

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 1(69)/2013
Серия **ХИМИЯ**

Қаңтар–ақпан–наурыз
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Январь–февраль–март
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП **Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук, проф.;
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.П.Прокофьев, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, профессор (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук, проф. (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук, проф. (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук, проф. (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук, проф.;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук, проф.;
В.П.Мальшев, д-р техн. наук, проф.;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук, проф.;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук, проф.;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук, проф.;
А.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редактор *И.Д.Рожнова*
Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 26.03.2013 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 6,87 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 891.

Подписано в печать 26.03.2013 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 6,87 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 891.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2013

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Бектемисова А.У., Шейко Т.А. Желатин мен аммоний нитрогуматының ара-ласқан сулы жүйелері жайында..... 3

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Пустолайкина И.А., Тур А.А. Алифаттық оксирадикалдардың протолиттік реакциялық қабілеттілігін квантты-химиялық зерттеу..... 10

Әмерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уәли А.С. Көмірсутекті шикізатты өңдеу процесіндегі кобальт (II) иондарымен түрленген цеолитті катализаторлардың реакциялық қабілеттілігі.. 16

Әмерханова Ш.К., Шәріпова З.М., Уәли А.С., Дүйсенбаева А.Қ. Қылқан жапырақ ағаш негізіндегі көміртекті сорбентті алу және оның қасиеттері..... 21

Никольский С.Н., Корольков И.В., Тур А.А., Стадник И.Л., Масалимов А.С. 3,6-Ди-үш-бутил-2-оксифеноксил спиндік зондмен фенилсірке қышқылының сусыз ортадағы протолиттік қасиеттерін ЭПР-спектроскопиялық зерттеу..... 24

Әмерханова Ш.К. Хром (III, VI) иондарын анықтауға арналған қатты потенциометрлік-электрод..... 29

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Көкібасова Г.Т., Садықов Т.М., Федина О.Г. Химияны оқытудың тиімділігін арттыруда контекстілік есептерді қолдану..... 34

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

Абдураева Г.Е., Торобеков Б.Т. Көктайғаққа қарсы реагенттер және оларға қойылатын негізгі талаптар..... 40

Ма Фэн Юнь, Ахметқаримова Ж.С., Байкенов М.И., Гудун К.А., Түсіпхан А.К., Мейрамов М.Г., Реметова Н.С., Мусина А. Біріншілік тас көмірлі шайыр фракциясы және модельді объектілердің гидрогенизациясы..... 44

Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Біләлев С.А., Қайкенов Д.А., Айнабаев А.А., Әйтімов А.К. Шұбаркөл кен орыны таскөмірінің шайырынан жол битумын алу технологиясы..... 49

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР..... 54

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Бектемисова А.У., Шейко Т.А. О смешанных водных системах желатины и нитрогумата аммония..... 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Пустолайкина И.А., Тур А.А. Квантово-химическое исследование протолитической реакционной способности алифатических оксирадикалов..... 10

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уәли А.С. Реакционная способность цеолитных катализаторов, допированных ионами кобальта (II), в процессе переработки углеводородного сырья. 16

Амерханова Ш.К., Шарипова З.М., Уәли А.С., Дүйсенбаева А.К. Получение и свойства углеродного сорбента на основе хвойной древесины..... 21

Никольский С.Н., Корольков И.В., Тур А.А., Стадник И.Л., Масалимов А.С. ЭПР-спектроскопическое исследование протолитических свойств фенилуксусной кислоты спиновым зондом 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом в неводной среде..... 24

Amerkhanova Sh.K. The solid potentiometric electrode for determination of chromium (III, VI) ions..... 29

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Көкібасова Г.Т., Садықов Т.М., Федина О.Г. Использование контекстных задач для повышения эффективности обучения химии..... 34

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Абдураева Г.Е., Торобеков Б.Т. Противогололедные реагенты и основные требования к ним..... 40

Ма Фэн Юнь, Ахметқаримова Ж.С., Байкенов М.И., Гудун К.А., Түсіпхан А., Мейрамов М.Г., Реметова Н.С., Мусина А.К. Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы..... 44

Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Блялев С.А., Кайкенов Д.А., Айнабаев А.А., Айтұмысов А.К. Технология получения дорожного битума из каменноугольной смолы Шубаркольского разреза. 49

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... 54

УДК 541.64

А.С.Жолболсынова¹, Н.С.Саликова¹, А.Т.Кажмуратова²,
А.У.Бектемисова¹, Т.А.Шейко¹

¹Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

(E-mail: kazhmuratova@mail.ru)

О смешанных водных системах желатины и нитрогумата аммония

Изучены реокинетические и реологические свойства смешанных водных систем желатины и нитрогумата аммония. Установлено, что нитрогумат аммония повышает критическую концентрацию структурирования водных растворов желатины, замедляет образование пространственных структур. Повышение содержания нитрогумата аммония в смеси ускоряет гидродинамическое течение разбавленных водных растворов желатины, влияет на форму ее макромолекул, ослабляет структуру образующегося трехмерного комплекса.

Ключевые слова: структурирование, реологические свойства, студни, гелеобразование, гуматы, гидродинамические свойства, полимеры.

Проблема структурирования в растворах биополимеров представляет определенный теоретический интерес, так как при незначительном содержании сухого вещества такие структуры обладают многими свойствами твердого тела. Практическое значение этих исследований определяется тем, что в ряде отраслей промышленности (пищевой, мыловаренной, лакокрасочной и др.) надо получать структуры с заданными свойствами. Образование студней может оказаться и нежелательным явлением, которое надо предотвращать: например, в производстве химических волокон, клеев, растворов дубителей и т.д. Кроме того, сами биологические объекты в большинстве случаев по своей природе представляют студни белков с определенными механическими свойствами. Уникальные свойства интерполимерных комплексов, важнейшее из которых — способность претерпевать фазовые изменения в узких, контролируемых и удобных для работы с биологически активными веществами диапазонах рН и ионной силы растворов, позволяют отнести эти новые макромолекулярные соединения к так называемым «умным» полимерам [1–5].

В настоящее время исследуется возможность использования таких систем в сельском хозяйстве, трансплантационной медицине, рудном деле, биотехнологии и т.д. При этом способность направленного изменения свойств биополимеров за счет влияния внешних воздействий, таких как образование устойчивых продуктов ассоциации с макромолекулами и низкомолекулярными соединениями (спиртами, углеводами, солями и т.д.), делает их одними из наиболее перспективных материалов. Всестороннее изучение особенностей реакции образования комплексов биополимеров, т.е. определение структуры и состава комплексов, раскрытие механизма их образования, а также влияние конформационного состояния макромолекул на процессы формирования комплексов, представляет большой теоретический и практический интерес.

Одним из наиболее широко применяемых в народном хозяйстве является гелеобразующий полимер желатина из класса белков, и получаемый из коллагена. Студни и гели разной природы на основе желатины были предметом изучения многих исследователей, и установлено, что одним из перспективных экологически чистых приемов модификации желатины как гелеобразователя — это получение его смешанных студней с природными полимерами. Мягкие условия формирования, отсутствие токсичных реагентов в сочетании с благоприятными физическими свойствами позволяют счи-

тать такие полимерные комплексы новыми перспективными материалами для применения в биологии, медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, косметологии и т.п. Механические характеристики образующихся полимерных смесей и интерполимерных комплексов позволяют применять их в технических отраслях промышленности. Такие белоксодержащие многокомпонентные системы особенно нужны для дальнейшего развития технологии производства искусственных продуктов питания, стимуляторов роста в растениеводстве и животноводстве [6–9].

В работе в качестве модифицирующего агента гелей желатины был применен нитрогумат аммония как производный широко распространенного в последнее время нового поколения регуляторов роста — гуминовых кислот (ГК), получаемых путем химической модификации исходного, содержащего гумус сырья, будь то торф или бурый уголь. Установлено, что гуматы в смеси с полимерами могут проявлять самый разнообразный синергетический эффект с различной степенью активности. Так, известны различные смеси гуминовых кислот, которые применяются в медицине, животноводстве, птицеводстве и технических отраслях (цементной, керамической, нефтедобывающей промышленности и т.д.). Существует ряд фармацевтических препаратов и кремов с добавкой гуматов, биологическая активность которых также связана, прежде всего, с проявлением ценных свойств гуматов. Действием гуминовых гелевых веществ обусловлены многие природные процессы. Полифункциональность гуминовых кислот определяет способность их вступать в реакции ионного обмена, переноса электрона (окислительно-восстановительные реакции) и комплексообразования. Кроме того, гуминовые кислоты участвуют в донорно-акцепторных, гидрофобных и сорбционных взаимодействиях. Это означает, что ГК могут связывать практически все виды экотоксикантов, включая ионы переходных металлов, радионуклиды, нефтяные и хлорированные углеводороды, пестициды, нитроароматические соединения и т.д. Повышения биологической активности ГК можно достичь модификацией их структуры и свойств, например, увеличением содержания азота и повышением степени окисленности и деструкции ГК окислением торфа и бурых углей азотной кислотой с получением нитрогуматов [10–18]. Однако применение гуминовых кислот и их производных требует всестороннего изучения, поскольку зачастую оно сопровождается нежелательными последствиями, связанными с низкой механической прочностью и зависимостью эксплуатационных свойств от физико-химических параметров условий применения [19–21]. Поэтому данная работа направлена на получение смешанных гелей желатины и нитрогумата аммония и исследование их реологических характеристик.

В качестве объекта исследования выбрали нитрогумат аммония, полученный из бурых углей по следующей методике: бурый уголь, предварительно измельченный до размера гранул менее 3 мм, обрабатывали 40–50 %-ным раствором азотной кислоты при массовом соотношении бурый уголь : водный раствор азотной кислоты 1:0,24–0,30 в течение 10–20 мин, с последующим добавлением водного раствора аммиака в количестве 0,10–0,16 % от массы исходного бурого угля и перемешиванием реакционной смеси в течение 10–30 мин и последующей сушкой реакционной смеси до остаточной влажности 10–20 %. Причем для исследования применяют небогатенный или слабообогащенный низкосортный бурый уголь. В работе также использовали пищевой желатин, очищенный и приведенный к изoeлектрическому состоянию с молекулярной массой 70000.

Синтез модифицированных систем осуществляли путем смешения водных растворов желатины и нитрогумата аммония. Содержание последнего варьировали от 0 об.% до 50 об.%. Смешение компонентов проводили при температуре 20 °С на магнитной мешалке в течение 25–30 мин. Во всех случаях образуются гомогенные устойчивые смеси, не расслаивающиеся и со временем структурирующиеся с образованием студней. Высокая устойчивость их к расслаиванию обусловлена действием межмолекулярных сил и образованием связей кулоновской природы между функциональными группами желатины и нитрогумата аммония, а также водородных связей между их гидрофобными участками.

В работе исследовали кинетику студнеобразования через величину вязкости разбавленных растворов и прочностные характеристики возникающих пространственных структур в концентрированных системах желатины и нитрогумата аммония. Несмотря на то, что существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей, для оценки комплексообразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане и дает достоверные воспроизводимые результаты.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Точность определения относительной вязкости составила 1 % относительной ошибки.

За временной критерий структурирования (время гелеобразования) принимали время выдержки пробы, характеризующее потерю текучести. Время структурирования определяли известным способом, регистрируя время с момента фиксации температуры (20 °С) до момента застывания, определяемого отсутствием смещения геля под углом 90° в течение 5 с. Для его измерения образец помещается в стакан таким образом, чтобы высота слоя не превышала 5 см, охлаждается с заданной скоростью до 20 °С, помещается в термостат. Через определенные интервалы времени система анализируется (при уточнении показателя интервал времени приближен к установленному в первоначальном опыте), уточнение времени гелеобразования осуществляли не менее 7–8 раз.

Реологические свойства модифицированных систем изучали исследованием как гидродинамических свойств, так и прочностных характеристик. Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-сдвигаемой пластинки, которую помещали в середину кюветы, заполненной исследуемым горячим раствором, при помощи специального приспособления, позволявшего опускать ее на фиксированную глубину. Кювету с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

Важным условием гелеобразования является достижение определенной, так называемой критической, концентрации раствора. На основании предварительных опытов была найдена начальная концентрация водных растворов нитрогумата аммония, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 10 %.

Исследование образования гелей желатины при добавлении гумата аммония проводилось в определенном интервале соотношений полимеров, а также рН, так как при изменении рН раствора желатины происходит конформационный переход его макромолекул, сопровождающийся изменением их формы и гидродинамических свойств.

Проведенные исследования кинетики вязкости разбавленных и прочности концентрированных водных растворов нитрогумата аммония позволили установить временной интервал нарастания прочности, равный 4-м суткам.

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ных смешанных водных растворов желатины и нитрогумата аммония при варьировании содержания нитрогумата в смеси от 0 до 50 об.% при рН = 5 (изоэлектрическая точка желатины), рН = 3 и рН = 9 представлена в таблице 1.

Таблица 1

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ных смешанных водных растворов желатины и нитрогумата аммония в зависимости от состава, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

рН	Содержание нитрогумата аммония в смеси, об. %	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$, в течение времени, τ , ч				
		0	24	48	72	96
3	0	1,50	1,56	1,60	1,62	1,66
	15	1,45	1,51	1,54	1,56	1,59
	25	1,42	1,47	1,50	1,52	1,54
	50	1,35	1,39	1,41	1,42	1,42
5	0	1,24	1,34	1,40	1,46	1,54
	15	1,22	1,30	1,36	1,42	1,49
	25	1,20	1,29	1,34	1,40	1,48
	50	1,18	1,27	1,32	1,34	1,35
9	0	1,30	1,37	1,42	1,46	1,53
	15	1,28	1,34	1,38	1,42	1,47
	25	1,26	1,32	1,36	1,39	1,43
	50	1,22	1,27	1,30	1,32	1,33

Как показывают результаты таблицы 1, вязкость разбавленных растворов желатины и нитрогумата аммония, закономерно увеличивается во времени и достигает максимального значения к 4-м суткам, что объясняется высокомолекулярной природой компонентов. Непрерывное увеличение вязкости раствора полимера во времени и приводит к образованию геля. В среднем увеличение относительной вязкости во времени при рН, равном ИЭТ, составляет от 114 до 122 %. Подобная зависимость прослеживается не только для изоэлектрического состояния желатины, но и при отклонении

pH в кислую и щелочную области. Так, при pH = 3 увеличение вязкости на 4-е сутки составляет в среднем 105–111 %, при pH = 9 — 109–114 %.

