., Большакова А. П., Данцис Я. Б. и др. Под ред. Проф. В. А.Ершова и канд. техн. наук В. Н. Белова – Л.: Химия, 1979. – 336 с.
- 17 ГОСТ 9.502-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. – М.: изд-во стандартов. – 24 с.

ТҮЙІНДЕМЕ

Кубекова Ш.Н., Капралова В.И., Раимбекова А.С.

ТЕХНОГЕНДІК ШИКИЗАТ НЕГІЗІНДЕГІ КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ ӘСЕРІ БАР ЖАҢА БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР

Пайдалы қазбаларды өңдеу үлкен көлемдегі қалдықтардың түзілуімен байланысты. Оларды тұндыру және қоршаған ортаны қорғау проблемаларымен бірге жүреді. Зерттеудің мақсаты Қазақстанның кейбір кен орындарының кен байыту қалдықтарының элементтік және фазалық құрамын зерттеу және оларды көп функциялы әрекеттегі жаңа бейорганикалық материалдарда өңдеу әдістерін жасау болып табылады. Ашықтас кен орнының алтын-сульфидті-кварцты кен байыту қалдықтарының негізгі құрамдас бөліктері кварц (мас. 96,4%) және мусковит минералы (36,4 мас.%), қорғасын түріндегі зиянды қоспалар, мышьяк пен сурьма іс жүзінде жоқ, бұл қалдықтарды кремний-фосфатты тыңайтқыштарды өндіруге ұсынуға мүмкіндік береді. Жәйрем кен орнының марганец кенін байыту қалдықтары негізінен

кварциттен (мас. 76,4%), сондай-ақ кварцтан (мас. 16,4%) және броуниттен (2,4 мас.%) болатыны көрсетілген. Осы қалдықтар негізінде 200°C қышқылдық-термиялық әдіспен синтезделген фосфат өнімдері бастапқы қалдықтардың фазалық құрамына қарамастан, шикізатты құрайтын катиондардың жақсы еритін гидродифосфаттарымен, сондай-ақ кремний дифосфатымен берілген. Алынған өнімдер көп функциялы әсерге ие және кремнийлі фосфатты тыңайтқыштар ретінде де, сулы орталар үшін металл коррозиясының тежегіштері ретінде де қолданыла алады.

Түйінді сөздер: Қалдықтарды байыту, қышқыл-термиялық синтез, көп функциялы бейорганикалық материалдар, кремний-фосфатты тыңайтқыштар, металл коррозиясының ингибиторлары.

ABSTRACT

Kubekova Sh.N., Kapralova V.I., Raimbekova A.S.

NEW INORGANIC MATERIALS OF THE MULTI-FUNCTIONAL ACTION BASED ON TECHNOGENIC RAW MATERIALS

The processing of minerals is associated with the generation of a huge amount of waste, accompanied by problems of depositing it and protecting the environment. The purpose of this study is to investigate the elemental and phase composition of raw ore materials from enrichment wastes of some deposits in Kazakhstan and to create methods for their processing into new inorganic materials of multifunctional effect. It was established that the main components of the Ashiktas gold-sulfide-quartz ore enrichment wastes are quartz (96.4 wt%) and the mica mineral muscovite (3,6 wt%), harmful impurities in the form of lead, arsenic and antimony are practically absent, which makes it possible to recommend these wastes for the production of silicophosphate fertilizers. It was shown that the wastes of concentration of manganese ore of the Zhayrem deposit are mainly represented by quartzite (76.4 wt%), and also contain quartz (16.4 wt%) and brownite (2.4 wt%). The phosphate products synthesized based on these wastes by the acid-thermal method at 200°C, regardless of the phase composition of the initial wastes, are represented by the highly soluble hydrodiphosphates of the cations included in the raw materials, as well as silicon diphosphate. The obtained products have polyfunctional action and can be used as both silicophosphate fertilizers and metal corrosion inhibitors for aqueous media.

Keywords: Enrichment wastes, acid-thermal synthesis, inorganic materials of multifunctional effect, silicophosphate fertilizers, metal corrosion inhibitors.

Кубекова Ш.Н., кандидат технических наук, доцент, e-mail: s.kubekova@satbayev.university

Капралова В.И., доктор технических наук, доцент, e-mail: v.kapralova@satbayev.university

Раимбекова А.С., докторант, email: ainura_748@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ БИОЧАРА ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ

Н.О. Аппазов^{1,2}, Н.И. Акылбеков², Р.А. Нарманова²,
Н.А. Ахатаев², Р.У. Жаппарбергенов², С.А. Канжар²

¹Казахский научно-исследовательский институт рисоводства имени Ыбырай Жахаева,
г.Кызылорда, Казахстан

²Кызылординский университет имени Коркыт Ата, г.Кызылорда, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты исследований по получению биочара из таких сельскохозяйственных растительных отходов, как рисовая шелуха и солома. Проведен подбор оптимальных условий проведения термолиза, такие как продолжительность и температура процесса. Продукты термолиза охарактеризованы на адсорбционную активность по йоду, суммарный объем пор по воде и на насыпную плотность. Пористая структура полученных продуктов изучена растровой электронной микроскопией. По результатам проведенных исследований найдено, что биочары полученные из шелухи и соломы при продолжительности термолиза 30 мин имеют низкие сорбционные характеристики по йоду и объемы пор по воде. При увеличении продолжительности термолиза улучшаются сорбционные характеристики, оптимальной для шелухи является продолжительность термолиза 60 мин при температуре 500°C, а для соломы оптимальным является продолжительность термолиза 60 мин при температуре 300°C. Самым оптимальным вариантом является биочар полученный из рисовой соломы при продолжительности 60 мин и температуре термолиза 300°C, имеющий адсорбционную активность по йоду 54,61%, суммарный объем пор по воде 0,941 см³/г и насыпную плотность 169,29 г/дм³. Полученные биочары из рисовой шелухи и соломы изучены методом растровой электронной микроскопии при 4300 и 5000 кратном увеличении, они имеют развитую пористую структуру.

Ключевые слова: биочар, рисовая шелуха, рисовая солома, термолиз, переработка, удобрение, возобновляемое топливо.

Введение. Рисовая шелуха и солома являются многотоннажными сельскохозяйственными отходами, которые утилизируются сжиганием, данные отходы требуют особого внимания для переработки. Переработка данных отходов в полезный продукт – биочар особенно актуальна для рисоводческих регионов.

