

УДК 661.727.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ УНОСА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

Емельянова В.С., Шакиева Т.В., Шакиев Э.М., Досумова Б.Т.,
Джаткамбаева У.Н., Айбульдинов Е.К.

*НИИ «Новых химических технологий и материалов» при КазНУ
им. аль-Фараби, Алматы, e-mail: niinhtm@mail.ru;*

АО «Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана, e-mail: Elaman_@mail.ru

Впервые представлены результаты окисления метанола в формальдегид в присутствии железо-молибденовых катализаторов, закрепленных на микросферических алюмосиликатных композиты, выделенные из летучих зол энергетических углей. Оптимизированы условия выделения алюмосиликатных микросфер определенной дисперсности и закрепления на них молибдата железа. С помощью современных методов исследования: ИК-, ЭПР-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, элементного и химического анализа изучены структура и состав полученного микросферического композита, доказано наноструктурное распределение железа в алюмосиликате. Полученные катализаторы испытаны в процессе окисления метанола кислородом. Оптимальными условиями для окисления метанола в формальдегид являются: соотношение $\text{Mo/Fe} > 2$, содержание метанола в исходной смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2-\text{N}_2$ – 6,0–10,0%, кислорода – 9,0–13%, скорость газового потока 600 мл/мин для алюмосиликатного катализатора. В оптимальных условиях степень превращения метанола находится на уровне 99,8% при 100% селективности превращения его в формальдегид. Катализатор стабилен во времени и в изученном интервале температур (270–450°C).

Ключевые слова: метанол, формальдегид, окисление, катализатор, молибдат железа, алюмосиликатные микросферы, зола ТЭЦ

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF PROCESSING OF HEAT POWER PLANTS FLY ASH FOR DERIVING OF CATALYST OF METHANOL OXIDATION INTO FORMALDEHYDE

Emelyanova V.S., Shakieva T.V., Shakiev E.M., Dosumova B.T.,
Dzhatkambaeva U.N., Aybuldinov E.K.

*SRI of New chemical technologies and materials, Almaty, e-mail: niinhtm@mail.ru;
Joint Stock Company «National scientific technological holding «Parasat»,
Astana, e-mail: Elaman@mail.ru*

The results of methanol oxidation into formaldehyde at the presence of iron-molybdenum catalysts fixed on microspherical aluminosilicate composites educed from fly ashes of energetic coals are introduced for the first time. The conditions of educing of aluminosilicate microspheres with certain dispersiveness and of the iron molybdate anchoring on its are optimised. The structure and composition of the derived microspherical composite are studied and the iron nanostructural allocation in aluminosilicate is proved by the means of modern research methods: IR-, EPR spectroscopy, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, elemental and chemical analysis. The derived catalysts are tested in the process of methanol oxidation by oxygen. Optimum conditions for a methanol oxidation into formaldehyde are: proportion $\text{Mo/Fe} > 2$, methanol content in initial mixture $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2-\text{N}_2$ – 6,0–10,0%, oxygen content – 9,0–13%, rate of a gas stream – 600 ml/min. for aluminosilicate catalyst. In optimum conditions the methanol conversion degree is at level of 99,8% at the 100% selectivity of its conversion into formaldehyde. The catalyst is stable through time and in the studied interval of temperatures (270–450°C).

Keywords: methanol, formaldehyde, oxidation, catalyst, iron molybdate, aluminosilicate microspheres, thermal power plant ash

Уникальные свойства вещественного состава и строения алюмосиликатных полых микросфер, получаемых из отходов сжигания углей на тепловых электростанциях, определили широкий круг их использования в производстве керамических легковесных теплоизоляционных материалов, радиопрозрачных керамик, облегченных тампонажных смесей и буровых растворов. [1–4]. Из микросфер можно спекать прочные агломераты, которые являются прекрасными теплоизоляторами, не уступающими

по своим свойствам пенопласту. Более того, теплоизоляция из микросфер выдерживает температуры до 1000–1200°C, в то время как пенопласт начинает плавиться при 300°C. Испытания показали также высокую эффективность применения микросфер в химической промышленности в качестве наполнителя для различных полимерных материалов, в том числе сферопластиков и термопластиков.