Установлено, что повышение содержания в смеси нитрогумата аммония ускоряет гидродинамическое течение водных растворов желатины. Более высокое значение вязкости систем желатина–нитрогумат аммония в кислой и щелочной областях обусловлено увеличением асимметрии макромолекул из-за отталкивания одноименных заряженных групп.

Добавление в систему нитрогумата аммония не изменяет влияния pH. Наименьшую вязкость имеют растворы при pH среды, соответствующем изоэлектрическому состоянию желатины. При смещении pH в кислую или щелочную области вязкость водных растворов увеличивается.

Однако выяснили, что добавление в систему нитрогумата аммония при его содержании в смеси 50 об.% приводит к уменьшению вязкости растворов на 6–10 %, что обусловлено взаимодействием карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп нитрогумата аммония с функциональными группами желатины, препятствующим образованию конформаций, осложняющих гидродинамическое течение растворов.

Для определения влияния нитрогумата аммония на форму макромолекул образующегося комплекса исследовали изменение формы макромолекул желатины в растворе для смесей, различающихся по составу компонентов. На основе теории разбавленных растворов асимметричных частиц и данных по удельной вязкости смешанных систем желатины и нитрогумата аммония рассчитали соотношение полуосей макромолекул в растворе (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетика изменения формы макромолекул желатины в ее 0,5 %-ном смешанном водном растворе с нитрогуматом аммония в зависимости от состава, T = 20 °C

pH	Содержание нитрогумата аммония в смеси, об.%	Удельная вязкость, $\eta_{уд}$	Соотношение полуосей <i>b/a</i> без учета гидратации	Соотношение полуосей <i>b/a</i> с учетом гидратации
3	0	0,66	61,7	48,5
	15	0,59	55,2	43,4
	25	0,54	50,5	39,7
	50	0,42	39,3	30,9
5	0	0,54	50,5	39,7
	15	0,49	45,8	36,0
	25	0,48	44,9	35,3
	50	0,35	32,7	25,7
9	0	0,53	49,5	39,0
	15	0,47	43,9	34,4
	25	0,43	39,8	31,6
	50	0,33	30,8	24,5

Результаты таблицы 2 показывают, что удельная вязкость систем с увеличением содержания нитрогумата аммония в смеси с желатиной уменьшается, изменяется отношение полуосей клубка макромолекулы в сторону ее асимметричности. Данные свидетельствуют о том, что макромолекула комплекса менее симметрична, чем исходной желатины. С увеличением содержания нитрогумата аммония асимметричность образующегося комплекса повышается при всех значениях pH.

Влияние состава смеси и pH растворов желатины на время структурирования определялось при ранее выбранных соотношениях компонентов и концентрации смеси (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Зависимость времени структурирования 10 %-ных смешанных водных систем желатины и нитрогумата аммония от состава и pH, T = 20 °C

Содержание нитрогумата аммония в смеси, об.%	Время структурирования, мин, при pH:		
	3	5	9
0	25	15	18
15	27	17	21
25	28	19	23
50	31	23	27

Установлено, что нитрогумат аммония повышает критическую концентрацию структурирования водных растворов желатины, замедляя образование пространственных структур. Время гелеобразования в водных растворах желатины в присутствии нитрогумата аммония при всех значениях pH увеличивается.

Наименьшее время структурирования наблюдалось при содержании нитрогумата аммония в смеси, равном 15 %. Увеличение содержания нитрогумата аммония в смеси до 50 об.% приводит к росту времени структурирования от 24 до 53 %, в зависимости от pH. Это объясняется тем, что нитрогумат аммония изменяет свойства водных растворов желатины путем модифицирования свойств растворителя, а также необходимостью дополнительного времени на разрыв связи желатина–растворитель и на возникновение новых связей желатина–нитрогумат аммония–растворитель.

Безусловное значение имеет pH среды: наименьшее время структурирования системы наблюдалось в изoeлектрическом состоянии желатины.

Реологические характеристики смешанных систем желатины и нитрогумата аммония изучали измерением предельного напряжения сдвига в зависимости от состава смеси и pH раствора желатины (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость максимальной прочности 10 %-ных смешанных водных систем желатины и нитрогумата аммония от состава и pH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание нитрогумата аммония в смеси, об. %	Предельное напряжение сдвига, P_m , кг/м ² , при pH:		
	3	5	9
0	500	900	850
15	478	860	812
25	465	837	791
50	425	765	725

Из полученных данных следует, что с увеличением содержания нитрогумата аммония прочность студней снижается. Влияние нитрогумата аммония на прочность гелей, вероятно, обусловлено уменьшением числа водородных связей, ответственных за образование студней желатины, из-за возникновения комплекса типа желатина–нитрогумат аммония с участием водородных связей.

Прочность зависит и от pH желатины в смеси. Распределение заряда по всей цепи макромолекул, затрудняющее их взаимодействие, приводит к снижению прочности 3-мерных структур при изменении pH от ИЭТ в кислую или щелочную области, что подтверждается экспериментальными данными: прочность гелей максимальна при pH 5 и минимальна при pH 3.

Параллельно измерениям прочности в тех же студнях определялась температура плавления (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость температуры плавления 10 %-ных смешанных водных систем желатины и нитрогумата натрия от состава и pH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание нитрогумата аммония в смеси, об. %	Температура плавления, t , $^{\circ}\text{C}$, при pH:		
	3	5	9
0	34,3	37,3	35,3
15	32,8	36,1	34,2
25	32,1	34,7	33,6
50	29,2	33,6	31,6

Полученные данные не противоречат результатам по прочности и подтверждают ранее сделанные выводы по влиянию состава и pH желатины на прочность смешанных студней.

Таким образом, в результате реокинетических исследований установлено, что увеличение содержания нитрогумата аммония приводит к улучшению гидродинамических свойств системы и уменьшению величины относительной вязкости разбавленных смешанных растворов, формированию в них менее симметричных форм макромолекул. Нитрогумат аммония замедляет гелеобразование водных растворов желатины, повышает их критическую концентрацию, ослабляет структуру. Влияние нитрогумата аммония усиливается с возрастанием его содержания, независимо от pH желатины.

Список литературы

- 1 *Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K.* Complexes of water-soluble polymers and hydrogels. — Almaty: Gylym, 2002. — 220 p.
- 2 *Газизов А.Ш., Галактионова Л.А., Адыгов В.С., Газизов А.А.* Применение полимердисперсных систем и их модификаций для повышения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. — 1998. — № 2. — С. 12–14.
- 3 *Melker A.I., Vorobyeva T.V.* Self-organization and the formation of helicoidal polymer structures // Phys. Solid State. — 1997. — Vol. 39, № 10. — P. 1685–1690.
- 4 *Katsuyoshi H.* Gelation natural polymers // Fiber (J). — 1993. — Vol. 49, №3. — P. 84–93.
- 5 *Yiebk Ch., Piculell L., Nilsson S.* On the mechanism of gelation of helix forming biopolymers // Macromol. — 1994. — Vol. 27, № 15. — P. 4160–4166.
- 6 *Мачихин Ю.А.* Инженерная реология пищевых материалов // Ю.А.Мачихин, С.А.Мачихин М.: Легкая и пищевая промышленность. — 1981. — 216 с.
- 7 *Бурдыгина Г.И., Фалина И.В., Козлов П.В.* Особенности модификации физико-механических свойств желатина с клубковой конформацией макромолекул // Сб. научн. трудов НИКФИ. — 1981. — № 104. — С. 33–43.
- 8 *Чезлов И.Г., Красовский А.Н., Варламов А.В., Езепова Н.В.* Гидродинамическое поведение растворов и структура желатины, модифицированной диметилсульфатом и уксусным ангидридом // ЖПХ. — 1991. — № 8. — С. 1743–1748.
- 9 *Прокопьев П.Е., Дьяконов А.Н., Завлин П.М.* Дубители эмульсионных желатиновых слоев комплексного действия // Труды ЛИКИ. — 1985. — С. 81–90.
- 10 *Гафуров И.Р.* Самодиффузия и гелеобразование в растворах желатины и триацетата целлюлозы: Дис. ... канд. хим. наук. — Казань, 1989. — 185 с.
- 11 *Ghosh K., Schnitzer M.* Macromolecular Structures of Humic Substances // Soil Sci. — 1980. — Vol. 129. — P. 266–276.
- 12 *Hedges J.I.* Polymerization of humic substances in natural environments // Humic substances and their role in the environment. — New York, Brisbane, Toronto, Singapore. — John Wiley&Sons, Chichester, 1988. — 45 p.
- 13 *Круглов В.П.* Торфяные стимуляторы роста и условия наиболее эффективного их применения в растениеводстве и животноводстве // Тр. Междунар. симпоз. IV и VI комиссий МТО: Биологическая активность и биохимия торфа. — Будапешт, 1986. — С. 48–50.
- 14 *Кузнецов С.Г., Батаева А.П., Стеценко И.И. и др.* Природные цеолиты в кормлении животных // Зоотехния. — 1993. — № 3. — С. 13–15.
- 15 *Аммосова Я.М., Скворцова И.Н., Садовникова Л.К. и др.* Микробиологические свойства гуминсодержащих органоминеральных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. — 1996. — № 6. — С. 8–12.
- 16 *Апраксина С.М., Думбай И.Н., Кочкянян Р.О.* Комплексообразующая способность веществ гуминовой природы в почве // Химия в сельском хозяйстве. — 1994. — № 5. — С. 49–54.
- 17 *Бокова Т.И., Соколов М.Ю.* Применение активного детоксиканта и регулятора обменных процессов природного происхождения в мясном птицеводстве // Ветеринария Сибири. — 2002. — № 7–8. — С. 76–84.
- 18 *Жмакова Н.А., Наумова Г.В., Косоногова Л.В.* Влияние окисления на физико-химические свойства гуминовых кислот торфа // Гуминовые вещества в биосфере. — 1993. — С. 45–49.
- 19 *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Саврова А.Л.* Сравнительное изучение сорбционного поглощения тяжелых металлов гуминовыми кислотами различного происхождения // Докл. РАН. Сер. геохим. — 1995. — Т. 4, № 345. — С. 11–14.
- 20 *Жоробекова Ш.Ж., Мальцева Г.М.* О конформационной изменчивости гуминовых кислот // Химия твердого топлива. — 1987. — № 3. — С. 34–37.
- 21 *Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И.* Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость–газ // Коллоид. журн. — 2010. — Т. 72, № 6. — С. 12–15.

А.С.Жолболсынова¹, Н.С.Саликова¹, А.Т.Қажмұратова²,
А.У.Бектемісова¹, Т.А.Шейко¹

Желатин мен аммоний нитрогуматының араласқан сулы жүйелері жайында

Желатин мен аммоний нитрогуматының араласқан сулы жүйелерінің реокинетикалық және реологиялық қасиеттері зерттелді. Аммоний нитрогуматы желатиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануының аумалы күйдегі концентрациясын арттыратыны, кеңістіктік құрылымдардың түзілуін баяулататыны анықталды. Қоспадағы аммоний нитрогуматының мөлшерінің артуы желатиннің сұйытылған сулы ерітінділерінің гидродинамикалық ағысын жылдамдатады, оның макромолекулаларының пішініне әсер етеді, түзілген үш өлшемді кешеннің құрылымын әлсіретеді.

A.S.Zholbolsynova, N.S.Salikova, A.T.Kazhmuratova, A.U.Bektemisova, T.A.Sheyko

About mixed aqueous systems of gelatin and ammonium nitrohumate

Reokinetic and rheological properties of mixed aqueous systems of gelatin and ammonium nitrohumate were studied. It is established that ammonium nitrohumate increases the critical concentration for structuring aqueous solutions of gelatin and inhibits the formation of spatial structures. Increase of ammonium nitrohumate content in the mixture accelerates the hydrodynamic flow of dilute aqueous solutions of gelatin. It affects the shape of macromolecules and weakens the structure of the resulting three-dimensional complex.