Биочар – перспективное биоудобрение получаемое из растительных отходов термолизом. Применение данного удобрения дает много положительных качеств почвам, из-за пористой структуры позволяет удерживать влагу, макро- и микроэлементы в необходимой для растений форме, снижает засоленность почв, не позволяет вымывать удобрения и накапливает их в своей структуре, помогает корням растений усваивать питательные вещества, ускоряет рост растений, предотвращает слипание земли в комки, предупреждает образование почвенной корки, увеличивает урожайность до 40% и почва удобренная био-

чаром сохраняет свое плодородие несколько десятилетий, а в некоторых случаях столетия.

Мировое производство риса более 750 млн т в год, при сборе урожая и переработке риса образуются в большом количестве отходы в виде рисовой шелухи и соломы, доля этих отходов составляет 20% и 50%, соответственно. В настоящее время вышеприведенные отходы не перерабатываются и утилизируются сжиганием, загрязняя окружающую среду, также рисовая шелуха содержит в себе большом количестве кремний, при его сжигании образуется мелкодисперсный диоксид кремния, что в свою очередь подвергает людей к опасному неизлечимому заболеванию – силикоз.

Биочар является новым направлением в науке, первые труды по его получению из органических отходов были опубликованы в начале 2000-х годов, но в основном для получения возобновляемого топлива и адсорбентов [1-5], первые труды по использованию

биочара в сельском хозяйстве в качестве удобрения появились в 2006-2007 годы [6-10]. Исследования в этом направлении казахстанскими учеными не проводились, применение биочара в Казахстане является пионерским. При посеве и выращивании риса наблюдается высокое засоление, вымывание полезных элементов почвы и т.д. Нами предлагается переработка отходов риса в биочар и применение его для улучшения характеристик почв. Авторы статьи имеют задел по термической переработке растительных отходов и получению из них биочара и угольных сорбентов, которые обладают высокими сорбционными характеристиками [11-17].

В работе приводятся данные, что использование биочара совместно с азотными удобрениями в посеве риса увеличивает урожайность риса до 44,4% [18]. Биочар, полученный из рисовой соломы нормализует рН кислой почвы, снижает эмиссию N_2O в окружающую среду на 83% и активизирует минеральный азот [19]. Авторами были исследованы характеры сорбции/десорбции биомочевина биочаром, полученным из рисовой шелухи и соломы при различных температурах пиролиза (300, 450, 600°C), найдено, что максимальную адсорбцию мочевины показал биочар из рисовой соломы и шелухи, полученный при температуре пиролиза 450°C, и данные композиты обладают потенциалом повышения урожайности сельскохозяйственных культур за счет эффективного использования азота. Также авторами прогнозируется, что разовое введение данного биочара в почву позволяет эксплуатировать данную почву без добавления биочара 500-750 лет [20]. В работе проведен сравнительный анализ влияния биочара, полученного из скорлупы семян камелии масличной и рисовой соломы, на эмиссию N_2O удобренных азотом почв риса и их водоудерживающей способности. Почва, обработанная биочаром, полученного из рисовой соломы снижает выброс N_2O на 363%, биочар из скорлупы семян камелии масличной на 200%, а их водоудерживающая способность составляет 120% и 70%, соответственно [21]. Биочар использовали для очистки нефтезагрязненных почв в композиции с удобрениями, что в свою очередь позволил уменьшить объемную плотность, улучшить воздухообмен, создать благоприятные условия для микробной активности, так нефтеза-

грязненная почва обработанная удобрением без добавления биочара очищается за 230 дней, в комплексе с биочаром за 30 дней [22-28]. В статье приведены данные о влиянии биочара в течение шести лет (2009-2015 годы) на характеристику почвы и урожай риса. Почва была обработана биочаром в норме 10 т/га, по сравнению с необработанной почвой содержание органического углерода увеличивается на 45%, общий доступный запас азота на 30%, средний массовый диаметр водостойких заполнителей увеличились на 25%, на 30% увеличены азот микробной биомассы и активность ферментов, объемная плотность уменьшилась, урожай риса был выше на 10% [29]. При обработке почвы биочаром в дозах от 4,5 до 40 т/га наблюдается значительное снижение теплопроводности почвы, что в свою очередь положительно влияет на рост и развитие растений [30]. Имеются данные по иммобилизации кадмия биочаром в почве, так при обработке почвы немодифицированным и модифицированным КОН биочаром в дозе 30 г/кг наблюдаются снижение растворимой фракции кадмия на 30,3% и 27,4%, биодоступного кадмия на 32,4% и 25,2%, соответственно [31]. Проведены исследования по внесению в почву биочара при нормах 6-12 кг/м² в осенний, весенний и смешанный сезоны и изучены влияние на рост и урожайность сои, так при внесении в почву биочара в весенне-осенний период по 9 кг/м² является благоприятной для роста сои, увеличивается высота, ускоряется обмен веществ и незаметно уменьшается диаметр стебля [32]. Имеются данные по влиянию обработанной почвы биочаром на рост риса при орошении засоленной водой. Проведены три опыта с внесением в почву биочара в соотношении 33,75 т/га, 67,5 т/га и 101,25 т/га, по результатам исследований найдено, что добавление биочара значительно снижает ионы натрия в воде, но в то же время ионы калия остаются неизменными, улучшены такие показатели, как водный статус листьев, индекс содержания хлорофилла, увеличение рисовой биомассы и соответственно урожайность риса. Наилучшие показатели достигнуты при норме 67,5 т/га [33]. Проведены исследования влияния биочаров из рисовой соломы, коровьего навоза и их комбинации модифицированных наночастицами ZnO при нормах 8 т/га на урожайность подсолнуха, выращиваемых

на сельскохозяйственных угодьях длительно орошаемых загрязненными сточными водами. Наилучшие показатели имеются в комбинации биочаров рисовая солома: коровий навоз = 50:50, доступность тяжелых металлов в почве, таких как Pb, Cr, Cu и Cd снизились на 78,6%, 115,3%, 153,3% и 178,5%, соответственно, по сравнению с необработанными участками. Также снижается содержание Pb, Cr, Cu и Cd в растениях на 1,13, 5,19, 3,88 и 0,26 мг/кг сухого вещества, увеличивается количество семян в головке на 50,4% [34]. Также было изучено влияние биочара, полученного из грецкого ореха на микробное сообщество в почвах во время влажного и сухого циклов. Найдено, что биочар увеличивает pH почвы через влажность, стабилизирует микробное сообщество почвы [35].

По результатам литературных данных по переработке сельскохозяйственных отходов в полезный продукт и применение их для улучшения характеристик почв открывает перспективу для проведения дальнейших исследований по данному актуальному направлению.