За рубежом область применения полых микросфер также достаточно широка: они

входят в состав стеклопластиков в комбинации со стекловолокном, заливочных паст для заделки швов (пазов, пустот), синтетических пен, высококачественных лёгких бетонов с улучшенными тепло- и звукоизоляционными характеристиками. На основе тугоплавких микросфер в США изготавливались теплозащитные керамические плитки для обшивки космических аппаратов многоразового использования. Вовлечение микросфер в сферу промышленного производства приводит к снижению стоимости продукции, увеличению её прочностных, электрических, тепловых и звукоизоляционных и других высокотехнологичных свойств, способствующих дальнейшему росту перспективных направлений утилизации СПМ и развитию минерально-сырьевой базы данного вида техногенного сырья. Если обобщить полученные данные, можно сделать вывод о том, что суммарное количество АСМ, ежегодно образующихся на крупных электростанциях, составляет около 120 тыс. т. Согласно технико-экономическим расчётам, при создании установки при одной ТЭС с объёмом производства АСМ в 2000 т в год экономический эффект может составить 1,5–2,5 долларов США в год в зависимости от её регионального расположения.

Авторами данной статьи впервые разработаны катализаторы на базе ценосфер для очистки дымовых газов ТЭС от NO_x, SO₂, СО. [5] В настоящем сообщении приведены результаты структурирования и стабилизации железо-молибденовых катализаторов окисления метанола до формальдегида в присутствии микросфер энергетических зол ТЭС.

Цель исследования – разработка и исследование наноразмерных, стабилизированных микросферическими алюмосиликатными катализаторами окисления метанола.

Результаты исследования и их обсуждение

Методически для классификации летучей золы от сжигания Экибастузского угля использовали колонный пульсационный аппарат диаметром 50 мм с пневматическими пульсаторами и завихряющими перегородками. Расстояние между перегородками составляло 80 мм, а площадь живого сечения насадки – 30%. Скорость восходящего потока воды составляла 0,005 м/с. Амплитуду пульсации выдерживали в пределах 5 мм. Частоту пульсации варьировали в пределах отношений: плотность/ удельная поверхность, присущих двум немагнитным продуктам (кварцевый песок и g-Al₂O₃). В данном случае 0,2–5,0 имп./мин. В нижней части колонны расположили кольцевой электромагнит, обеспечивающий

требуемый диапазон напряжённости магнитного поля в сечении восходящего потока (1000 Гс). Эффективность процесса определяли визуальным контролем за качеством выделенных продуктов с использованием электронного микроскопа. Параллельные пробы выборочно подвергали рентгенофазовому анализу. Выход полых микросфер определяли после осаждения суспензии верхнего слива колонны в отстойнике. В зависимости уровня ввода исходной суспензии выход полых микросфер составил соответственно 51, 82, 84, 88, и 89%.

Микросферические алюмосиликатные катализаторы готовили на основе микросфер (ценосфер), выделенных из летучих зол энергетических углей. В данной работе сбор микросфер осуществляется с поверхности воды пруда-накопителя золоотвала ТЭЦ-2 (Алматы), работающей на углях Экибастузского месторождения. Фазовый состав микросфер представлен в основном кварцем и муллитом. Размеры микросфер варьируются от 150 до 250 мкм, предел прочности на сжатие 150–280 кг/см², твёрдость по шкале Мооса – 5–6.

Типичные микроснимки выделенных алюмосиликатных микросфер представлены на рис. 1.

Химический состав (табл. 1) представлен оксидами алюминия, кремния, железа, кальция и титана (~95 масс %).

Для изучения микросферических композиций мы использовали спектральные методы. На рис. 2 представлен ИК-спектр исследуемых алюмосиликатных композитов. Наблюдается интенсивная полоса поглощения в интервале частот 1200–1000 см⁻¹. Этот интервал частот характерен для групп Si–O, Al–O, Si–O–Al: n–1100, 1066, 1022, 1050, 900 см⁻¹. Полосы поглощения в низкочастотной области спектра от 668 до 614 см⁻¹ относятся к Fe–O в группе Fe₂O₃.