References

- 1 Bekturov Y.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K. *Complexes of water-soluble polymers and hydro gels*, Almaty: Gylym, 2002, 220 p.
- 2 Gazizov A.Sh., Galaktionov, L.A., Adygov V.S., Gazizov A.A. *Oil Industry*, 1998, 2, p. 12–14.
- 3 Melker A.I., Vorobyeva T.V. *Phys. Solid State*, 1997, 39(10), p. 1685–1690.
- 4 Katsuyoshi H. *Fiber*, 1993, 49(3), p. 84–93.
- 5 Yiebke Ch., Piculell L., Nilsson S. *Macromol.*, 1994, 27(15), p. 4160–4166.
- 6 Machikhin Y. *Light and Food Industry*, 1981, 216 p.
- 7 Burdygina G.I., Falina I.V., Kozlov P.V. *NIKFI materials*, 1981, 104, p. 33–43.
- 8 Chezlov I.G., Krasovskii A.N., Varlamov A.V., Ezeпова N.V. *Journal of Applied Chemistry*, 1991, 8. p. 1743–1748.
- 9 Prokop'yev P.E., D'yakonov A.N., Zavlin P.M. *LIKI materials*, 1985, p. 81–90.
- 10 Gafurov I.R. *Self-diffusion and gelation in solutions of gelatin and cellulose triacetate*, Dis. Candidate. Chem. Science, Kazan, 1989, 185 p.
- 11 Ghosh K., Schnitzer M. *Soil Sci.*, 1980, 129, P. 266–276.
- 12 Hedges J.I. *Humic substances and their role in the environment*, John Wiley&Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988, 45 p.
- 13 Kruglov V.P. *Proc. Int. Symp. IV and VI commissions MTO: Biological activity and chemistry of peat*, Budapest, 1986, P. 48–50.
- 14 Kuznetsov S.G., Batayeva A.P., Stetsenko I.I. et al. *Animal husbandry*, 1993, 3, p. 13–15.
- 15 Ammosova Y.M., Skvortsov I., Sadovnikova L.K. et al. *Chemistry in agriculture*, 1996, 6, p. 8–12.
- 16 Apraksin S.M., Dumbai I.N., Kochkanyan P.O. *Chemistry in agriculture*, 1994, 5, p. 49–54.
- 17 Bokova T.I., Sokolov M.Yu. *Veterinary Siberia*, 2002, 7–8, p. 76–84.
- 18 Zhmakova N.A., Naumov G.V., Kosonogova L.V. *Humic substances in the biosphere*, 1993, p. 45–49.
- 19 Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L. *Bulletin of Russian Academy of Sciences, Ser. Geochemistry*, 1995, 4, 345, p. 11–14.
- 20 Zhorobekova Sh.Zh, Maltseva G.M. *Solid Fuel Chemistry*, 1987, 3, p. 34–37.
- 21 Khilko S.L., Kovtun A.I., Finerman V.B., Rybachenko V.I. *Colloid. Journal*, 2010, 72, 6, p. 12–15.

УДК 541.515

А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, И.А.Пустолайкина, А.А.Тур

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: masalimov-as@mail.ru)

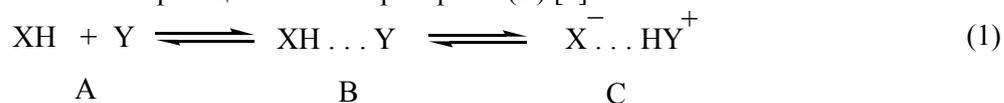
Квантово-химическое исследование протолитической реакционной способности алифатических оксирадикалов

Теоретически оценены физико-химические параметры некоторых алифатических радикалов и Н-кислот методом UHF *ab initio* в базисе 3–21G программного пакета Gaussian-2009. Для исследуемого ряда соединений квантово-химически рассчитаны потенциалы ионизации, сродство к протону и электрону, энергия депротонирования и дегидрирования. Показано, что причиной высокой кинетической кислотности оксирадикалов, по сравнению с исходными для их генерации спиртов, может являться неспаренный электрон, который существенно уменьшает энергию дегидрогенизации парамагнитной кислоты и ее аниона.

Ключевые слова: оксирадикалы, Н-кислоты, перенос протона, протолитические реакции, кинетическая кислотность, квантово-химические расчеты, потенциал ионизации, сродство к протону, сродство к электрону, энергия депротонирования, энергия дегидрирования.

В классических ЭПР-спектроскопических работах Г.Фишера, П.Фессендена, П.Нейта было показано, что короткоживущие алкоксирадикалы также способны к реакциям «без затрагивания свободной валентности», например, к быстропротекающим кислотно-основным протолитическим взаимодействиям в воде и других органических средах, несмотря на наличие у них активных каналов гибели: рекомбинации, диспропорционирования и др. [1–3]. Динамической ЭПР-спектроскопией ими было показано, что оксирадикалы обладают гораздо более высокой кинетической Н-кислотностью, чем исходные валентно-насыщенные соединения, из которых они получены. Этот же эффект имеет место и в стабильных оксирадикалах: в частности, 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I) проявляет протолитическую реакционную способность, на 4–5 порядков превышающую родственного ему пирокатехина [4–6]. Следует подчеркнуть, что количественной мерой кинетической основности или кислотности веществ принято считать величины удельных скоростей соответственно их протонирования и протолиза в растворах [7]. С этой точки зрения, нам представлялась интересной теоретическая интерпретация этих уникальных экспериментальных данных и выводов на молекулярно-структурном уровне, с использованием для этих целей расчетных возможностей лицензионного квантово-химического программного пакета «Gaussian-2009» (Pittsburgh, USA), в частности, неэмпирического хартри-фоковского метода в неограниченном приближении (UHF) в малом базисе 3–21G.

Согласно установившимся физико-химическим представлениям, элементарный акт переноса протона, ответственный за протекание протолитической реакции в кислотно-основных системах, например, в системе ХН-кислота и Y-протоноакцепторное основание, осуществляется в соответствующем интермедиате — комплексе за счет водородной связи (КВС), предварительно образуящемся между этими кислотно-основными реакционными партнерами (B) [8]:

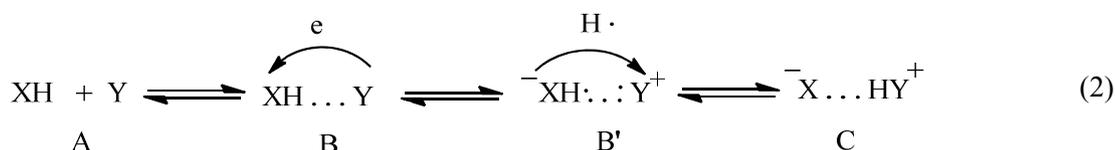


При этом утверждается, что чем прочнее образующийся КВС типа В, тем легче осуществляется перенос протона от кислоты к основанию. Структурные образования В и С можно рассматривать как молекулярный и ионный КВС. Продукт С является еще и контактной ионной парой или просто обычной солью, образующейся при типичном кислотно-основном взаимодействии и подвергающейся разрыхлению или диссоциации, в зависимости от сольватационных свойств среды.

Однако, несмотря на все обилие проведенных на сегодняшний день физико-химических исследований реакционной цепи (1), в том числе самыми новейшими инструментальными методами, сам механизм элементарного переноса протона по «цепи водородной связи» до конца еще не выяснен. С этой точки зрения обращение к обобщенной химической теории М.И.Усановича, которая объясняет механизмы кислотно-основных взаимодействий с концептуальных позиций теории окислительно-восстановительных реакций, позволяет особо остановиться на таком моменте трактовки понятия кислоты, как вещество, способное отдавать протон и присоединять электрон [9]. Применительно к модельной реакции (1) это означает, что кислота ХН может отдать протон основанию Y, а, в свою очередь, электрон от основания Y может перейти к кислоте ХН. Открытым остается лишь вопрос о первичности одного из этих элементарных химических актов [10].

На сегодняшний день процесс межмолекулярного квантового переноса электрона или его туннелирования в химических реакциях является с достаточной полнотой экспериментально установленным фактом, то же самое можно отнести и к атому водорода [11, 12]. Однако экспериментальных доказательств однозначного туннелирования протона в конденсированной фазе пока еще не получено. Существование в растворе элементарного протона, величина сродства к электрону которого, или то же самое, что и потенциал ионизации атома водорода, но уже с обратным знаком, составляет внушительную, с физико-химической точки зрения, величину, равную СП = 13,6 эВ [13], невозможно. Ионы водорода в воде существуют в виде гидратированного протона.

С физической точки зрения основополагающую идею В.В.Воеводского о первичности элементарного акта одноэлектронного переноса в любых химических реакциях, применительно к рассматриваемой кислотно-основной протолитической системе (1), можно трактовать как то, что основание Y, обладающее, как правило, всегда меньшей величиной потенциала ионизации, чем кислотный партнер реакции ХН, будет подвергаться одноэлектронному окислению под воздействием последней [14]. При таком подходе к рассматриваемой проблеме приведенной выше общей схеме протолитической реакции (1) можно противопоставить альтернативную [10]:



Безусловно, что короткое время жизни ион-радикальной пары (ИРП) В' будет определяться теперь частотой валентного колебания в ней кислой ХН-связи, диссоциация по которой с гомолитическим отщеплением атома водорода будет уже существенно облегчаться, как показывают проведенные нами квантово-химические расчеты, под действием первичного одноэлектронного переноса. Гибель ИРП В', обусловленная внутрикомплексной ион-радикальной рекомбинацией в ней, приводит к образованию обычной соли С, как и по схеме (1).

В таблице представлены полученные нами неограниченным методом Хартри-Фока (УHF), с использованием малого орбитального базиса 3–21G квантово-химического программного пакета Gaussian-2009, расчетные величины потенциалов ионизации (ПИ), сродства к электрону (СЭ) и протону (СП) и других физико-химических параметров для ряда алифатических спиртов и генерирующихся из них короткоживущих оксирадикалов.

Здесь же для сравнения приведены аналогичные расчетные параметры для ряда типичных ОН- и NH-кислот. Из данных таблицы видно, что, несмотря на естественное различие в расчетных величинах вертикального (ПИ-в) и адиабатического (ПИ-а) потенциалов ионизации приведенных химических соединений, в целом они соотносятся с общеизвестными представлениями об окислительно-восстановительных свойствах указанных кислот и оснований. Например, справочные экспериментальные значения потенциалов ионизации электронодонорных атомов щелочных металлов лития, натрия и калия составляют соответственно 5,392; 5,139 и 4,341 эВ [13]. Такая легкость отщепления электрона от этих металлов приводит к общеизвестным фактам генерации ими атомов водорода при взаимодействии их с водой, сопровождающимся цепным окислением кислородом воздуха [9].

**Расчетные физико-химические параметры алифатических спиртов и других Н-кислот,
полученные методом UHF *ab-initio* в базе 3-21G**

Н-кислоты	-ПИ-в, эВ	-ПИ-а, эВ	-СЭ, эВ	СП, эВ	-ЭДП, эВ	-ЭДГ, эВ	-ЭДГ, эВ анионов
НОН	10,4474	10,2881	5,8816	8,3070	19,5200	3,2527	0,1358
СН ₃ ОН	9,3274	9,0160		8,8956	18,3197	2,9899	
СН ₂ ОН	8,0162	7,0663	2,4965	8,3747	17,4008	1,5184	1,4018
СН ₃ СН ₂ ОН	9,1392	8,7268		9,0871	18,1611	2,9956	
СН ₃ СНОН	7,3622	6,3307	2,4618	8,6511	17,3648	1,3300	1,4004
СН ₂ СН ₂ ОН	8,1555	8,0106	2,1823	9,1255	18,1082		2,4786
СН ₃ СН ₂ СН ₂ ОН	9,0689	8,6453		9,1468	18,0965	2,9899	
СН ₃ СН ₂ СНОН	7,2438	6,1862	2,3665	8,7179	17,2820	1,3241	1,4129
СН ₃ СНСН ₂ ОН	7,4738	7,1529	2,4810	9,2494	18,0759		2,0923
СН ₂ СН ₂ СН ₂ ОН	8,0813	7,8003	2,4527	9,1064	17,9920		2,0367
СН ₃ СН ₂ СН ₂ СН ₂ ОН	9,0291	8,5991		9,1853	18,0813	2,9867	
СН ₃ СН ₂ СН ₂ СНОН	7,1783	6,1043	2,3392	8,7572	17,2564	1,3197	1,4146
СН ₃ СН ₂ СНСН ₂ ОН	7,3688	6,9506	2,3876	9,2849	18,0552		2,1651
СН ₃ СНСН ₂ СН ₂ ОН	7,3789	7,0012	2,4278	9,1655	18,0445		2,1142
СН ₂ СН ₂ СН ₂ СН ₂ ОН	7,8804	7,4701	2,5149	9,1578	18,0239		2,0065
НСООН	9,9688	9,4855	2,6624	7,5833	16,2066	5,1461	0,0416
СН ₃ СООН	9,3647	8,8767	2,7611	8,1016	16,3585	3,5286	0,0948
СF ₃ СООН	10,9640	10,3745	0,9973	6,9294	15,0084	3,7519	0,5085
ССl ₃ СООН	12,1536	12,0497			14,6575	3,7099	
НСl	11,8596	11,8418		4,9062	14,0372	2,6309	
ННО ₃	11,1130	10,2874	-0,3313	7,2328	14,7820	5,5899	1,6108
Н ₃ РО ₄	9,2948	8,1912	1,7598	8,0519	15,3807	3,7503	0,1183
Н ₂ SO ₄	10,4240			7,3467	14,1206	3,6074	
НН ₃	8,5200	8,0530	6,5410	9,8411	20,0334	3,5546	-0,0099
СН ₃ НН ₂	7,7480	7,2285	6,3192	10,2776	19,4600	3,3534	-0,3618
(СН ₃) ₂ НН	7,1749	6,6263		10,5609	18,9794	3,2063	

Примечание. ПИ-в — вертикальный потенциал ионизации; ПИ-а — адиабатический потенциал ионизации; СЭ — средство к электрону; СП — средство к протону; ЭДП — энергия депротонирования; ЭДГ — энергия дегидрирования.

Как известно, расчеты приведенных в таблице параметров молекул проводятся традиционными квантово-химическими методиками, например, потенциалы ионизации для молекулы метанола рассчитываются по формулам $ПИ = E_t(\text{СН}_3\text{ОН}) - E_t(\text{СН}_3\text{ОН}^+)$, где E_t является величиной полной энергии соответствующей частицы [15]. При этом необходимо учитывать тот факт, что образующийся при ионизации исходной молекулы катион метанола имеет дублетную спиновую мультиплетность, и расчет величины вертикального потенциала ионизации производится без оптимизации геометрии катион-радикала, в то время как расчет адиабатического ПИ осуществляется при полной оптимизации структуры этой дублетной частицы в рамках используемого *ab-initio* метода. Аналогичные методики используются при расчетах и других параметров молекул, приведенных в таблице. Естественно, что при таком подходе некоторые расчетные структуры, например, анионов, образование которых предполагается при вычислении величин средства к электрону исследуемых молекул, будут нестабильными, что нашло свое отражение в соответствующих пустых клетках, имеющих в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что спиртам, являющимся формально производными воды, соответствуют меньшие величины потенциалов ионизации, обусловленные индуктивным влиянием алифатических заместителей. В свою очередь, этот эффект сопровождается ростом средства к протону оксирадикалов, по сравнению с таковыми для исходных спиртов. Обращают на себя внимание большие различия в величинах энергий депротонирования и дегидрирования по ОН-группе практически всех Н-кислот, представленных в таблице. Причем процесс гомолитического отщепления атома водорода существенно облегчается при присоединении Н-кислотами чужого электрона от любого восстановителя или другого источника свободных электронов. В отличие от молекулы воды, алифатические спирты, представленные в таблице, подвергаются при этом диссоциации с гомолити-

ческим отщеплением кислотного атома водорода. Следует отметить, что высоковольтное газофазное катодное восстановление молекул воды является одним из практических методов генерации атомов водорода, используемых для очистки промышленных выбросов различных производств [16].