Материалы и методы. Термолиз рисовой шелухи и соломы проводили в трубчатой печи BR-12NFT (Китай), при температуре 300-500°C в атмосфере азота. Адсорбционную активность по йоду, суммарный объем пор по воде и насыпную плотность полученных продуктов определяли стандартными методами.

Для определения адсорбционной активности по йоду во взвешенную часть биочара добавляли раствор йода в йодистом калии в концентрации 0,1 моль/дм³ и взбалтывали в

перемешивающем устройстве ЭКРОС 6300 (Россия) в течение 15 мин при интенсивности 100-125 колебаний в минуту. Затем раствору дают отстояться и из колбы пипеткой отбирали необходимый объем раствора для дальнейшего титрования раствором 0,1 моль/дм³ тиосульфата натрия, используя в качестве индикатора раствор крахмала, до исчезновения синей окраски [36].

Суммарный объем пор по воде определяли заполнением водой пор от 0,5 до 10⁴ нм при кипячении навески угля в воде в течение 15 мин и удалении избытка воды с поверхности зерен путем отсасывания при разрежении 8 кПа и дальнейшем взвешивании [37].

Насыпную плотность биочара определяли измерением массы биочара занимающей определенный объем при нормированном уплотнении [38].

Микрофотографию полученных биочаров снимали на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV фирмы Jeol (Япония).

Теплоту сгорания биочара определяли на калориметре C2000 фирмы Ika-Werke (Германия).

Результаты и обсуждение. В трубчатую печь помещали 30 г рисовой шелухи или соломы, герметизировали, трубку заполнили газообразным азотом, подающим из баллона и проводили процесс термолиза со скоростью подъема температуры 10°C в минуту до 300-500°C и выдерживали при этих температурах 30-60 мин. Были определены влияния температуры и продолжительности процесса термолиза на выход и характеристики биочара (Таблица 1).

Таблица 1 – Влияние продолжительности и температуры термолиза на выход и характеристики биочара

Сырье	Продолжительность, мин	Температура, °C	Выход полученного продукта, масс. %	Адсорбционная активность по йоду, %	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	Насыпная плотность, г/дм ³
Шелуха	30	300	55,54	17,78	0,373	338,52
		400	54,52	15,24	0,367	338,14
		500	35,59	10,16	0,336	295,59
	60	300	51,75	12,70	0,386	304,51
		400	47,10	15,17	0,392	287,21
		500	40,52	19,05	0,402	266,19
Солома	30	300	48,82	21,59	0,978	114,70
		400	40,74	13,97	0,957	109,37
		500	34,52	11,43	0,879	98,97
	60	300	51,04	54,61	0,941	169,29
		400	47,82	38,10	0,762	129,67
		500	41,82	22,86	0,746	110,12

Из таблицы видно, что биочары полученные из шелухи и соломы при продолжительности термолиза 30 мин имеют низкие сорбционные характеристики по йоду и объемы пор по воде. При увеличении продолжительности термолиза улучшаются сорбционные характеристики, так оптимальной для шелухи является продолжительность термолиза 60 мин при температуре 500°C, а для соломы оптимальным является продолжительность термолиза 60 мин при температуре 300°C.

Самым оптимальным вариантом является биочар полученный из рисовой соломы при $\tau = 60$ мин, $t = 300^\circ\text{C}$, имеющий адсорбционную активность по йоду 54,61%, суммарный объем пор по воде 0,941 $\text{см}^3/\text{г}$ и насыпную плотность 169,29 $\text{г}/\text{дм}^3$. На рисунке 1 приведена фотография биочара полученного из рисовой соломы.



Рисунок 1 – Фотография биочара, полученного из рисовой соломы

Полученные биочары из рисовой шелухи и соломы изучали методом растровой электронной микроскопии при 4300 и 5000 кратном увеличении. На микрофотографиях можно увидеть развитую пористую структуру биочара, полученных из рисовой шелухи и соломы (Рисунки 2 и 3).

Полученные экспериментальные данные позволяют применять полученный биочар из рисовой соломы в перспективе как биоудобрение для улучшения характеристик почв.

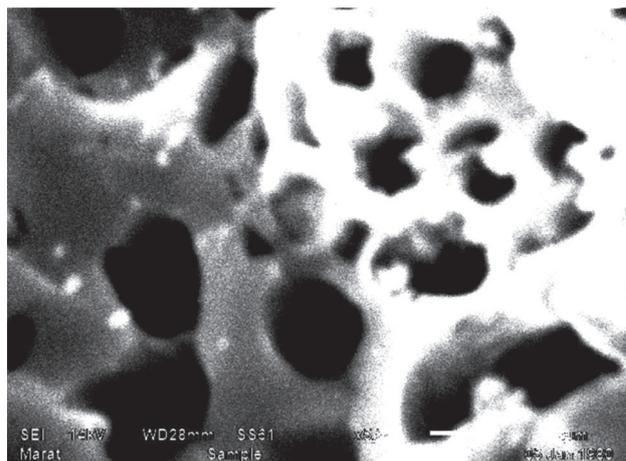


Рисунок 2 – Микрофотография биочара, полученного из рисовой шелухи

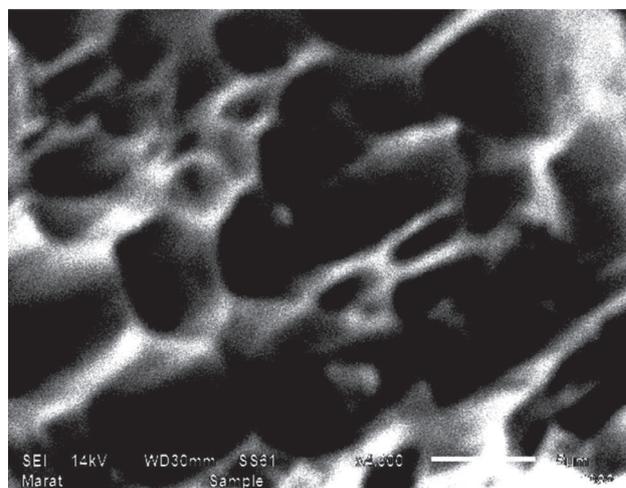


Рисунок 3 – Микрофотография биочара, полученного из рисовой соломы

Как было сказано выше биочар также можно использовать, как возобновляемый источник энергии, нами были проведены исследования по определению теплотворной способности полученных биочаров. Для сравнения теплотворной способности рисовой шелухи, соломы и полученных биочаров были определены их теплоты сгорания на калориметре, данные приведены на таблице 2.