Для исследования форм и состояния железа в составе стекол (магнитоупорядоченные фазы и твердые растворы с участием катионов Fe³⁺) успешно применяется метод ЭПР. В типичном спектре ЭПР ценосфер наблюдается узкая линия с g-фактором 4,3, а также широкая линия, являющаяся суперпозицией двух симметричных сигналов с g-факторами 2,20–2,06 (I) и 2,2–2,3 (II).

В соответствии с литературными данными сигнал в области с g = 4,3 следует приписать одиночным ионам Fe³⁺, находящимся в кристаллических полях низкой симметрии и, в частности, в силикатных стеклах. Широкие сигналы I и II связаны с присутствием в ценосферах магнитоупорядоченных фаз, обуславливающих появление ферримагнетизма. Такими фазами

в ценосферах могут являться кристаллические соединения со структурой шпинели в двух крайних формах: твердые растворы на основе магнетита Fe_3O_4 , присутствие которого обнаружено в наиболее магнитных образцах методом РФА, а также феррита Mg

или Mn ($g = 2,2-2,10$). В связи с тем, что реальный состав этих фаз, скорее всего, соответствует твердым растворам на их основе, то обозначения Fe_3O_4 (магнетит) и MgFe_2O_4 (шпинель) используются в дальнейшем достаточно условно.

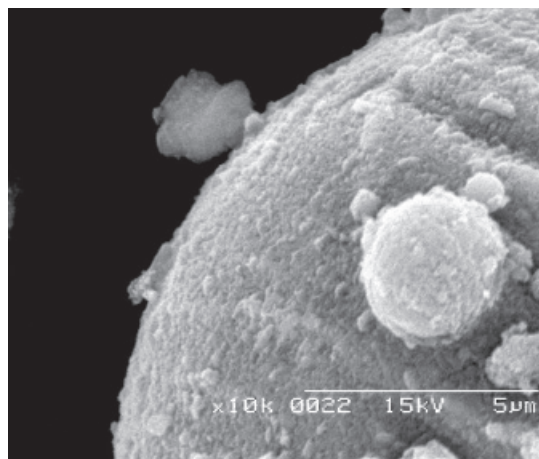
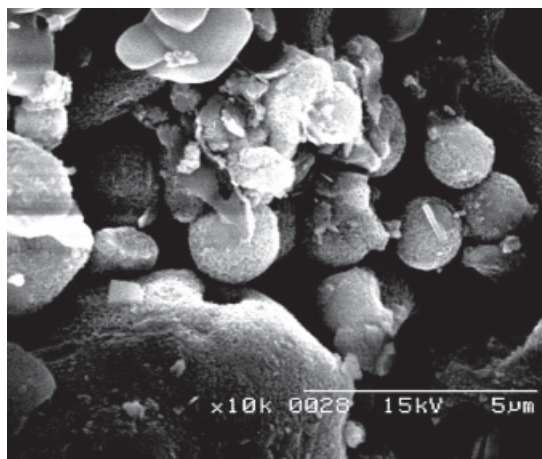


Рис. 1. Электронные микрофотографии алюмосиликатных микросфер, выделенных из золы ТЭЦ-2 г. Алматы

Таблица 1

Элементный и химический состав алюмосиликатных микросфер (ценосфер), масс. %

Образец	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	S	P	SrO	ZrO
Исход.	26,4	59,73	2,15	1,13	5,51	0,82	0,187	0,599	0,0407	0,0532