Таблица также иллюстрирует тот факт, что алифатические оксирадикалы обладают меньшими энергиями депротонирования и дегидрирования, чем сами спирты, из которых они получены. На примере линейного бутанола можно заметить, что по мере удаления радикального центра от ОН-группы величина энергии депротонирования оксирадикала приближается к таковой для исходного спирта.

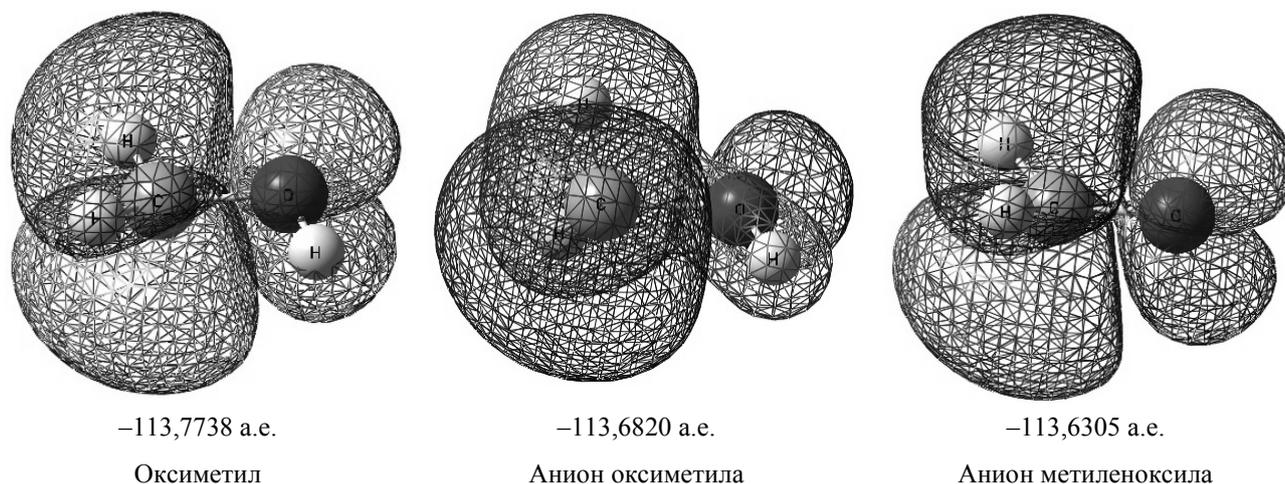


Рисунок. Пиктограммы ВЗМО и полные энергии

Интересным фактом является то, что присоединение оксиметилом и другими парамагнитными Н-кислотами одного электрона не сопровождается уменьшением энергии дегидрирования кислородного атома радикала, которое имеет место для диамагнитных молекул воды и спиртов, подвергающихся подобному распаду. Например, если энергии гомолитического отрыва атома водорода от оксиметила и его аниона примерно равны (см. табл.), то по мере удаления радикального центра в молекуле спирта от кислотного различие в этих параметрах приближается к таковым для диамагнитных оксисоединений. На рисунке показано, что причиной этого эффекта является электронное сопряжение, которое в случае кислотного гомолиза аниона оксиметила дает продукт, т.е. кислотный остаток — анион метиленоксила, в котором порядок СО-связи возрастает до величины $P_{CO} = 1,36$, в то время как для двух первых соединений он не превосходит единицы, характерной для одинарной ковалентной связи. Вместе с тем на основании приведенных в таблице расчетных данных можно констатировать, что причиной высокой кинетической кислотности оксирадикалов, по сравнению с кислотностью исходных для их генерации спиртов, является тот факт, что неспаренный электрон существенно уменьшает энергию дегидрогенизации парамагнитной кислоты и его аниона. Термодинамические стабильности последнего и аниона метиленоксила, по-видимому, меньше, чем у оксиметила, о чем свидетельствуют величины их полных энергий, представленных на рисунке.

Список литературы

- 1 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Applications. — John Wiley & Sons, 2007. — 498 p.
- 2 Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical CH_2OH as studied by ESR// Mol. Phys. — 1965. — Vol. 9. — P. 149–155.
- 3 Neta P., Fessenden P.W. ESR study of radical anions from aromatic carboxylic acids // J. Phys. Chem. — 1973. — Vol. 77. — P. 620–627.
- 4 Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Исследование протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к триэтиламину методом ЭПР // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — № 10. — С. 2213–2219.
- 5 Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Белостоцкая И.С., Еришов В.В., Кабачник М.И. Исследование методом ЭПР протонного обмена в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — № 10. — С. 2467–2472.

- 6 Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Перенос протона от 3,6-дигрет.бутил-2-оксифеноксила к третичным аминам // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 9. — С. 190–196.
- 7 Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. — М.: Мир, 1977. — 330 с.
- 8 Grabowski S.J. *Hydrogen Bonding-New Insights*. — Springer, 2006. — 535 p.
- 9 Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. — М.: Химия, 1976. — 430 с.
- 10 Масалимов А.С. ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций // Материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. по теор. и эксп. химии. — Караганда, 2010. — С. 112–118.
- 11 Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.H., Schowen R.L. *Hydrogen-Transfer Reactions*. — Willey-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2007. — 1603 p.
- 12 Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флёров В.Н. Туннельные явления в химической физике. — М.: Наука, 1986. — 296 с.
- 13 Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. — New-York, Taylor & Francis, 2010. — 2661 p.
- 14 Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. — М.: Наука, 1969. — С. 7.
- 15 Foresman J.B., Frisch E.A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. — Pittsburg, PA, 1996. — 304 p.
- 16 Бочарова А.В., Борисенко А.В. Квантово-химический подход к проблеме газовых реакций в электрических разрядах // Вестник Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2005. — № 4(40). — С. 15–19.

А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, И.А.Пустолайкина, А.А.Тур

Алифаттық оксирадикалдардың протолиттік реакциялық қабілеттілігін квантты-химиялық зерттеу

Gaussian-2009 бағдарламалық пакеті көмегімен UHF *ab initio* әдісімен 3–21G базисінде кейбір алифаттық радикалдардың және Н-қышқылдардың физика-химиялық параметрлері теориялық бағаланды. Зерттелетін қосылыстар қатары үшін квантты-химиялық әдіспен иондану потенциалдары, протон мен электронға жақындық, депротондау және дегидрлеу энергиясы есептелді. Оксирадикалдардың генерациясы үшін қажетті спирттермен салыстырғандағы жоғары кинетикалық қышқылдығының себебі жұптаспаған электрон болуы мүмкін, ол парамагнитті қышқылдың және оның анионының дегидрогенизациялау энергиясын едәуір төмендетеді.

A.S.Masalimov, E.M.Ergalieva, I.A.Pustolaikina, A.A.Tur

Quantum-chemical investigation of aliphatic oxyradicals protolytic reactivity

Physico-chemical properties of some aliphatic radicals and H-acids by the UHF *ab initio* method in the 3–21G basis Gaussian-2009 software package were estimated theoretically. For the studied compounds there were calculated ionization potentials, proton and electron affinity, energy of deprotonation and dehydrogenation by the quantum-chemical method. It is shown that the reason for the high kinetic acidity of oxyradicals compared with starting alcohols can be an unpaired electron which reduces significantly the energy of dehydrogenation of paramagnetic acid and its anion.

References

- 1 Weil J.A., Bolton J.R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Applications*, John Wiley & Sons, 2007, 498 p.
- 2 Fischer H. *Mol. Phys.*, 1965, 9, p. 149–155.
- 3 Neta P., Fessenden P.W. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, p. 620–627.
- 4 Prokof'yev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1974, 10, P. 2213–2219.
- 5 Prokof'yev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Belostotskaya I.S., Ershov V.V., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1974, 10, P. 2467–2472.
- 6 Masalimov A.S., Prokof'yev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1976, 9, p. 190–196.
- 7 Bekker G. *Introduction to the electronic theory of organic reactions*, Moscow: Mir, 1977, 330 p.
- 8 Grabowski S.J. *Hydrogen Bonding-New Insights*, Springer, 2006, 535 p.
- 9 Day K., Selbin D. *Theoretical Inorganic Chemistry*, Moscow: Khimiya, 1976, 430 p.

- 10 Masalimov A.S. *Materials of IV International Scientific Conference on Theoretical and Experimental Chemistry*, Karaganda, 2010, p. 112–118.
- 11 Hynes J.T., Klinman J.P., Limbach H.H., Schowen R.L. *Hydrogen-Transfer Reactions*, Willey-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2007, 1603 p.
- 12 Gol'danskiy V.I., Trakhtenberg L.I., Flerov V.N. *Tunneling phenomena in chemical physics*, Moscow: Nauka, 1986, 296 p.
- 13 Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, New-York, Taylor & Francis, 2010, 2661 p.
- 14 Voevodsky V.V. *Physics and chemistry of chemical elementary processes*, Moscow: Nauka, 1969, p. 7.
- 15 Foresman J.B., Frisch E.A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Pittsburg, PA, 1996, 304 p.
- 16 Bocharova A.V., Borisenko A.V. *Bulletin of the Karaganda State University, Chem. Series*, 2005, 4(40), p. 15–19.

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, А.С.Уали

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Реакционная способность цеолитных катализаторов, допированных ионами кобальта (II), в процессе переработки углеводородного сырья

Рассчитаны кинетические параметры каталитического крекинга. Показано, что константа скорости процесса зависит от нескольких факторов: таких как состав нефтяных фракций, физико-химические свойства смесей, температура, скорость подачи сырья, вид катализатора. Определены термодинамические параметры процесса каталитической деструкции нефтяной фракции. Показано, что применение цеолитсодержащего катализатора, модифицированного кобальтом, существенно повышает качество бензиновой фракции.

Ключевые слова: ионы кобальта (II), цеолит, нефть, каталитический крекинг, термодинамические параметры, энергия активации, энтропия активации, деструкция, допирование.

Большая часть добываемой в мире нефти (80–90 %) перерабатывается в различные виды топлива и смазочных материалов; не менее важно использование нефти как сырья для органического синтеза. В последние 25–30 лет наблюдается тенденция опережающих темпов потребления нефти на нужды органического синтеза по сравнению с темпами её переработки. В настоящее время около 8 % добываемой в мире нефти используется для химических целей, причём в основном это легкая часть нефти — бензин и газы нефтепереработки. Основную массу полимерных материалов, каучука, синтетических волокон, поверхностно-активных и моющих средств, удобрений, лекарственных препаратов и ядохимикатов производят на основе нефтяного сырья.

Для упрощения и удешевления переработки нефти, увеличения выхода ценных продуктов и повышения их качества, а также для решения проблемы использования тяжелых остатков разработана новая концепция. Сырую нефть подвергают первичной переработке методом гидрогенизации под высоким (4–7 МПа) давлением, без классической подготовки, в том числе без предварительного фракционирования. Образующиеся дистилляты гидрооблагораживают в единой технологической цепочке [1].

К промышленным гидрогенизационным катализаторам предъявляют следующие основные требования: стабильность активности, селективность действия, термическая стабильность, устойчивость к действию контактных ядов, способность к регенерации без заметного снижения активности [2].

Катализаторы в гидрогенизационных процессах выполняют несколько функций — гидрирующую, расщепляющую (крекирующую) и изомеризующую. Гидрирующую функцию обеспечивают металлы в основном VII группы и окислы или сульфиды некоторых металлов VI группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Крекирующая функция обеспечивается носителем — оксидом алюминия, алюмосиликатами, магнийсиликатами или активированной глиной. Обычно носители выполняют и изомеризующую функцию. Если хотят повысить активность крекирующего компонента, то катализатор обрабатывают галогенами — фтором или хлором. Если необходимо усилить реакции гидрирования, то увеличивают содержание металла или добавляют промоторы — обычно редкоземельные металлы. Добавление галогенов способствует усилению не только крекирующей, но и изомеризующей способности катализатора. В некоторых случаях обе функции может выполнить одно соединение, например, дисульфид вольфрама. С другой стороны, дальнейшая переработка нефти включает термическое воздействие. В частности, для катализаторов современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500–800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем катализатора, характерно следующее: они должны не только обладать высокой активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным к ним требованиям по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие

из: 1) матрицы (носителя); 2) активного компонента — цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и поэтому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10–20 % масс. Вспомогательные добавки улучшают или придают цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга некоторые специфические физико-химические и механические свойства. ЦСК без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент — цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т.д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу [3–5].

Экспериментальная часть

Крекинг проводится при температуре 600 °С в приборе, описанном в работе [6]. В качестве сырья использовалось дизельное топливо, катализатором служил цеолит марки NaA, допированный ионами кобальта (II). Кинетические характеристики оценивались по выходу продуктов крекинга.