Самую высокую энергию теплоты сгорания имеет биочар полученный из шелухи при $\tau=60$ мин, $t=400^\circ\text{C}$ со значением 17,520 $\text{кДж}/\text{г}$, оптимальным для биочара, полученного из соломы является $\tau=60$ мин, $t=400^\circ\text{C}$ со значением 16,451 $\text{кДж}/\text{г}$. Данные позволяют также применять, биочар для получения топливных пеллетов, имеющих более высокую теплотворность, чем рисовая шелуха и солома.

Таблица 2 – Исследование теплотворной способности рисовой шелухи, соломы и полученных из них биочаров

Наименование	Продолжительность термоллиза, мин	Температура термоллиза, °С	Теплота сгорания, кДж/г
Рисовая шелуха	-	-	11,152
Рисовая солома	-	-	12,669
Биочар из рисовой шелухи	60	300	15,720
		400	17,520
		500	15,908
	30	300	10,792
		400	17,184
		500	16,257
Биочар из рисовой соломы	60	300	14,036
		400	16,451
		500	11,900
	30	300	12,589
		400	14,183
		500	13,905

Заклучение. Таким образом, были получены биочары термоллизом рисовой шелухи и соломы при продолжительности 30-60 мин и при температурах 300-500°С. Оптимальным является биочар полученный из рисовой соломы при $\tau = 60$ мин, $t = 300^\circ\text{C}$, имеющий адсорбционную активность по йоду 54,61%, суммарный объем пор по воде 0,941 см³/г и насыпную плотность 169,29 г/дм³. Биочар, полученный из рисовой шелухи при $\tau = 60$ мин, $t = 500^\circ\text{C}$, имеет более высокие характеристики по сравнению с другими вариантами, полу-

ченными из шелухи с адсорбционной активностью по йоду 19,05%, суммарным объемом пор по воде 0,402 см³/г и насыпную плотность 266,19 г/дм³. Исследована теплотворная способность полученных продуктов, самым оптимальным является биочар, полученный из шелухи при $\tau = 60$ мин, $t = 400^\circ\text{C}$ со значением 17,520 кДж/г. Результаты исследований позволяют применить полученный в оптимальных условиях биочар в качестве биоудобрения для улучшения характеристик почв, а также для получения возобновляемого топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Azargohar, R., & Dalai, A. K. (2006). Biochar as a precursor of activated carbon [Article]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 131(1-3), 762-773.
- 2 Hayes, M. H. B. (2006). Biochar and biofuels for a brighter future [Letter]. *Nature*, 443(7108), 144-144. <https://doi.org/10.1038/443144c>.
- 3 Karaosmanoglu, F., Isigigur-Ergundenler, A., & Sever, A. (2000). Biochar from the straw-stalk of rapeseed plant [Article]. *Energy & Fuels*, 14(2), 336-339. <https://doi.org/10.1021/ef9901138>.
- 4 Ozcimen, D., & Karaosmanoglu, F. (2004). Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake [Article]. *Renewable Energy*, 29(5), 779-787. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2003.09.006>.
- 5 Purevsuren, B., Avid, B., Tesche, B., & Davaajav, Y. (2003). A biochar from casein and its properties [Article]. *Journal of Materials Science*, 38(11), 2347-2351. <https://doi.org/10.1023/a:1023980429410>.
- 6 Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8), 629-634. <https://doi.org/10.1071/sr07109>.
- 7 Larson, R. W. (2007). Using biochar for cost-effective CO₂ sequestration in soils.
- 8 Rondon, M. A., Lehmann, J., Ramirez, J., & Hurtado, M. (2007). Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and Fertility of Soils*, 43(6), 699-708. <https://doi.org/10.1007/s00374-006-0152-z>.
- 9 Woods, W. I., Falcao, N. P. S., & Teixeira, W. G. (2006). Biochar trials aim to enrich soil for smallholders. *Nature*, 443(7108), 144-144. <https://doi.org/10.1038/443144b>.
- 10 Suerbaev, H. A., Chepajkin, E. G., Dzhiembaev, B. Z., Appazov, N. O., & Abyzbekova, G. M. (2007). Catalytic hydroxycarbonylation of isobutylene with carbon monoxide and polyhydric alcohols in the presence of the Pd(acac)(2)-PPh₃-TsOH system. *Petroleum Chemistry*, 47(5), 345-347. <https://doi.org/10.1134/s0965544107050064>.
- 11 Appazov NO, Zhusupbek UA, Turmanov RA, Lyubchik SB, Lyubchik AI, Lyubchik SI, Lygina OS, Bainazarova SR, Bazarbayev BM (2019) Method for obtaining activated carbon from rice straw and husk [Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja iz risovoj solomy i sheluhi]. Patent for utility model of the Republic of Kazakhstan 3892 [Patent na poleznuju model' Respubliki Kazahstan 3892]. (In Russian).