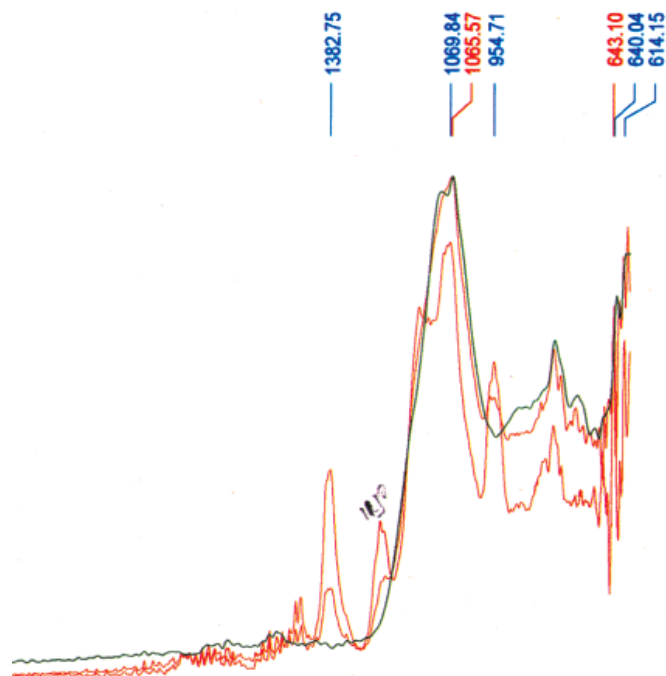


Рис. 2. ИК-спектр микросферических алюмосиликатов, выделенных из золы ТЭЦ-2 г. Алматы

В области малых содержаний железа (до 3–4 масс. % Fe_2O_3) две вышеуказанные линии ($g = 2,0-2,3$) являются близкими к сим-

метричным (суперпарамагнитное состояние). С увеличением содержания железа в ценосферах появляется дополнительное

поглощение в области низких магнитных полей, приводящее к анизотропии сигнала магнитного резонанса. При рассмотрении особенностей ферримагнитных фаз возможны следующие варианты:

1) размеры отдельных частиц этих фаз меньше типичных размеров доменов (монокристаллическое приближение);

2) размеры отдельных частиц больше размера отдельного домена, характерного для данных фаз (полидоменное приближение).

В первом случае используются различные подходы для описания спектров электронного магнитного резонанса отдельного домена. Феноменологический подход связан с описанием движения магнитного момента во внешних магнитных полях в целом. При этом в зависимости от соотношения энергий теплового движения частиц и анизотропного взаимодействия магнитного момента с внешним полем возможно усреднение анизотропии частицы (явление «суперпарамагнетизм») или появление анизотропной уширенной линии.

Данные ЭПР показывают, что железо (3+) находится в основном в двух формах: одиночные ионы Fe^{3+} в стекле и в частицах магнитоупорядоченной фазы шпинельной структуры размером 30–50 Å при содержании железа 3–4 масс. % Fe_2O_3 . При содержании железа в ценосферах ниже 2 масс. % Fe_2O_3 железо (3+) находится преимущественно в форме одиночных ионов.

Мессбауэровские исследования ценосфер показали, что в ценосферах с содержанием более 7 масс. % Fe_2O_3 железо входит в состав двух фаз – дефектного магнетита (67%) и фазы, по параметрам близкой к разупорядоченному ортосиликату монтichel-

лита $(Ca, Mg, Fe)_2SiO_4$ (33%). Дефектный магнетит при комнатной температуре находится в двух магнитных равнозаселенных состояниях: ферримагнитное и суперпарамагнитное. Подрешетки магнетита разбавлены диамагнитным замещением. Диамагнитное разбавление и малый размер шпинельных образований приводит к суперпарамагнитному состоянию и разрушению быстрого электронного обмена между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в В-подрешетки магнетита.

Ценосферы с меньшей концентрацией Fe_2O_3 (3–4 масс. %) содержат железо в составе шпинели (47%) и ортосиликата (53%). Шпинель находится в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. В силикате железо в двухвалентном состоянии занимает октаэдрическую позицию типа M2.

На основе анализа результатов можно отметить следующие особенности суперпарамагнитной фазы железа по сравнению с магнетитом.

Железо смешанной валентности не обнаружено. Вероятно, быстрый электронный обмен $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, свойственный стехиометрическому магнетиту, разрушается совместным действием диамагнитного разбавления и дефектностью малых шпинельных областей.

Из изменения заселенности позиций железа при уменьшении концентрации железа в ценосферах следует, что катионы Fe^{3+} обогащают тетраэдрическую подрешетку, вытесняя Al^{3+} в октаэдрическую подрешетку.

Ионы Fe^{3+} , обнаруженные методом ЭПР в стеклофазе в виде одиночных центров, вероятно, имеют малую заселенность и/или параметры их сверхтонкой структуры близки к параметрам Fe^{3+} в шпинели (рис. 3).