Обсуждение результатов

Поскольку в качестве катализатора в процессе крекинга используется цеолит, то необходимо учитывать его состав и физико-химические характеристики. Установлено, что возрастание температуры способствует смещению равновесия вправо, что позволяет судить о повышении выхода легких фракций, а также о стабилизации системы. С другой стороны, увеличение скорости подачи (3 мл/мин) приводит к возрастанию константы скорости процесса, что говорит о более полном протекании реакции [7]. Поэтому были рассчитаны термодинамические параметры (табл. 1–3).

Показано, что величина энергии активации лежит в интервале от 30 до 60 кДж/моль, следовательно, процесс деструкции органической массы протекает в кинетическом режиме. Причем основополагающими характеристиками являются энтальпия и энтропия активации, а также энергия Гиббса активации.

Таблица 1

Влияние скорости подачи реагента и температуры процесса на константы скорости каталитической деструкции углеводородного сырья [цеолит (CoCl₂)]

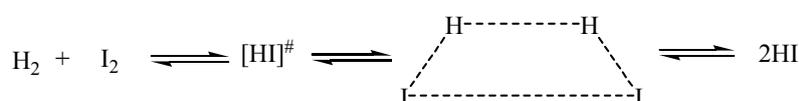
V_{fr} , мл/мин	k , с ⁻¹				
	673 К	723 К	773 К	823 К	873 К
1	0,22	0,38	0,53	0,67	0,82
2	0,19	0,35	0,51	0,65	0,80
3	0,28	0,43	0,58	0,73	0,86
4	0,22	0,38	0,53	0,68	0,82
5	0,21	0,37	0,52	0,67	0,81

Известно, что энтропия активации представляет собой разность между значениями энтропии исходных соединений и переходного состояния данной реакции. Эта разность существенно зависит от ограниченности или степени свободы вращательного и поступательного движений, а также может определяться различиями в сольватации. Если переходное состояние более «компактно», чем исходная система, то будет существовать ограниченность в свободном движении отдельных групп атомов. Этому будет соответствовать более отрицательное значение ΔS^\ddagger , что имеет место в нашем случае для цеолитсодержащего катализатора при скорости подачи сырья 3 мл/мин.

**Изменение термодинамических характеристик
процессов каталитического крекинга дизельного топлива**

V_{fr} , мл/мин	Цеолит (CoCl ₂)						
	E_a , кДж/моль	$\ln A$	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)				
			673 К	723 К	773 К	823 К	873 К
1	31,65	1,83	3,02	2,95	2,88	2,82	2,76
2	34,63	2,01	6,37	6,3	6,23	6,17	6,11
3	27,39	1,59	-1,56	-1,64	-1,7	-1,77	-1,8
4	31,81	1,85	3,24	3,17	3,1	3,04	2,98
5	32,61	1,89	4,1	4,02	3,96	3,9	3,84
$-\Delta_r H_T^0$, кДж/моль			35,97	40,97	46,01	51,09	56,21

Образование переходного состояния можно показать на примере реакции образования йодоводорода:



Учитывая особую «роль» энтропии активации переходного состояния, величину A_0 рассчитывали из экспериментальных данных, используя уравнение

$$\lg K = \lg A_0 - E_a / 2,303RT.$$

Затем находили величину ΔS^\ddagger по уравнению

$$\Delta S^\ddagger = R \left[2,303 \lg A_0 - 2,303 \lg \left(\frac{kT}{h} \right) - n \right].$$

Итак, в нашем случае анализ кинетических параметров и расчет ΔS^\ddagger позволяют интерпретировать процесс образования менее насыщенных углеводородов в результате термического воздействия.

**Изменение энтальпии и энергии Гиббса активации
процессов каталитического крекинга дизельного топлива**

V_{fr} , мл/мин	Параметр	Цеолит (CoCl ₂)				
		673 К	723 К	773 К	823 К	873 К
2	ΔH^\ddagger , кДж/моль	23,44	22,61	21,78	20,95	20,12
	ΔG^\ddagger , кДж/моль	19,16	18,06	16,96	15,87	14,78
3	ΔH^\ddagger , кДж/моль	16,2	15,37	14,54	13,71	12,88
	ΔG^\ddagger , кДж/моль	17,25	16,55	15,85	15,16	14,47

Из данных таблицы 3 следует, что энтропия активации уменьшается при повышении температуры, вследствие перегруппировок, включающих процессы отрыва функциональных групп от ароматических и алифатических составляющих фракции. Следовательно, переходное состояние является более компактным по сравнению с исходными веществами. Дальнейшее повышение или снижение скорости подачи сырья приводит к резкому увеличению энтропии активации, что позволяет судить о преобладании реакций деструкции (основной период 723–873 К) углеводородов с большим числом атомов углерода в цепи. Причем переходное состояние имеет более рыхлую структуру вследствие реакций изомеризации и распада соединений [7, 8].

Изменения энтальпии активации отражают степень прочности связей по сравнению с исходными соединениями, — переход в отрицательную область говорит об упрочнении связей, а в положительную, наоборот, — об ослаблении. Наблюдаемое увеличение эндотермичности в области высоких температур свидетельствует о том, что молекулы в переходном состоянии находятся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому образование продуктов реакции идет с высокой скоростью [9].

В подтверждение данного факта говорят высокие положительные значения энергии Гиббса активации. Известно, что именно энергия Гиббса активации служит характеристикой протекания реак-

ции, относительно которой необходимо определять скорость реакции. То есть переходное состояние является нестабильным и высокореакционноспособным. Так, для 4 мл/мин величина изменения энthalпии имеет достаточно высокое значение, в данном случае преобладающим процессом является деструкция органической дизельной фракции при термokatалитической обработке. Основными реакционными центрами цеолитсодержащих катализаторов служат кислоты Льюиса, а именно ионы металлов, обладающие протоногенной способностью в результате деструкции молекул воды. Согласно положениям теории Пирсона, более жестким в данном случае является ион алюминия, поэтому он будет обладать более высокой протоногенной активностью [10].

Таким образом, определены кинетические характеристики процессов каталитического крекинга на цеолитсодержащем катализаторе, в зависимости от скорости подачи. При этом увеличение скорости подачи до 3 мл/мин приводит к возрастанию константы скорости процесса, что позволяет судить о более полном протекании реакции.

Проведен расчет основных термодинамических характеристик процессов деструкции сырья с температурой кипения 350 °С. Установлено, что энтропия активации уменьшается при повышении температуры вследствие перегруппировок, включающих процессы отрыва функциональных групп от ароматических и алифатических составляющих фракции. Следовательно, переходное состояние является более компактным по сравнению с исходными веществами.

На основании данных по изменению энthalпии и энергии Гиббса была предложена схема реакций, протекающих на катализаторе с участием ненасыщенных производных алканов, а также аренов. Выявлено, что применение цеолитсодержащего катализатора с добавками ионов металлов, усиливающих протоногенные свойства реакционных центров, приводит к смещению равновесия в сторону образования изомеров алифатического и ароматического характера.

Список литературы

- 1 *Добрянский А.Ф.* Химия нефти. — Л.: Гостоптехиздат, 1961. — 320 с.
- 2 *Левинтер М.Е., Ахметов С.А.* Глубокая переработка нефти: Учеб. пособие. — М.: Химия, 1992. — 213 с.
- 3 *Хаджиева С.А.* Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. — М.: Химия, 1982. — 449 с.
- 4 *Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р.* Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. — М.: Химия, 1992. — 52 с.
- 5 *Суханов В.П.* Каталитические процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1973. — 11 с.
- 6 *Соколов В.А.* Практикум по химической технологии. — М.: Химия, 1985. — 78 с.
- 7 *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. — М.: Недра, 1973. — 311 с.
- 8 *Жоров Ю.М.* Изомеризация углеводородов: Химия и технология. — М.: Химия, 1983. — 567 с.
- 9 *Оспанов Х.К.* Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов. — Алматы: Комплекс, 2006. — 328 с.
- 10 *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. — Л.: Химия, 1979. — 520 с.

Ш.К.Эмерханова, Р.М.Шляпов, А.С.Уэли

Көмірсутекті шикізатты өңдеу процесіндегі кобальт (II) иондарымен түрленген цеолитті катализаторлардың реакциялық қабілеттілігі

Крекинг процесінің кинетикалық параметрлері есептелді. Крекинг процесінің жылдамдық константасы мұнай фракцияларының құрамы, қоспалардың физика-химиялық қасиеттері, температура, шикізатты жіберу жылдамдығы, катализатор түрі сияқты факторлар әсер ететіні көрсетілді. Мұнай фракциясының катализдік деструкциясы процесінің термодинамикалық параметрлері есептеліп, кобальтпен түрлендірілген цеолитқұрамды катализаторды қолдану бензин фракциясының сапасын айтарлықтай жоғарылатады.

Sh.K.Amerkhanova, R.M.Shlyapov, A.S.Uali

Reactivity of zeolite catalysts doped with cobalt (II) ions in hydrocarbon processing

The kinetic parameters of the catalytic cracking are calculated. It is shown that the rate constant for cracking depends on several factors such as the composition of oil fractions, physical and chemical properties of mixtures, temperature, feed rates, the type of catalyst. The thermodynamic parameters of the catalytic decomposition process of the oil fraction are calculated. It is shown that the use of a zeolite-containing catalyst modified by cobalt significantly improves the quality of the gasoline fraction.

References

- 1 Dobryansky A.F. *Petroleum chemistry*, Leningrad: Gostoptekhizdat, 1961, 320 p.
- 2 Levinter M.E., Akhmetov S. *Deep processing of oil: the manual*, Moscow: Khimiya, 1992, 213 p.
- 3 Khadzhieva S.A. *Cracking of petroleum fractions over zeolite catalysts*, Moscow: Khimiya, 1982, 449 p.
- 4 Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Catalyst for the deep processing of oil*, Moscow: Khimiya, 1992, 52 p.
- 5 Sukhanov V.P. *Catalytic processes in refining*, Moscow: Khimiya, 1973, 11 p.
- 6 Sokolov V.A. *Workshop on chemical technology*, Moscow: Khimiya, 1985, 78 p.
- 7 Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis*, Moscow: Nedra, 1973, 311 p.
- 8 Zhorov Yu.M. *Isomerization of hydrocarbons: Chemistry and Technology*, Moscow: Khimiya, 1983, 567 p.
- 9 Ospanov Kh.K. *Thermodynamics and kinetics of heterogeneous (nonequilibrium) chemical processes*, Almaty: Complex, 2006, 328 p.
- 10 Dniprovsky A.S., Temnikova T.I. *Theoretical basis of organic chemistry*, Leningrad: Khimiya, 1979, 520 p.

Ш.К.Әмерханова, З.М.Шәріпова, А.С.Уәли, А.Қ.Дүйсенбаева

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Қылқан жапырақ ағаш негізіндегі көміртекті сорбентті алу және оның қасиеттері

Ортофосфор қышқылымен модификацияланған және төмен/жоғары температуралы термоөңдеу нәтижесінде қылқан жапырақты ағаш негізіндегі көміртеққұрамды сорбенттер алынды. Сорбенттердің ИК-спектроскопиялық анализі жүргізілді. Сорбенттердің термотұрақтылығы дериватографиялық анализ нәтижелері бойынша бағаланды. Сорбенттердің термодеструкция процесінің активтену энергиясының шамасы есептелді. 105 °С-тағы төмен температуралы өңдеуден өткен сорбент йодқа қатысты жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ие екені анықталды.

Кілтімі сөздер: қылқан жапырақты ағаш, көміртекті биосорбенттер, термотұрақтылық, сорбциялық сыйымдылық, активтену энергиясы.

Соңғы жылдары бүкіл әлемде ғалымдар мен тәжірибешілер арасында өсімдік текті биомассаға деген қызығушылық артып келеді. Бұл қызуғушылықтың артуы, ең біріншіден, бұл шикізат түрінің экологиялық тазалығымен, экономикалық рентабельді, су тазалау жүйесіндегі жаңа сорбенттерді жасаудағы тиімді әдістердің бірі болып табылады. Ағаш қалдықтарын пирогенетикалық қайта өңдеуді белсендендіру қалдықтарды залалсыздандыру мәселесін шешуге мүмкіндік береді, яғни экологиялық мәселені шешеді; көміртеққұрамды шикізаттың жаңа көздерін табуға; активтелген көмір мен орман-химиялық өнімдерді өндіру базасын кеңейтуге, өсімдіктекті материалды терең қайта өңдеуге ықпал жасайды [1–5].

Бұл мақаланың мақсаты төмен және жоғары температураларда термоөңдеу арқылы алынған қылқан жапырақты ағаш негізіндегі көміртеққұрамды сорбентті алу және сорбциялық қасиетін зерттеу болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

Негізгі материал ретінде ортофосфор қышқылымен түрлендендірілген қарапайым қарағай (лат. *Pinus sylvestris*) бүршігі қолданылды. Температуралық өңдеу 105, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °С аралығында жүргізілді. Содан кейін алынған карбонизацияланған материал сорбент ретінде қолданылды.

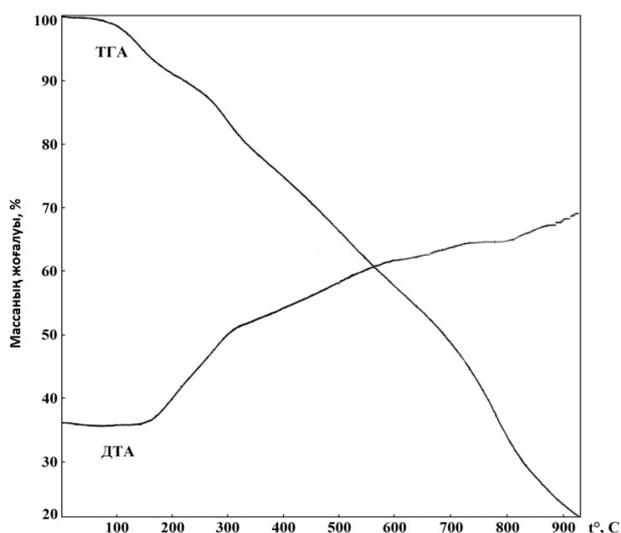
Сорбент бетіндегі функционалды топтарды анықтау үшін ИК-спектрометрлік анализ (ИК-Фурье спектрометр Thermo Scientific Nicolet iS10) жүргізілді. Сонымен қатар дериватографиялық анализ (Q-Derevatoraph, MOM, 1985 ж.; қызу жылдамдығы 10 °С/мин) өткізілді. Йодқа қатысты сорбциялық сыйымдылығы МемСТ 6217–74 [6] бойынша анықталды.