- 12 Arutyunyan, T. V., Korystova, A. F., Kublik, L. N., Levitman, M. K., Shaposhnikova, V. V., Appazov, N. O., Narmanova, R. A., Ibadullayeva, S. Z., & Korystov, Y. N. (2014). Camel Thorn Extract Reduces Activity of Angiotensin-Converting Enzyme in Rat Aorta Increased during Aging and Treatment with NO-Synthase Inhibitor. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 158(2), 222-224. <https://doi.org/10.1007/s10517-014-2727-2>.
- 13 Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O. (2018) Microwave activation of addition of 1-hexene and butanoic acid reaction // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan-Series Chemistry and Technology*. 1: 63-69. ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print).
- 14 Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunissov A.T., Narmanova, R.A. (2017) Synthesis of Cyclohexyl Isovalerate by Carbonylation of Isobutylene with Carbon Monoxide and Cyclohexanol in the Presence of Pd(PPh₃)₄-PPH₃-TsOH and Its Antimicrobial Activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 53(10): 1596-1597. ISSN: 1608-3393 (Online), ISSN: 1070-4280. doi: 10.1134/S1070428017100189.
- 15 Lyubchik, S., Shapovalova, O., Lygina, O., Oliveira, M. C., Appazov, N., Lyubchik, A., Charmier, A. J., Lyubchik, S., & Pombeiro, A. J. L. (2019). Integrated Green Chemical Approach to the Medicinal Plant *Caropobrotus edulis* Processing [Article]. *Scientific Reports*, 9, 12, Article 18171. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53817-8>.
- 16 Suerbaev K.A., Chepaikin E.G., Appazov N.O., Dzhiembaev B.Z. (2012) Hydroalkoxycarbonylation of isobutylene with polyhydric alcohols in the presence of catalytic systems based on palladium compounds and tertiary phosphines // *Petroleum Chemistry*. 52(3): 189-193. ISSN: 1555-6239 (Online), ISSN: 0965-5441. doi: 10.1134/S0965544112030127.
- 17 Suerbaev, K. A., Kudaibergenov, N. Z., Appazov, N. O., & Zhaksylykova, G. Z. (2016). Synthesis of L-menthyl isovalerate by esterification of isovaleric acid with L-menthol under microwave irradiation. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 52(4), 585-586. <https://doi.org/10.1134/s1070428016040205>.
- 18 Sun, L. Y., Deng, J. Y., Fan, C. H., Li, J., & Liu, Y. L. (2020). Combined effects of nitrogen fertilizer and biochar on greenhouse gas emissions and net ecosystem economic budget from a coastal saline rice field in southeastern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(14), 17013-17022. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08204-6>;
- 19 Amer, M., Shaaban, M., Hassan, M. U., Ying, L., Tang, H. Y., Ma, Q. Y., Munir, H., Rasheed, A., Li, X. M., Ping, L., & Huang, G. Q. N₂O Emissions Mitigation in Acidic Soil Following Biochar Application Under Different Moisture Regimes. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00311-0>.
- 20 Singh, S. V., Chaturvedi, S., Dhyani, V. C., & Kasivelu, G. (2020). Pyrolysis temperature influences the characteristics of rice straw and husk biochar and sorption/desorption behaviour of their biourea composite. *Bioresource Technology*, 314, Article 123674. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123674>.
- 21 Xu, X. T., He, C., Yuan, X., Zhang, Q., Wang, S. L., Wang, B. H., Guo, X. M., & Zhang, L. (2020). Rice straw biochar mitigated more N₂O emissions from fertilized paddy soil with higher water content than that derived from ex situ biowaste. *Environmental Pollution*, 263, Article 114477. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114477>.
- 22 Mukome, F. N. D., Buelow, M. C., Shang, J. T., Peng, J., Rodriguez, M., Mackay, D. M., Pignatello, J. J., Sihota, N., Hoelen, T. P., & Parikh, S. J. (2020). Biochar amendment as a remediation strategy for surface soils impacted by crude oil. *Environmental Pollution*, 265(Pt A), Article 115006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115006>.
- 23 Narmanova RA, Filonov AE., Appazov NO, Puntus IF, Ahmetov LI, Funtikova TI, Turmanov RA, Omarov EA, Bazarbayev BM (2019) Bacterial strains association for removing oil and oil products from soils and waters under conditions of a sharply continental and hot desert climate [Associacija shtammov bakterij dlja udalenija nefti i nefteproduktov iz gruntov i vod v usloviyah rezko kontinental'nogo i zharkogo aridnogo klimata]. Patent for invention of the Republic of Kazakhstan 33715 [Patent na izobretenie Respubliki Kazahstan]. (In Russian).
- 24 Bisenov K.A., Narmanova R.A., Appazov N.O. (2020). Physical and chemical studies of the oil sludge hydrocarbon composition and the prospects for their use in the technology of expanded clay production // *News of NAS RK. Series of chemistry and technology*. 5(443): 28-37. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.77>.
- 25 Narmanova R.A., Bishimbayev V.K., Tapalova A.S., Appazov N.O. (2020). Polymer additive effect on the structural and mechanical properties of the organic part of oil bituminous rock. // *News of NAS RK. Series of chemistry and technology*. 5(443): 141-150. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.91>.
- 26 Bissenov K.A., Uderbayev S.S., Saktaganova N.A. (2016) Physicochemical Analysis of Structure of Foamed Concrete with Addition of Oil Sludges // *Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences*. 7(4): 1701-1708.

- 27 Montayev S.A., Zharylgapov S.M., Bisenov K.A., Shakeshev B.T., Almagambetova M.Z. (2016) Investigating Oil Sludges and Their Application as Energy Efficient and Modifying Component in Ceramic Pastes // Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences. 7(3): 2407-2415. ISSN: 0975-8585.
- 28 Shalbolova U., Narmanova R., Elpanova M. (2012) Methodical peculiarities of tariff setting at oil transportation via main pipelines // Actual problems of economics. 138: 540-555. ISSN: 1993-6788.
- 29 Lu, H. F., Bian, R. J., Xia, X., Cheng, K., Liu, X. Y., Liu, Y. L., Wang, P., Li, Z. C., Zheng, J. F., Zhang, X. H., Li, L. Q., Joseph, S., Drosos, M., & Pan, G. X. (2020). Legacy of soil health improvement with carbon increase following one time amendment of biochar in a paddy soil - A rice farm trial. *Geoderma*, 376, Article 114567. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114567>.
- 30 Usowicz, B., Lipiec, J., Lukowski, M., Bis, Z., Usowicz, J., & Latawiec, A. E. (2020). Impact of biochar addition on soil thermal properties: Modelling approach. *Geoderma*, 376, Article 114574. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114574>.
- 31 Bashir, S., Hussain, Q., Zhu, J., Fu, Q. L., Houben, D., & Hu, H. Q. (2020). Efficiency of KOH-modified rice straw-derived biochar for reducing cadmium mobility, bioaccessibility and bioavailability risk index in red soil. *Pedosphere*, 30(6), 874-882. [https://doi.org/10.1016/s1002-0160\(20\)60043-1](https://doi.org/10.1016/s1002-0160(20)60043-1).
- 32 Li, Q. L., Wang, M., Fu, Q., Li, T. X., Liu, D., Hou, R. J., Li, H., Cui, S., & Ji, Y. (2020). Short-term influence of biochar on soil temperature, liquid moisture content and soybean growth in a seasonal frozen soil area. *Journal of Environmental Management*, 266, Article 110609. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110609>.
- 33 Ran, C., Gulaqa, A., Zhu, J., Wang, X. W., Zhang, S. Q., Geng, Y. Q., Guo, L. Y., Jin, F., & Shao, X. W. (2020). Benefits of Biochar for Improving Ion Contents, Cell Membrane Permeability, Leaf Water Status and Yield of Rice Under Saline-Sodic Paddy Field Condition. *Journal of Plant Growth Regulation*, 39(1), 370-377. <https://doi.org/10.1007/s00344-019-09988-9>.
- 34 Seleiman, M. F., Alotaibi, M. A., Alhammad, B. A., Alharbi, B. M., Refay, Y., & Badawy, S. A. (2020). Effects of ZnO Nanoparticles and Biochar of Rice Straw and Cow Manure on Characteristics of Contaminated Soil and Sunflower Productivity, Oil Quality, and Heavy Metals Uptake. *Agronomy-Basel*, 10(6), Article 790. <https://doi.org/10.3390/agronomy10060790>.
- 35 Wang, D. Y., Felice, M. L., & Scow, K. M. (2020). Impacts and interactions of biochar and biosolids on agricultural soil microbial communities during dry and wet-dry cycles. *Applied Soil Ecology*, 152, Article 103570. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103570>.
- 36 GOST 6217. Crushed active charcoal. Technical conditions [Ugol' aktivnyj drevesnyj droblenyj. Tehnicheskie uslovija]. Moscow, Russia, 2003. (In Russian).
- 37 GOST 17219. Active coals. Method for determining the total pore volume by water [Ugli aktivnye. Metod opredelenija summarnogo ob#ema por po vode]. Moscow, Russia, 1988. (In Russian).
- 38 GOST 16190. Sorbents. Bulk density determination method [Sorbenty. Metod opredelenija nasypnoj plotnosti]. Moscow, Russia, 1970. (In Russian).