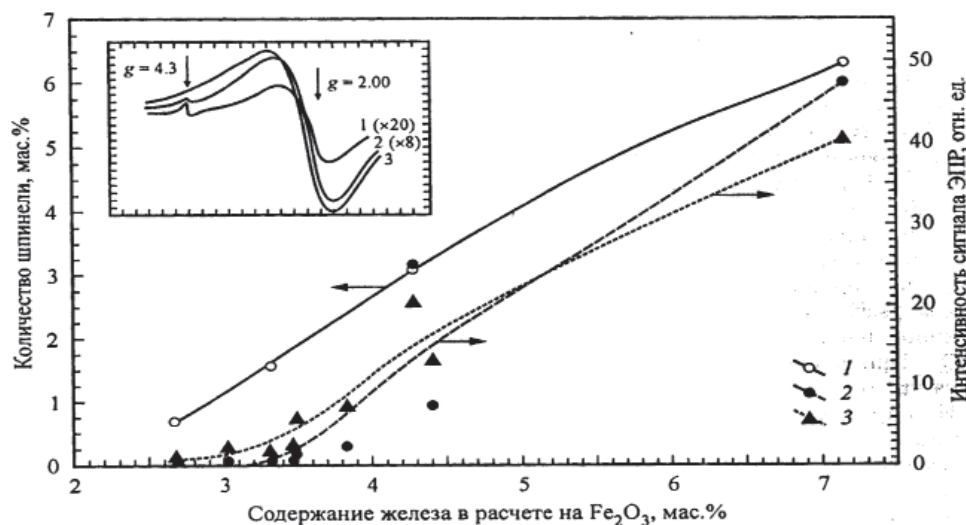


Рис. 3. Зависимость содержания шпинельных фаз в ценосферах по данным ЭПР

По данным термодинамических расчетов, электронного парамагнитного резонанса и Мессбауэровской спектроскопии ценосфер энергетических зол установлено, что железо входит в состав ценосфер в двух состояниях – Fe^{3+} и Fe^{2+} , при этом в области содержания железа 3–4 масс. % Fe_2O_3 железо (3+) находится преимущественно в двух формах – одиночных ионов в стекле и частиц суперпарамагнитной фазы со структурой шпинели размером 30–50 Å, диспергированных в алюмосиликатном стекле. Подрешетки суперпарамагнитной шпинели диамагнитно разбавлены ионами Al^{3+} . Ценосферы с содержанием более 7 масс. %

Fe_2O_3 имеют в своем составе также магнитную фазу на основе дефектного магнетита.

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что в микросферах, выделенных из зол ТЭЦ-2, уже содержится железо, причем наноструктурированное. Пропитывание микросфер молибдатом аммония приводит к формированию железо-молибденового катализатора.

Полученные катализаторы обладают высокой механической прочностью. Элементный и химический анализ, проведенный с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра PhilipsPW2400 показал следующий состав (табл. 2).

Таблица 2

Элементный и химический анализ катализатора, масс. %

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MoO ₃	Na ₂ O
Железо-молибденовый алюмосиликатный катализатор	50,0–60,0	25,0–35,0	3,5–5,5	7,0–15,0	4,5–4,0

В ИК-спектрах алюмосиликатного катализатора наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для групп S–O, Al–O, Si–O–Al. Полосы поглощения в низкочастотной области спектра указывают на присутствие Fe^{3+} и W^{6+} в оксидах. Удельная поверхность катализаторов, вычисленная по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, измеренной на приборе BelSorp (BelJapanInc.), составляет 14,7–15,8 м²/г. Интегральный объем пор катализатора, прокаленного при 400 °С, составляет 0,57 мл/г. Оптимальный

размер активных частиц разработанных катализаторов – 40–50 нм.

Полученные катализаторы испытаны в процессе окисления метанола до формальдегида. Эксперимент проводили в автоматизированном универсальном проточном каталитическом реакторе – ПКУ-1. Одновременный анализ всех компонентов парогазовой смеси проводили на газохроматографическом комплексе на базе хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000». (Разработка и производство – ООО «СОЛЮ» / ООО «ХромоСиб»). Результаты представлены в табл. 3–6.