Нәтижелерді талдау

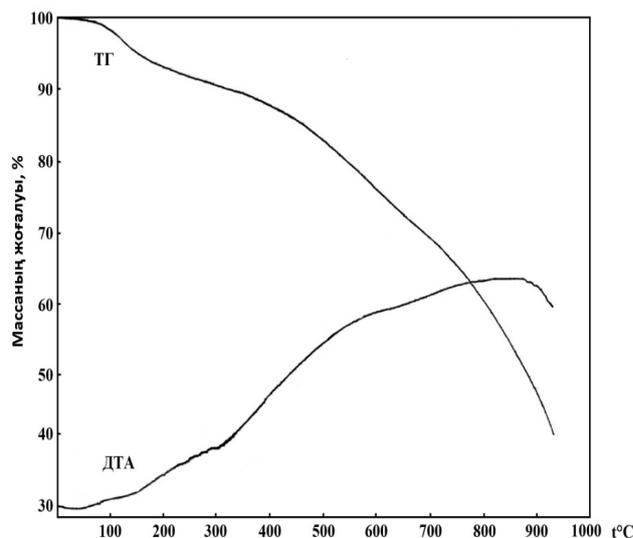
Сорбенттердің ИК-спектрлерінде күшті сіңірілу 2000–900 см⁻¹ аймағында байқалады. Спектрлер анализі I сорбент үшін (105 °С термоөңдеуден өткен сорбент) $\nu_{\max} = 1005,88$ мен 1653,97 см⁻¹ сіңіру жолақтары байқалатынын көрсетті. II сорбент (800 °С термоөңдеуден өткен сорбент) спектрлерінде $\nu_{\max} = 992,38$, 1185,26 мен 1580,67 см⁻¹ жолақтары бар. Спектрлердегі айырмашылық жоғарыдағы жолақтардың салыстырмалы қарқындылықтарының өзгеруіне және ν_{\max} орналасуына байланысты туындайды.

1580–1660 см⁻¹ аймағындағы қарқынды жолақты ароматты циклінің С=С валентті тербелістеріне жатқызады, дегенмен, бұл аймақта, кейбір жағдайларда, қосарланудың сызықты жүйесіне кіретін олефинді С=С байланыстар да сіңіре алады. 1400–980 см⁻¹ аймағындағы сіңіру С–О, С–С, Р–О–С немесе алкилорынбасқан мен арилорынбасқан ионды фосфатты топтарының валентті тербелістерімен, сонымен қатар СН₂ мен СН₃ топтарының деформациялық тербелістерімен болуы мүмкін [7].

Сорбенттердің дериватографиялық анализі нәтижесінде термиялық өңдеу процесіндегі сорбенттердің деструкциясын сипаттайтын термограммалар алынды (1, 2-сур.).



1-сурет. 105 °С термоөңдеуден өткен сорбент деструкциясының термограммасы



2-сурет. 800 °С термоөңдеуден өткен сорбент деструкциясының термограммасы

105 °С температурада термоөңделген сорбент жағдайында 200 °С-та адсорбциялық судың бөлінуі байқалады.

Термограмма бойынша термиялық өңделген сорбент бетіндегі функционалдық топтардың ыдырауы 200–900 °С интервалында экзотермиялық эффектімен үздіксіз жүреді. Бұл температуралық интервалдағы масса жоғалуы 70 %-ды құрайды. Материалдың терең карбонизациясы жүреді.

Фосфор қосылыстары термиялық тұрақсыз болғандықтан, карбонизация температурасын 800 °С жоғарылатқанда фосфорқұрамды қосылыстар үлгіден ұшқыш заттар ретінде жойылады, ал бұл өз кезегінде сорбенттің одан да кеуектірек болуына септігін тигізіп, сорбенттің сорбциялық сыйымдылығын арттырады. Жалпы термограммалар (ТГ мен ДТА) 105 °С мен 800 °С термоөңдеу арқылы алынған сорбенттер қисықтары ұқсас болғанымен, негізгі термиялық көрсеткіштер бойынша ерекшеленеді.

Алынған термограммалар негізінде деструкция процесінің кинетикалық параметрлерінің есептеулері жүргізілді. Төменде көрсетілген кестелерде осы есептеулердің нәтижелері көрсетілген (кестені қара).

К е с т е

Термограммалар негізіндегі Пилоян әдісі бойынша анықталған сорбенттердің активтену энергиясы

Сорбент	$E^{\#}$, Дж/моль
У-105 (мод. H_3PO_4)	38,15
У-800 (мод. H_3PO_4)	25,16
Бастапқы	16.81

Кестедегі мәліметтерді талдау ортофосфор қышқылымен модификацияланған, 105 °С термоөңдеуден өткен сорбент жоғары реакциялық қабілетке ие екенін көрсетті, себебі ол деструкцияға аз дәрежеде ұшырайды, осының нәтижесінде сорбент ішкі құрылысында қосымша кеңістік пайда болады.

Сорбенттердің анализінен сорбенттердің йодқа қатысты сорбциялық сыйымдылығы маңызды көрсеткіш екені белгілі. Әр түрлі температураларда өңдеуден өткен сорбенттің берілген көрсеткішті анықтау мақсатымен зерттеулер жүргізілді.

Йод бойынша сорбциялық сыйымдылықтың температураға қатысты тәуелділігі сызықты сипатта және келесідей беріледі:

$$X, \% = -0,0809 \cdot t + 91,8660.$$

Әдеби деректерге сәйкес, жоғары тиімді болып сипатталатын сорбенттерде йод бойынша сорбциялық сыйымдылық 70 %-дан артық болады. Кесте мәліметтері бойынша, төмен температураларда карбонизделген сорбенттер жоғары сорбциялық қасиетке ие, У-105 сорбентінің йод бойынша сорбциялық сыйымдылығы 83,37 %-ға жетеді. Бұдан жоғары температураларда сорбциялық сыйымдылық 35,24 % (700 °С) пен 27,15 % (800 °С) құрайды.

Сондықтан 105 °С температурада термоөңдеуден өткен сорбент йодқа қатысты жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ие, бұл активтену энергиясының шамасы бойынша да дәлелденіп отыр. Яғни У-105 сорбенті ең тиімді және сорбциялық тазалау процестеріне қолдануға ұсынылады.

Ортофосфор қышқылымен түрлендірілу және одан әрі төмен температуралық өңдеуден өткізу әдісін қолдану керекті қасиеттері бар сорбент өндірісі үшін перспективті материал алуға мүмкіндік береді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Адеева Ж.Н., Одицова М.В. Сорбент для очистки сточных вод из скорлупы кедровых орехов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2009. — Т. 52, № 7. — С. 86–89.
- 2 Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics // Journal of Hazardous Materials. — 2007. — Vol. 141. — P. 77–85.
- 3 Malkoc E., Nuhoglu Y. Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies // Sep. Purif. Technol. — 2007. — Vol. 54. — P. 291–298.
- 4 Orhan Y., Buyukgungur H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes // Water Sci. Technol. — 1993. — Vol. 28. — P. 247–255.
- 5 Амерханова Ш.К., Прназарова Г., Дюсенбаева А., Жаслан Р.К. Исследование сорбционной способности шишек сосны обыкновенной по отношению к ионам свинца (II) и меди (II) // Химический журнал Казахстана. — 2012. — № 38. — С. 196–198.
- 6 ГОСТ 6217–74 «Уголь активный. Древесный дробленый». Технические условия.
- 7 Цыганова С.И., Королькова И.В., Бондаренко Г.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Формирование высокопористых углеродных материалов из древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. — 2009. — Т. 2, № 3. — С. 275–281.

Ш.К.Амерханова, З.М.Шарипова, А.С.Уали, А.К.Дуйсенбаева

Получение и свойства углеродного сорбента на основе хвойной древесины

В результате модификации ортофосфорной кислотой и низко/высокотемпературной обработки были получены углеродные сорбенты на основе хвойной древесины. Проведен ИК-спектроскопический анализ сорбентов. Термоустойчивость сорбентов была оценена по результатам дериватографического анализа. Рассчитана величина энергии активации процесса термодеструкции сорбентов. Установлено, что сорбент, прошедший низкотемпературную обработку при 105 °С, обладает более высокой сорбционной емкостью по отношению к йоду.

Sh.K.Amerkhanova, Z.M.Sharipova, A.S.Uali, A.K.Dyusenbayeva

Synthesis and properties of carbon sorbents based on softwood

The carbon sorbents based on softwood were obtained as a result of the modification with phosphoric acid and low/high temperature treatment. IR- spectroscopic analysis of sorbents was carried out. Thermal stability of sorbents was evaluated based on the results of derivatographic analysis. The value of the activation energy of thermal destruction of sorbents was calculated. It was established that the sorbent treated at low temperature 105°C had high adsorption capacity in relation to iodine.

References

- 1 Adeyeva L.N., Odintsova M.V. *Educ. Bull. Chemistry and Chemical Engineering*, 2009, 52, 7, p. 86–89.
- 2 Argun M.E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141, p. 77–85.
- 3 Malkoc E., Nuhoglu Y. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, 54, p. 291–298.
- 4 Orhan Y., Buyukgungur H. *Water Sci. Technol.*, 1993, 28, p. 247–255.
- 5 Amerkhanova Sh.K., Prnazarova G., Dyusenbayeva A., Zhaslan R.K. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 2012, 38, p. 196–198.
- 6 All-union State standard 6217–74 «Coal Active. Wood Crushed». Specifications.
- 7 Tsyganova S.I., Korol'kova I.V., Bondarenko G.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2009, 2, 3, p. 275–281.

С.Н.Никольский, И.В.Корольков, А.А.Тур, И.Л.Стадник, А.С.Масалимов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: sergeynikolsky@mail.ru)

ЭПР-спектроскопическое исследование протолитических свойств фенилуксусной кислоты спиновым зондом 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем в неводной среде

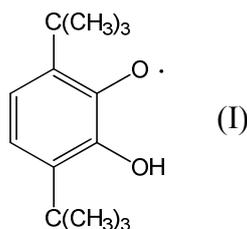
ЭПР-спектроскопически исследован межмолекулярный протонный обмен 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила фенилуксусной кислотой. Для описания межмолекулярного протонного обмена использованы четырехпрыжковая модель и модифицированное уравнение Блоха. Оценены кинетические параметры протонного обмена в среде толуола. Показано, что протолитическая способность фенилуксусной кислоты находится между ароматическими и алифатическими кислотами.

Ключевые слова: ЭПР-спектроскопия, спиновый зонд, межмолекулярный протонный обмен, уравнение Блоха, четырехпрыжковая модель, 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, фенилуксусная кислота.

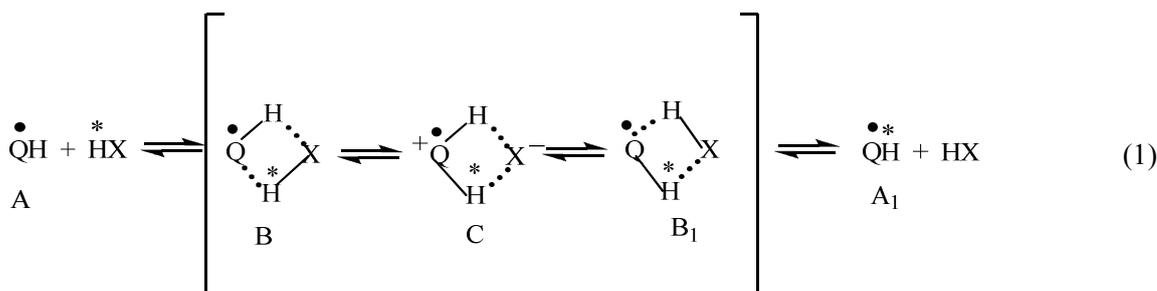
Карбоновые кислоты представляют несомненный интерес для химии и биохимии как с точки зрения участия в различных окислительных химических и биохимических процессах, так и для синтеза препаратов с заданной биологической активностью, поэтому весьма актуальным становится вопрос об их реакционной способности. Временные характеристики таких процессов могут находиться в диапазоне 10^1 – 10^{12} с⁻¹. Для исследования таких скоростей в наибольшей степени подходит динамическая ЭПР-спектроскопия, имеющая временную шкалу 10^6 – 10^9 с⁻¹, недоступную для других физических методов.

В работе исследованы протолитические свойства фенилуксусной кислоты (α -толуиловая кислота) с относительно невысоким значением кислотности ($pK_a = 4,28$), хорошо растворимой в органических растворителях и плохо растворимой в воде. Фенилуксусная кислота является продуктом распада фенилаланина и используется в парфюмерной и фармацевтической промышленности [1].

Для оценки протолитических свойств фенилуксусной кислоты был использован спиновый зонд — 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I), который применяется для исследования межмолекулярного протонного обмена с карбоновыми кислотами в неводных средах [2–3].