ТҮЙІНДЕМЕ

Аппазов Н.О., Акылбеков Н.И., Нарманова Р.А., Ахатаев Н.А., Жаппарбергенов Р.У., Канжар С.А. КҮРІШ ҚАУЫЗЫ ЖӘНЕ САБАННАН БИОЧАР АЛУ

Мақалада күріш қауызы мен сабан сияқты ауылшаруашылық өсімдіктерінің қалдықтарынан биокөмір алу бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Үрдіс ұзақтығы және температура тәрізді термолиздің оңтайлы жағдайлары таңдалды. Термолиз өнімдері йодқа қатысты адсорбциялық белсенділікпен, суға қатысты жалпы кеуек көлемімен және көлемдік тығыздықпен сипатталады. Алынған өнімдердің кеуекті құрылымы сканерлік электронды микроскоп арқылы зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша термолиз ұзақтығы 30 минут болатын қауыз бен сабаннан алынған биокөмірлердің йод бойынша сорбциялық сипаттамалары және судағы кеуек көлемі төмен екендігі анықталды. Термолиз ұзақтығының ұлғаюымен сорбциялық сипаттамалары жақсарады, қабықшалар үшін оңтайлы термолиз ұзақтығы 500°C температурада 60 минут, ал сабан үшін термолиздің оңтайлы ұзақтығы 300°C температурада 60 минут. Ең жақсы нұсқа – ұзақтығы 60 минут және термолиз температурасы 300°C, йод бойынша адсорбциялық белсенділігі 54,61%, су бойынша жалпы кеуек көлемі 0,941 см³/г және көлемдік тығыздығы 300°C болатын күріш сабанынан алынған биокөмір. 169,29 г/дм³. Күріш қауызынан және сабаннан алынған биокөмір 4300 және 5000 есе үлкейту кезінде сканерленген электронды микроскоп арқылы зерттелді, олардың кеуекті құрылымы дамыған.

Түйін сөздер: биочар, күріш қауызы, күріш сабаны, термолиз, қайта өңдеу, тыңайтқыш, жаңартылатын отын.

ABSTRACT

Appazov N.O., Akylbekov N.I., Narmanova R.A., Akhatayev N.A., Zhapparbergenov R.U., Kanzhar S.A. OBTAINING BIOCHAR FROM RICE HUSK AND STRAW

This paper presents the results of research on obtaining biochar from agricultural plant waste such as rice husk and straw. The selection of the optimal conditions for thermolysis, such as the duration and temperature of the process, has been conducted. The thermolysis products are characterized for iodine adsorption activity, cumulative water pore volume, and for bulk density. The porous structure of the obtained products has been studied by scanning electron microscopy. Based on the results of the research conducted, it has been found that biochars obtained from husk and straw with a thermolysis duration of 30 minutes have low iodine sorption characteristics and water pore volumes. With an increase in the duration of thermolysis, the sorption characteristics improve, the optimal for the husk is the thermolysis duration of 60 minutes at a temperature of 500°C, and for straw, the optimal thermolysis duration is 60 minutes at a temperature of 300°C. The best option is biochar obtained from rice straw at a duration of 60 minutes and a thermolysis temperature of 300°C, having an iodine adsorption activity of 54.61%, a cumulative water pore volume of 0.941 cm³/g and a bulk density of 169.29 g/dm³. The obtained biochars from rice husk and straw have been studied by scanning electron microscopy at 4300 and 5000 times magnification, and they have a developed porous structure.

Keywords: biochar, rice husk, rice straw, thermolysis, recycling, fertilizer, renewable fuel.

Аппазов Н.О., кандидат химических наук, профессор, профессор-исследователь Кызылординского университета им. Коркыт Ата, e-mail: nurasar.82@mail.ru

Акылбеков Н.И., PhD, руководитель лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского университета им. Коркыт Ата, e-mail: nurgali_089@mail.ru

Нарманова Р.А., кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского университета им. Коркыт Ата, e-mail: roza_an@mail.ru

Ахатаев Н.А., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского университета им. Коркыт Ата, e-mail: nurlibek.83@mail.ru

Жаппарбергенев Р.У., магистр технических наук, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского университета им. Коркыт Ата, e-mail: ulagat-91@mail.ru

Канжар С.А., студент Кызылординского университета им. Коркыт Ата, e-mail: sakenkanzhar@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИТРИДА ТИТАНА В РЕЖИМЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ

С.Е. Қыдырәлі¹, Ш.Е. Габдрашова¹, М.И. Тулепов¹

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В статье были рассмотрены химическая характеристика, области применения карбонитрида титана и преимущества данного вещества. Приведены основные способы его получения, применяемые на практике в наши дни. Рассмотрено понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который был открыт в 1967 году и применяется при производстве различных тугоплавких соединений. Проведен анализ высокотемпературного процесса создания карбонитрида титана. В ходе написания работы была выявлена рекомендуемая температура горения и оптимальное соотношение $TiC_{14}:C_2Cl_4$ для получения гомогенного продукта. Также были рассмотрены такие химические соединения как уротропин ($C_6H_{12}N_4$) и меламин ($C_3H_6N_6$) и их роль в процессе образования карбонитрида титана.

Ключевые слова: карбонитрид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, термодинамический анализ.

Введение. Карбонитриды переходных металлов, в том числе карбонитрид титана, обладают, прежде всего, высокой твердостью и целым комплексом ценных свойств, которые включают в себя повышенные значения термостойкости, высокую электропроводность, износостойкость и химическую инертность. Непосредственно вышеуказанные свойства повысило спрос на карбонитриды во многих областях производства техники. Карбонитрид титана, создает однородный продукт заданного состава с минимальным содержанием свободного углерода. Химическая формула карбонитрида титана – $TiC_{0,5}N_{0,5}$.