Таблица 3

Влияние соотношения Mo/Fe на активность микросферического алюмосиликатного катализатора в процессе окисления метанола до формальдегида. $P_{O_2} = 13\%$, удельная поверхность катализатора – 12,6 м²/г, T = 640 К. Скорость газового потока – 0,34 л/мин

Соотношение Mo/Fe	Содержание метанола в смеси, %	Степень превращения метанола, %	Выход формальдегида, %	Селективность окисления метанола в формальдегид, %
1,1	6,5	91,8	90,2	98,3
1,5	6,5	93,6	92,85	99,2
2,0	6,5	96,2	96,1	99,9
2,2	6,5	97,3	95,15	97,8
2,5	6,5	98,4	93,7	95,2

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в интервале Mo/Fe от 1,1 до 2,0 наряду с повышением степени превращения метанола, выхода формальдегида повышается и селективность окисления метанола в формальдегид.

Дальнейшее повышение соотношения Mo/Fe мало отражается на степени превращения метанола, но понижается выход формальдегида и, как следствие, селективность процесса. В продуктах реакции обнаружены: муравьиная кислота (до 3,4%) и оксид углерода (до 1,3%).

Повышение содержания метанола в смеси от 4,2 до 6,0% приводит к росту практически до 100% степени превращения метанола, выходу формальдегида и селективности процесса.

Таблица 4

Влияние содержания метанола в смеси на степень превращения метанола, выход формальдегида и селективность окисления метанола в формальдегид в присутствии микросферического алюмосиликатного катализатора. $P_{O_2} = 13\%$, удельная поверхность катализатора – 12,6 м²/г, T = 640 К, скорость газового потока – 0,34 л/мин, Mo/Fe – 2,0

Содержание метанола в смеси, %	Степень превращения метанола, %	Выход формальдегида, %	Селективность окисления метанола в формальдегид, %
4,2	94,54	92,3	97,6
5,1	96,75	95,1	98,3
6,0	99,3	99,3	100
8,0	99,4	98,11	98,7
10,0	99,5	97,0	97,5

При дальнейшем повышении содержания варьированного компонента наблюдается некоторый спад контролируемых параметров и появление небольшого количества примесей муравьиной кислоты (до 2,4%).

Таблица 5

Влияние скорости подачи газовой смеси метанол – кислород – азот на степень превращения метанола, выход формальдегида и селективность окисления метанола в формальдегид в присутствии микросферического алюмосиликатного катализатора. $P_{O_2} = 13\%$, удельная поверхность катализатора – 12,6 м²/г, содержание метанола в смеси – 6,0%, кислорода – 9,0%, T = 540 К, Mo/Fe – 2,0

Скорость газового потока, мл/мин	Степень превращения метанола, %	Выход формальдегида, %	Селективность окисления метанола в формальдегид, %
210,0	96,8	96,4	99,6
250,0	97,9	97,7	99,8
340,0	99,9	99,9	100,0
450,0	99,8	99,8	100,0
550,0	99,7	99,7	100,0
600,0	99,8	99,8	100,0

Из приведенных данных видно, что в интервале скорости газового потока от 210 до 340 мл/мин повышаются основные параметры $CH_3OH-O_2-N_2$.

Таблица 6

Влияние времени работы катализатора на его активность. $P_{O_2} = 13\%$, удельная поверхность 14,7 м²/г для микросферического алюмосиликатного катализатора, T = 640 К, скорость потока $CH_3OH-O_2-N_2$ – 0,34 л/мин, Mo/Fe = 2,0

Продолжительность работы катализатора, ч	Метанол на входе, %	Степень превращения метанола, %	Выход формальдегида, %	Селективность окисления метанола в формальдегид, %
40	6,1	98,8	98,3	97,8
80	7,5	98,7	96,6	99,6
122	9,1	98,6	98,2	99,6
482	10,1	98,7	98,2	99,5
674	9,1	98,8	98,8	100,0
729	7,5	98,8	98,8	100,0

Результаты, приведенные в табл. 6, свидетельствуют о том, что силикатный катализатор во времени деградирует при повышении содержания метанола на входе до 9,0% и возвращается к исходному значению при понижении содержания метанола

до 6,12. В то же время алюмосиликатный катализатор стабилен на всем протяжении времени работы не зависимо от содержания метанола на входе.