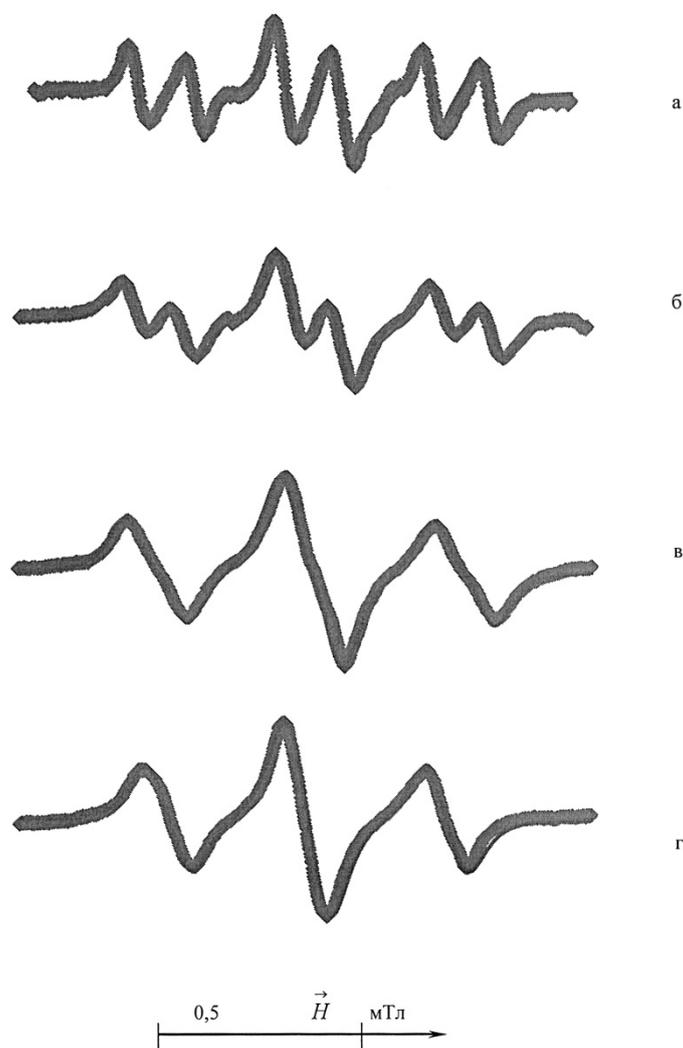
Ранее нами была предложена схема межмолекулярного протонного обмена между радикалом I и различными ОН-кислотами [4],



в которой QH — семихинонный радикал I, находящийся в формах A и A₁, отличающихся между собой различной ориентацией спина протона, HX — карбоновая кислота. Основными интермедиатами

реакции (1) являются циклические четырехцентровые комплексы за счет водородной связи (ЦКВС) типа В и В₁ между кислотно-основными партнерами, С — семихинонный катион-радикал I.

На рисунке 1 приведены спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – фенилуксусная кислота в толуольном растворе. Спектр ЭПР радикала I при отсутствии межмолекулярных взаимодействий представляет собой триплет дублетов, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с кольцевыми и гидроксильным протонами с константами СТВ 0,392 и 0,162 мТл соответственно. При добавлении в раствор спинового зонда I исследуемой кислоты, способной обмениваться протоном с радикалом I, в спектре ЭПР последнего наблюдаются изменения, выражающиеся в уменьшении константы СТВ на гидроксильном протоне радикала I, характерные для межмолекулярной реакции протонного обмена. Из рисунка 1 видно, что гидроксильное расщепление в спектре ЭПР радикала I подвергается характерному уменьшению при повышении температуры системы от 290 до 390 К и при достижении системой температуры 380 К исчезает полностью, что соответствует межмолекулярной реакции протонного обмена между радикалом I и фенилуксусной кислотой.

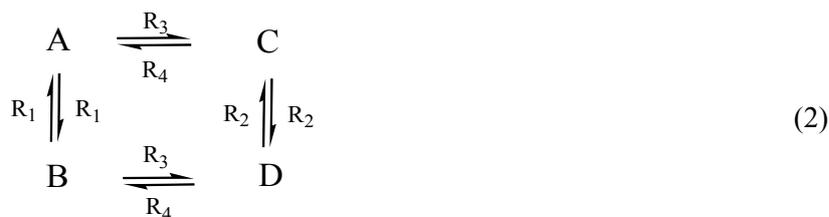


[RCOOH] = 0,25 моль/л, при температурах, К: а) 291, б) 318, в) 355, г) 380.

Растворитель — толуол. ♦♦♦ — экспериментальный спектр; — — теоретический спектр

Рисунок 1. Спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – фенилуксусная кислота

Для оценки кинетических параметров данного процесса была использована компьютерная программа на алгоритмическом языке Visual Fortran, разработанная в среде Microsoft Visual Studio 2010, с графическим интерфейсом, позволяющим моделировать спектры ЭПР радикала, в основе которой лежит четырехпрыжковая модель и модифицированное уравнение Блоха [5]:



Подбирая значения скоростей процессов внутримолекулярной таутомерии (R_1 , R_2) и межмолекулярного протонного обмена (R_3 , R_4), а также магнитно-резонансные параметры радикала, можно изменять форму спектра ЭПР I, добиваясь полного совпадения расчетного спектра с экспериментальным. Поскольку таутомерные формы радикала являются вырожденными, скорости внутримолекулярной таутомерии ($R_1 = R_2$) и межмолекулярного протонного обмена ($R_3 = R_4$) равны. Симуляция спектров ЭПР реакции межмолекулярного протонного обмена проводилась при различных скоростях как внутримолекулярной водородотропии, так и протонного обмена. Были рассчитаны теоретические спектры ЭПР системы I — фенилуксусная кислота в среде толуола и получено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими спектрами исследуемых систем при различных температурах, которые также представлены на рисунке 1.

Константу скорости исследуемой реакции оценивали по уравнению

$$k_{\text{обм}} = \frac{4R_{\text{обм}}}{[HX]}, \quad (3)$$

где $R_{\text{обм}} = R_3$ — скорость межмолекулярного протонного обмена; $[HX]$ — концентрация кислоты. Коэффициент $1/4$ учитывает вероятность изменения спина протона гидроксильной группы радикала I в результате реакции. Из аррениусовской зависимости удельной скорости обмена от температуры, представленной на рисунке 2, был оценен активационный барьер протонного обмена.

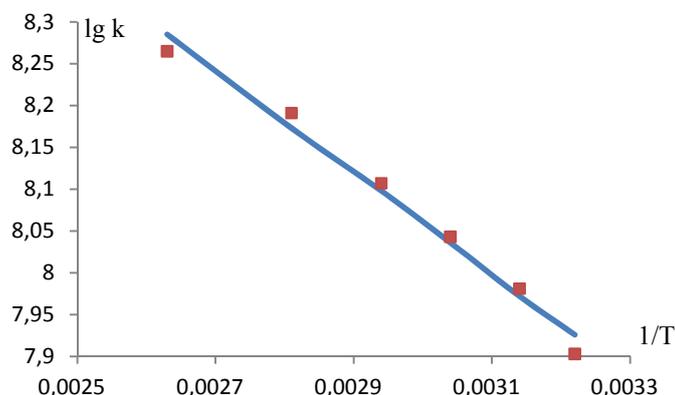


Рисунок 2. Зависимость удельной скорости реакции протонного обмена фенилуксусной кислоты с 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксолом от температуры в аррениусовских координатах

Как видно из рисунка 2, кинетические параметры реакции 1 в аррениусовских координатах $\lg k-1/T$ имеют линейный характер, а отклонение соответствует экспериментальной ошибке.

Кинетические параметры реакции межмолекулярного протонного обмена с фенилуксусной кислотой представлены в таблице. Здесь же приведены кинетические параметры межмолекулярного протонного обмена и с другими ранее исследованными ОН-кислотами в среде толуола.

Приведенные в таблице экспериментальные данные свидетельствуют о том, что протолитическая способность фенилуксусной кислоты находится между алифатической — уксусной кислотой и ароматической — бензойной кислотой. Сопоставление фенилуксусной кислоты с уксусной показывает, что замещение атома водорода на фенильную группу приводит к росту протолитической способности кислоты, а сравнение с бензойной кислотой — что разделение фенильной и карбоксильной групп посредством метиленовой группы уменьшает протолитическую способность кислоты. Следовательно, сопряжение карбоксильной группы с бензольным кольцом приводит к увеличению протолитической способности кислоты, а отсутствие сопряжения в фенилуксусной кислоте уменьшает протолитическую способность. В случае с коричной кислотой участие в сопряжении двойной связи

приводит к еще большему увеличению протолитической способности кислоты, однако ее термодинамическая кислотность меньше как бензойной, так и фенилуксусной кислот.

Т а б л и ц а

Кинетические параметры протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с кислотами (растворитель — толуол)

№	Кислота	$k_{\text{обм}}(293\text{K}),$ л/моль·с	$k^{\circ}_{\text{обм}},$ л/моль·с	$E_a,$ кДж/моль	pK_a
1	Уксусная (CH_3COOH)	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^7$	—	$13,4 \pm 2,1$	4,76
2	Фенилуксусная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$)	$(6,4 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(7,7 \pm 0,3) 10^9$	$11,7 \pm 0,7$	4,28
3	Бензойная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$5,8 \pm 0,2$	4,17
4	<i>транс</i> -Коричная ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$)	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$5,8 \pm 0,4$	4,44

Интересной особенностью представленных в таблице кинетических данных для уксусной, фенилуксусной и бензойной кислот является корреляция между константой протонного обмена и термодинамической кислотностью рассмотренных кислот, т.е. с ростом термодинамической кислотности кислоты и соответствующим уменьшением значения pK_a кислоты увеличивается ее протолитическая способность.

Таким образом, полученные данные о протолитической способности кислот будут способствовать расширению представлений о реакционной способности веществ и развитию теоретических представлений о кислотно-основных взаимодействиях.

Список литературы

- 1 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — М.: Химия, 1981. — С. 276.
- 2 Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Белостоцкая И.С., Еришов В.В., Кабачник М.И. Исследование методом ЭПР протонного обмена в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1974. — С. 2467.
- 3 Никольский С.Н. Симуляция спектров ЭПР 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила в реакции межмолекулярного протонного обмена // Вестник ЕНУ. — 2007. — № 6 (60). — С. 160–167.
- 4 Масалимов А.С., Бочарова А.В., Курманова А.Ф., Хасанова Е.Р., Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия протолитической способности карбоновых кислот // Вестник КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — № 3 (55). — С. 4–10.
- 5 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications. — J.Wiley, 2007. — P. 80–87.

С.Н.Никольский, И.В.Корольков, А.А.Тур, И.Л.Стадник, А.С.Масалимов

3,6-Ди-үш.бутил-2-оксифеноксил спиндік зондмен фенилсірке қышқылының сусыз ортадағы протолиттік қасиеттерін ЭПР-спектроскопиялық зерттеу

3,6-Ди-үш.бутил-2-оксифеноксилдің фенилсірке қышқылымен молекулааралық протон алмасуы ЭПР-спектроскопиялық зерттелді. Толуол ортасындағы протон алмасудың кинетикалық өлшемдері бағаланды. Фенилсірке қышқылының протолиттік қабілеттілігі ароматты және алифатты қышқылдар аралығында тұратындығы көрсетілді.

S.N.Nikolskiy, I.V.Korolkov, A.A.Tur, I.L.Stadnik, A.S.Masalimov

EPR-spectroscopy investigation of the protolytic properties of phenylacetic acid by spin probe 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl in nonaqueous media

The intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-hydroxyphenoxyl by phenylacetic acid were analyzed by the ESR technique. The four jump model and the modified Bloch equation were used for the intermolecular proton exchange description. The kinetic parameters of proton exchange were estimated in the toluene solution. It was shown that photolytic ability of phenylacetic acid was between aromatic and aliphatic acids.

References

- 1 Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Chemical brief guide*, Moscow: Khimiya, 1981, p. 276.
- 2 Prokof'ev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Belostotskaya I.S., Ershov V.V., Kabachnik M.I. *Izvestiya AN SSSR, Chem. Ser. [Russian Chemical Bulletin]*, 1974, p. 2467.
- 3 Nikolskiy S.N. *Vestnik ENU*, 2007, 6(60). p. 160–167.
- 4 Masalimov A.S., Bocharova A.V., Kurmanova A.F., Khasanova E.R., Nikolskiy S.N. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta [Bulletin of Karaganda State University], Chem. Ser.*, 2009, 3(55), p. 4–10.
- 5 Weil J.A., Bolton J.R. *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications*, J.Wiley, 2007, p. 80–87.

Sh.K.Amerkhanova

*Y.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

The solid potentiometric electrode for determination of chromium (III, VI) ions

The possibility of determining of chromium (III) ions was investigated in this paper. It is shown that the electrode on a basis of heazlewoodite shows high selectivity to chromium (III) ions. Also the stability constants of complexes of chromium (III) ions with a carbamide were determined by potentiometric titration. The amount of chromium (VI) ions in model solutions and wastewater JSC «Mittal Steel Temirtau» (Kazakhstan) was determined by amperometric and potentiometric methods. The data were processed by methods of mathematical statistics.

Key-words: synthesis, heazlewoodite, electrochemistry, ion-selective electrode, chromium (III, VI) ions, potentiometric method, amperometric method, application.

Prospects of development of potentiometry in the creation of new electrode systems and theoretical generalizations are promising enough; Gas, liquid as well as solid membranes, the example of which is an intercalate compound selectivity, ensuring polaron nature of charge carrier localization, are used as the main materials [1].

It is known that ion-selective electrodes (ISE) are widely used in environmental analytical monitoring of environment, medicine, manufacturing analysis. A distinctive feature of chalcogenide materials is the possibility of realization at the electrode-solution reactions of both electron and ion-exchange, which allows the use of chalcogenide ISE as ion metric and red-ox metric electrodes depending on the choice of conditions. In this regard, this paper is the first to be devoted to the research into the possibility of using the solid-state chalcogenide electrode based on heazlewoodite (Ni_3S_2) in determining the chromium ions.