Карбонитриды титана на сегодняшний день обладают рядом достоинств перед карбидом титана и используются преимущественно в качестве основы сплавов при производстве режущего инструмента. Карбонитрид титана используют для напыления на различные объекты. Применить его можно как на крупные и массивные предметы, так и для небольших деталей.

Его используют для повышения прочности инструментальных материалов и в качестве абразивных материалов. Помимо этого, сплавы, в состав которых входит карбонитрид титана применяют при изготовлении быстро выходящих из строя деталей, например, напорные втулки в буровых инструментах.

Основная часть. Карбонитрид титана обладает высокими показателями прочности и твердости, химической устойчивости, он обеспечивает высокую производительность и чистоту обработанных поверхностей при абразивной обработке поверхностей, как при полировании, так и при шлифовании.

Применение органических соединений в получении карбонитрида титана позволяет не только снизить его себестоимость, но и обезопасить процесс получения карбонитридов. В процессе горения затрачивается тепло химической реакции на разложение соединения на углерод, азот, водород, тем самым снижая температуру синтеза, поэтому они менее активны в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [1].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой процесс перемещения волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов, он проводится для синтеза веществ. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов был открыт в 1967 году академиком А. Г. Мержановым, В. М. Шкиро и И.П.Боровинской, он представляет собой режим протекания сильной экзотермической реакции, при которой тепловыде-

ление передается путем теплопередачи от слоя к слою.

Благодаря такому способу синтеза веществ происходит эффективное получение различных тугоплавких соединений. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез относится к ряду процессов, осуществляющихся за счет внутренних энергетических ресурсов, обусловленных протеканием экзотермической реакции между реагирующими веществами [2, с.168].

Таким образом, самораспространяющийся высокотемпературный синтез является эффективным способом получения различных боридов, карбидов, силицидов таких металлов как титан – Ti, цирконий – Zr и других. Эти соединения тугоплавки, обладают химической и коррозионной стойкостью, а также высокой твердостью [3].

На сегодняшний день известны и применяются на практике следующие способы получения карбонитрида титана:

1. Синтез из смеси порошков TiC+TiN при высокой температуре в азотосодержащей среде.

2. Синтез карбонитрида титана с помощью нагрева при высокой температуре порошков титана и его карбида в атмосфере азота.

3. Получение карбонитридов азотонауглероживанием титанового порошка в органических газообразных соединениях.

Зачастую карбонитрид титана получают путем синтеза титансодержащих соединений, сопровождающихся высокотемпературным горением в атмосфере азота при магнетермическом восстановлении смеси тетрахлорида титана и тетрахлорэтилена в соотношении 4,5-5,1, при этом температура процесса создания продукта варьируется от 1010°C до 1080°C [4]. В результате создается гомогенный карбонитрид титана заданного состава с минимальным содержанием примесей и снижается стоимость карбонитрида титана на 15-25% из-за использования промышленных продуктов и снижения температуры процесса. Анализ высокотемпературного процесса создания карбонитрида титана с учетом соотношения $TiCl_4:C_2Cl_4$ и градусом применяемой температуры отражен в таблице 1 (см. табл. 1).

Таблица 1 – Анализ высокотемпературного процесса создания карбонитрида титана

№	Соотношение $TiCl_4:C_2Cl_4$	Температура процесса, °C	Содержание свободного углерода, %	Примечания
1	4,0	1050	0,07	Неоднородный состав продукта
2	4,2	1050	0,06	Гомогенный продукт заданного состава
3	4,7	1050	0,05	Гомогенный продукт заданного состава
4	5,1	1050	0,06	Гомогенный продукт заданного состава
5	5,3	1050	0,12	Неоднородный состав продукта, наличие свободного углерода и железа
6	4,7	980	0,15	Неоднородный состав продукта
7	4,7	1010	0,06	Гомогенный (однородный) продукт
8	4,7	1030	0,03	Гомогенный (однородный) продукт
9	4,7	1080	0,06	Гомогенный (однородный) продукт
10	4,7	1100	0,13	Неоднородный состав продукта, наличие свободного углерода и железа
11	4,7	1700-1800	0,12-0,25	Неоднородный состав продукта, наличие свободного углерода и оксикарбидов титана

Анализ высокотемпературного процесса изготовления карбонитрида титана показал, что при соотношении $TiCl_4:C_2Cl_4$ менее 4,5 будут образовываться тугоплавкие соединения с повышенным содержанием азота. В случае превышения показателя этого соотношения более 5,1 возможно протекание процессов диссоциации тетрахлорэтилена с получением в результате конечного продукта с повышенным количеством свободного углерода. Соотношение в смеси хлоридов титана и углерода в пределах 4,2-5,1

позволяет получать карбонитрид титана, близкий к оптимальному составу $TiC_{0,5}N_{0,5}$.

К способу получения принято подходить следующим образом. Составляется смесь хлорида титана – $TiCl_4$ и тетрахлорэтилена C_2Cl_4 , которым характерны относительно близкие значения температуры кипения и плотности и образуют комплексные соединения [5, с.200]. Смесь хлоридов подают на поверхность расплавленного магния в атмосфере азота. При магнетермическом восстановлении хлори-

дов процессы диссоциации тетрахлорэтилена C_2Cl_4 с минимизацией выделения свободного углерода. В результате малого расстояния между молекулами углерода и хлоридов титана в смеси, синтез карбонитрида титана протекает активно на атомарном уровне непосредственно между «свежевосстановленными» титаном и углеродом. В конечном итоге образуются гомогенные тугоплавкие соединения с низким содержанием свободного углерода.

Следует отметить, что на всех режимах обработки в покрытиях образуется карбонитрид титана $Ti(C,N)$ и жаропрочная фаза $Ni-Cr$. Образование карбонитрида титана в составе покрытий в отличие от электродных материалов, обусловлено взаимодействием карбида с азотом воздуха в процессе ЭИЛ [6, с.288]. Данный эффект носит позитивный характер, поскольку карбонитрид и нитрид титана – более жаростойкие соединения чем карбид титана.

Шихта загружается в агрегат СВС в виде однородной порошковой смеси. Особенность порошковой шихты заключается в том, что ей характерны низкие значения газопроницаемости, это накладывает ограничения на возможность реализации процесса синтеза карбонитридов титана при использовании более крупных наполнителей, не прибегая к увеличению давления азота. Дозировка шихты осуществляется весовым или объемным способами. Можно использовать гранулирование порошков для того, чтобы увеличить газопроницаемость.

По результатам термодинамического анализа вариантов получения карбонитрида титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$ в режиме СВС с использованием различных соединений проводился выбор необходимого органического соединения, которое могло бы одновременно выступать в качестве азотирующего и карбонизирующего элемента в ходе синтеза конечного целевого продукта.