Таким образом, полученные результаты показали, что оптимальными условиями окисления метанола в присутствии алюмосиликатного микросферического катализатора являются: соотношение $\text{Mo/Fe} > 2$, содержание метанола в исходной смеси $\text{CH}_3\text{OH-O}_2\text{-N}_2$ – 6,0–10,0%, кислорода – 9,0–13%, скорость газового потока 600 мл/. В оптимальных условиях степень превращения метанола находится на уровне 99,8% при 100% селективности превращения его в формальдегид.

Список литературы

1. Вдовенко М.И. Минеральная часть энергетических углей (физико-химическое исследование). – Алма-Ата: Наука, 1973. – 256 с.
2. Пантелеев В.Г., Ларина Э.А., Мелентьев В.А. Состав и свойства золы и шлака ТЭС. Справочное пособие. Энергоатомиздат, Ленинградское отделение. – Л., 1985. – С. 6–7 (286 с).
3. Емельянова В.С., Досумова Б.Т., Джаткамбаева У.Н., Шакиев Э.М., Курокава Х., Каирбеков Ж.К., Мухитова Д.Ж., Шакиева Т.В., Мылтыкбаева Ж.К. Микросферические катализаторы низкотемпературного окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Сер. хим. – 2013. – № 3 (71) – С. 27–35.
4. Malhotra V.M., Fly Ash, Silica Fume, Slag, and other supplementary cementing materials for Concrete // Proceeding International Symposium «Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and other by-products in Concrete and Construction Materials» // Milwaukee, Wisconsin, USA, November, 1992, pp. 1...34, University of Wisconsin, Milwaukee.
5. Pavlenko S.I. Physico-Mechanical Deformation and Special Properties of Fine-Grained Concrete on the Basis of Ash Slag Blend from Hydrodumps of Ekibastuz TPP. 13th Australian Conference on the Mechanics of Structures and Materials. 5–7 July 1993. The University of Wollongong, Vol. 2. – P. 673–690. Editor U.C. Schmidt // Wollongong, Australia. – 1993.

References

1. Vdovenko M.I. Mineralnaya chast energeticheskikh ugley (fiziko-khimicheskoe issledovanie). Alma-Ata. Nauka, 1973, 256 p.
2. Panteleev V.G., Larina E.A., Melentev V.A. Sostav i svoystva zoly i shlaka TES. Spravochnoe posobie. Energoatomizdat, Leningradskoe otdelenie // Leningrad, 1985, pp. 6–7 (286 p).
3. Emelyanova V.S., Dosumova B.T., Dzhatkambaeva U.N., Shakiev E.M., Kurokava Kh., Kairbekov Zh.K., Mukhitova D.Zh., Shakieva T.V., Myltykbaeva Zh.K. Mikrosfericheskie katalizatory nizkotemperaturnogo okisleniya sulfita natriya kislorodom v vodnykh rastvorakh // Vestnik KazNU im. al-Farabi. Ser. khim. 2013. no. 3 (71) pp. 27–35.
4. Malhotra V.M., Fly Ash, Silica Fume, Slag, and other supplementary cementing materials for Concrete // Proceeding International Symposium «Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and other by-products in Concrete and Construction Materials» // Mishwaukee, Shhiskonsin, USA, November, 1992, pp. 1...34, University of Shhiskonsin, Milshhaukee.
5. Pavlenko S.I. Physico-Mechanical Deformation and Special Properties of Fine-Grained Concrete on the Basis of Ash Slag Blend from Hydrodumps of Ekibastuz TPP. 13th Australian Conference on the Mechanics of Structures and Materials. 5–7 July 1993. The University of Shhollongong, Vol. 2. pp. 673–690. Editor U.C. Schmidt // Shhollongong, Australia. 1993.

Рецензенты:

Наурызбаев М.К., д.т.н., профессор, директор ДГП на ПХВ Центр физико-химических методов исследования и анализа РГП на ПХВ, «КазНУ им. аль-Фараби» Министерства образования и науки РК, г. Алматы;
Досумов К.Д., д.х.н., профессор, заместитель директора ДГП на ПХВ Центр физико-химических методов исследования и анализа РГП на ПХВ «КазНУ им. аль-Фараби» Министерства образования и науки РК, г. Алматы.

Работа поступила в редакцию 02.06.2014.