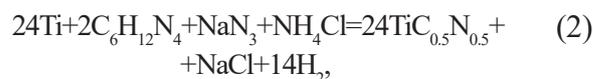
Наиболее популярными среди органических азотосодержащих соединений считаются уротропин ($C_6H_{12}N_4$) и меламина ($C_3H_6N_6$). Меламин подходил бы для синтеза карбонитридов элементов больше, но это соединение является более токсичным и дефицитным компонен-

том [7, с.206]. В настоящее время на мировом рынке потребность в меламине, как ценном химическом продукте, превышает объем производства данного продукта. Постоянное увеличение спроса на меламин делает актуальным наращивание мощностей его производства.

Уротропин считается более доступным, дешевым и безопасным в обращении веществом, поэтому его применение более целесообразно. Однако уротропин не содержит в своем составе достаточного количества азота для получения карбонитрида титана состава $TiC_{0,5}N_{0,5}$ и его использование в реакции может привести к выделению свободного углерода, это отражено в следующем уравнении:



Следовательно, чтобы восстановить недостающий в уротропине азот, необходимо добавить небольшое количество азиды натрия и галоидной соли в загрузку шихты во время горения, как это отражено в следующем уравнении:



Заключение. В ходе написания работы было выявлено, что характерной особенностью высокотемпературного горения цепочки элементов “титан - органическое соединение – азид натрия – хлорид аммония” является наличие всего одного фронта горения. Исходя из этого можно предположить, что реакции разложения органического соединения, азотирования и карбидизации титана проходят примерно с одинаковыми скоростями.

Можно сделать вывод о техническом эффекте высокотемпературного процесса образования гомогенного карбонитрида титана с низким содержанием свободного углерода. Также следует отметить, что оптимальной температурой для получения карбонитрида титана считается температура в пределах 1020-1080°C. Для получения карбонитрида титана $TiC_{0,5}N_{0,5}$ соотношение в составе хлоридов титана и углерода должно варьироваться в пределах 4,2-5,1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Семнадцатая всероссийская научно-техническая конференция – URL: <https://sf.misis.ru/Portals/40/Documents/science/scientific-papers/sbornik-2020.pdf> (дата обращения 05.11.2021 год)

- 2 Алов Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т.: Учебник. - М.: ИЦ Академия, 2016. - 168 с.
- 3 Композиционные порошки на основе карбонитрида титана, Российский патент 2020 года по МПК C22C29/04 B22F3/16 C22C1/05 – URL: <https://patenton.ru/patent/RU2737839C1> (дата обращения 05.11.2021 год)
- 4 Патентный поиск, Способ получения карбонитрида титана – URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2175021> (дата обращения 05.11.2021 год)
- 5 Валова, (Копылова) В., Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Практикум / (Копылова) В.Д. Валова. - М.: Дашков и К, 2016. - 200 с.
- 6 Артемов, А.В. Физическая химия: Учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования / А.В. Артемов. - М.: ИЦ Академия, 2016. - 288 с.
- 7 Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хроматографические методы анализа: учебное пособие. - М.: НИЦ ИНФРА-М, Нов. знание, 2017. - 206 с.
- 8 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. -М.: ИД Дом МИСиС, 2011.
- 9 Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. -2003. -Т. 39, № 1. -С. 60-62.

ТҮЙІНДЕМЕ

Қыдырәлі С.Е., Габдрашова Ш.Е., Тулепов М.И.

ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ ЖАНУ РЕЖИМІНДЕ ТИТАН КАРБОНИТРИДІН АЛУ

Мақалада титан карбонитридінің химиялық сипаттамалары, қолданылуы және осы заттың артықшылықтары қарастырылды. Оны алудың бүгінгі күні тәжірибеде қолданылып жүрген негізгі әдістері келтірілген. 1967 жылы ашылған және әртүрлі отқа төзімді қосылыстарды өндіруде қолданылатын өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез тұжырымдамасы қарастырылады. Титан карбонитридінің құрудың жоғары температуралық процесінің талдауы жүргізіледі. Жұмысты жазу барысында біртекті өнім алу үшін ұсынылған жану температурасы және $TiCl_4 : C_2Cl_4$ оптималды қатынасы анықталды. Сондай-ақ уротропин ($C_6H_{12}N_4$) және меламина ($C_3H_6N_6$) сияқты химиялық қосылыстар және олардың титан карбонитридінің түзілудегі рөлі қарастырылды.

Түйін сөздер: титан карбонитриді, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, термодинамикалық талдау.

ABSTRACT

Kydyrali S.Y., Gabdrashova S.E., Tulepov M.I.

OBTAINING BIOCHAR FROM RICE HUSK AND STRAW

The article considered the chemical characteristics, applications of titanium carbonitride and the advantages of this substance. The main methods of obtaining it, which are used in practice today, are given. The concept of self-propagating high-temperature synthesis, which was discovered in 1967 and is used in the production of various refractory compounds, is considered. The analysis of the high-temperature process of titanium carbonitride creation is carried out. In the course of writing the work, the recommended combustion temperature and the optimal ratio of $TiCl_4 : C_2Cl_4$ to obtain a homogeneous product were identified. Also, such chemical compounds as urotropine ($C_6H_{12}N_4$) and melamine ($C_3H_6N_6$) and their role in the formation of titanium carbonitride were considered.

Keywords: titanium carbonitride, self-propagating high-temperature synthesis, thermodynamic analysis.

Қыдырәлі С.Е., PhD докторант КазНУ имени аль-Фараби, e-mail: skydyrali@bk.ru

Габдрашова Ш.Е., PhD, ст. преподаватель, e-mail: esenjolovna_sh_@mail.ru

Тулепов М.И., кандидат химических наук, ассоциированный профессор, доцент,

КазНУ им. аль-Фараби, e-mail: Marat.Tulepov@kaznu.kz

НОВОСТИ НАУКИ КАЗАХСТАНА

НАУЧНО–ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Регистрационное свидетельство № 7528-Ж
от 01.08.2006 г.
выдано Министерством культуры и информации
Республики Казахстан

Отв. редактор *М.Е. Сейткалиева*
Редактор текста на казахском языке *Т.Т. Садырова*
Редактор текста на английском языке *Е. Бердыкулов*
Компьютерная верстка и дизайн *Н.Т. Раймкулова*
Обложка *Е.С. Кадырова*

Подписано в печать 2.05.2023.
Формат 60x84/8. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Усл. п. л 8,5. Тираж 350 экз. Заказ 160.

Редакционно-издательский отдел НЦ ГНТЭ.
050026, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 221