The special literature claims the fact that chromium is used to determine the ISE, where the quaternary onium basis chromates [2], tetrakis(thiocyanate)chromate [3], diphenylguanidine [4], and chromium (III) ions, introduced in polymer matrix on the basis of acrylonitrile are used as an electrodeactive substance. Rudoy and his coworkers [5] proposed a new electrode for the determination of chromium (VI) based on a set of chromium ions with diphenylcarbazine, where methylbutylketone is used as the complex organic extractant. The lifetime of the proposed electrode without the change of membrane is at least 60 days. The response time with and without stirring is 4. Drift capacity per day is less than ± 1 mV, the detection limit, however, remains constant.

Potentiometric method for the determination is based on the oxidation of chromium (III) to dichromate ion in sulfuric acid medium in the presence of ammonium persulphate catalyst — silver nitrate. Dichromate ion is titrated with a solution of iron sulfate double-ammonium by countervailing and non-countervailing methods with platinum and saturated calomel electrode. The most extensively studied systems among electrodes based on liquid cation are the systems with dionynaphthalenesulfur acid, sensors of which are sensitive to many cations including Cr (III) ions.

However, the main drawbacks of these electrodes are the lack of selectivity, short lifetime, the complexity and irreproducibility in the manufacture, drift potential and long response time. At the same time, along with the potentiometric method researchers use other methods for the determination of chromium, in particular, amperometric method, which suggests to use only the recovery of chromium (III) with any reducing agent. Several methods for the determination of chromium (III) have been developed as well, namely the titration by EDTA and diamincyclohexantetraacetate acid, and the use of hydrogen peroxide for the determination of chromium (III) [6], and determination of chromium (III) silver — persulphate method in the presence of vanadium [7].

Experimental part

Materials and Reagents

The powders of nickel, elemental sulfur, chromium chloride (III), potassium nitrate, potassium dichromate, urea, Mohr's salt were obtained from Karaganda Chemical Reagent Company (Kazakhstan). All chemicals were mark «analytical grade, $\geq 99\%$ ».

Method of synthesis

The powder of nickel and elemental sulfur were used for solid-phase synthesis of metal chalcogenide. Ampoule was evacuated with carbon pump and then was sealed with an oxygen torch. A strong exothermic effect followed the initial reaction of sulfur with nickel. As a result, the ampoule was subjected to slow pre-heating. For the initial reaction of nickel with chalcogen the exposure was being carried out at 573 K for 2 hours. If there are initial reactions, further interaction takes place in a phase which has become solid. The main reaction was occurred at 773–873 K. The exposure was being carried out at this temperature for 4 hours, then slowly heated to 1073 K (melting point of chalcogenide) and kept at this temperature for 6 hours for the final synthesis.

The obtained chalcogenide was being slowly cooled in the furnace while the current strength was being gradually reduced; a total synthesis was proceeding for about 24 hours. In the synthesis ampoule explosion occurred only in insufficient evacuation of the ampoule. In order to have homogeneous samples, chalcogenides obtained after fusion were removed from the vials and triturated in an agate mortar to powder, then tablets were made from this powder on the press to strengthen the tablets; they were placed again in a quartz ampoule, this ampoule again were evacuated with carbon pump and sealed, placed in a furnace and heated up to 1273 K. Resultant samples were non-porous and durable; the contacts were deposited on the samples and the measurements were carried out. Making the samples of nickel sulfides is one of the most important issues since any impurities significantly affect electrochemical properties.

Identification of the material was carried out using X-ray phase analysis. Diffraction peaks of the samples were complied with data in [8].

Preparation of electrodes to work

Chalcogenide electrode (solid phase) were cleaned by magnesium oxide deposited on wet filter paper, were rinsed with distilled water and were finally polished with a dry filter before each new measurement.

The potentiometric titration

The millivoltmeter pH-121 with the rating measurement error ± 2.5 mV was used as a measuring instrument. Silver chloride electrode EVL-1M was always separated from the working solution by electrolytic bridge filled with agar-agar gel 0.1 M KNO_3 . Countdown readings were carried out after the establishment of potential value, not changing within the error of a measuring instrument for 1.5 min. Electrode potentials given in the text or tables are translated correspondingly to the normal hydrogen electrode. Calibration curves were constructed in the coordinates E – $\lg C$ with standard solutions, prepared by successive dilutions. The initial solution was prepared from the accurately weighed salt sample. All standard solutions contained background electrolyte (0.1 M) KNO_3 .

The reference electrodes EVL-1M3, pH-metric glass electrode ESL-63–07 and ESL-43–07, platinum point electrode were used in work. The solution was stirred with a magnetic stirrer. Titrations were carried out in phases, namely approximately and exactly according to the method of drops, the end point of titration was found from the integral and derivative curves. The calculation of errors in the determination was carried out according to the results of titration [9].

The amperometric titration

The amperometric titration was performed on a setup consisted of a galvanometer with a shunt, voltmeter, rheostat, the current source electrode, protective bottle, titration vessel, a rotating platinum indicator electrode [10]. The thermostat UTU-2/77 was used for maintain the standard temperature (298 K).

*Discussion of Results**Analytical performance*

We investigated the selectivity of the solid electrode based on nickel sulfide composition Ni_3S_2 . The experimental values $k_{A/B}^{pot}$, of selectivity factors found by the method of mixed solutions are shown in Table 1 [11].

Table 1

Analytical characteristics of electrodes based on nickel sulfides

Sulfide	S (mV/pFe)	Detection limit, mole·l ⁻¹	Interval of admissible values pH	Response time, min	$k_{Cr^{3+}/Cu^{2+}}^{pot}$
Ni_3S_2	29±3	$6 \cdot 10^{-5}$	1–5	0.5–1.5	0.05
NiS	10±5	$1 \cdot 10^{-2}$	0.5–4.5	0.5–1.5	0.50

In the data of the table we can see that the relatively high selectivity for Cr^{3+} ions has an electrode of Ni_3S_2 . This fact allows us to admit that the selectivity of electrodes based on heazlewoodite to chromium ions (III) is mainly due to ion-exchange function.

The statement is supported by the fact that nickel sulfides such as Ni_3S_2 refer to those compounds, in which the metal p -type conductivity has been found. According to the results presented in [12] narrow, partially filled bands fall into the valence band in Ni_3S_2 ; d -zone is filled by electrons from the sp valence band and as a result, in the valence band there are free holes, which are carriers, and, consequently, cause of the current, and in contact with the electrolyte — the stationary potential. Consequently, electrode of composition Ni_3S_2 can be used as indicator in the potentiometric titration with chromium (III) ions.

So, the complex formation processes of Cr(III) ions with low molecular compounds in aqueous solutions have been studied by Leden Method, results are given in Figure 1 [13].

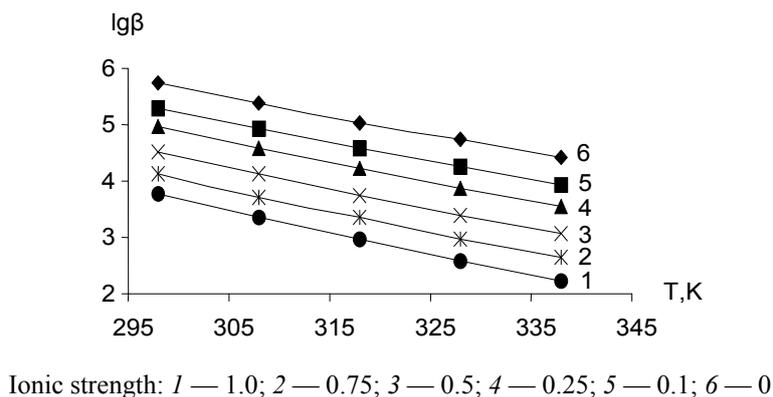


Figure 1 The dependence of the stability constants of complexes of chromium (III) ions with urea on temperature and ionic strength

The data show that at low temperatures stationary electrode potential takes quite high values over the entire range of concentrations of the ligand, this indicates the presence of chromium ions in the electrode layer. With increasing temperature, as well as with increasing ligand concentration the value of the stationary potential shifts to the negative region, which confirms the occurrence of both the hydrolysis reactions chromium chloride (III), resulting in the formation of hydroxo, and urea complexation [14]. In some cases, these processes are complicated by the presence of nitrate ions in solution that can compete with the ligand in the formation of bonds with the metal ion complexing agent in the inner sphere [15].

On the other hand, this electrode can be used to assess the stability constants of complexes of chromium ions not only with low molecular weight, but also with macromolecular compounds [16].

Oxidation-reduction methods of analysis

It is a well-known fact in literature that chalcogenide electrodes can behave as ion-selective and as redox ones [9]. Therefore, it becomes interesting to trace the dependence of the stationary electrode potential when used as an indicator of redox titration with dichromate-ions.

Change of electrode potential of Ni_3S_2 in the potentiometric titration of potassium dichromate by solution of Mohr's salt was presented in figure 2.

The data show that the titration curve of potassium dichromate solution with Mohr's salt used as an indicator platinum electrode does not have the sound potential drop, whereas the dependence of the stationary potential of threenickel disulfide electrode on the volume of titrant is characterized by a fairly sharp change in potential at the equivalence point. The results of the titration are shown in Table 2.

Table 2

Results of potentiometric determination of chromium (VI) ions with electrode Ni_3S_2

№ sample	pH	ΔE , mV	It was introduced, Cr^{6+} ions, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$	It was detected, Cr^{6+} ions, $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$	S_r
1	1.89	60	0.016	0.015	$1.58\cdot 10^{-3}$
2	1.87	62	0.016	0.016	
3	1.92	58	0.016	0.014	

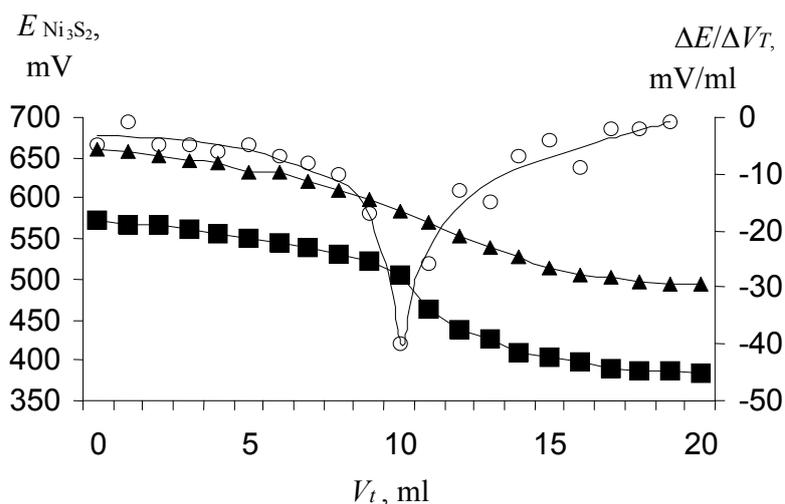


Figure 2. Change in electrode potential of Ni_3S_2 in the potentiometric titration of potassium dichromate solution of Mohr's salt: the titration curve with Ni_3S_2 , Pt, the differential curve

The results presented above confirm the existence of electron exchange function along with the ion-exchange one in the case of nickel sulfide (Ni_3S_2), found for other metal chalcogenides, which significantly broadens the scope of semiconductor materials [17].

Application in the analysis of real objects

Potentiometric titration of wastewater samples was performed using the electrode based on heazlewoodite (Ni_3S_2). The amperometric titration was carried confirm the results.

There are many techniques that are based on the titration of chromium (VI) with Mohr's salt, but the principle of the method is the same: titration on platinum (or other solid electrode) by the oxidation current of iron (II). The results of determining the concentration of chromium in wastewater by two methods were presented in Table 3.

Table 3

Results of the determination of chromium in the effluent of JSC «Mittal Steel Temirtau»

Method	N	$C, \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	pH	S	F_{exp}	F_{cryt}
Potentiometric	3	$4.7 \cdot 10^{-3} \pm 0.001$	6.3	$0.58 \cdot 10^{-3}$	6.69	19
Amperometric	3	$3.3 \cdot 10^{-3} \pm 0.004$	6.2	$1.50 \cdot 10^{-3}$		

The results of the two methods were evaluated by Fisher test. The necessary condition for this criterion is the inequality $F < F_{\text{cryt}}$ [18]. Calculations showed that this inequality was satisfied. Consequently, the results of both methods can be considered equally accurate. According to the results, it was found that the potentiometric method of study using chalcogenide electrode based on heazlewoodite (Ni_3S_2) is applicable to the determination of small amounts of chromium (III, VI) in the wastewater [17]. Despite the numerous advantages of the amperometric method of research, potentiometric method using chalcogenide electrodes is easy to install, quick processing of results, minimal time.

Conclusion

Thus, reproducibility and stability of the parameters of sensitivity of the electrode based on nickel sulfide on chromium ions make it possible to analyze other objects, as well as to apply the potentiometric method using chalcogenide electrodes to monitoring mode.

Acknowledgments. Funding is acknowledged from the Committee of Science of Ministry of Education and Science of Kazakhstan (№ 0112RK00674).

References

- 1 Velikanova T.V., Titov A.N. *18 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*, Moscow, 2007, p. 102.

- 2 Yakubov H.M., Kolontar I.J., Mansurov M.M. Patent USSR 1012118. *The preparation method of ion-selective electrodes for determination of chromium*, 1983.
- 3 Bayulesku G., Koshofets B. *Application of ion-selective electrodes in organic synthesis [Primenenie ion-selektivnykh elektrodov v organicheskom sinteze]*, Moscow: Mir, 1980.
- 4 Citizens A.V., Charykov A.K. *J. Anal. Chem.*, 1991, 46, p. 2370.
- 5 Rudoy V.M., Makarenko M., Novikov A.E., Yaroslavtseva O.V. *J. Anal. Chem.*, 1998, 53, p. 164.
- 6 Andersen E.T. *J. Anal. Chim. Acta*, 1998, 361, p. 125.
- 7 Posypayko V.I., Vasin N.A. *Analytical chemistry and technical analysis [Analiticheskaya khimiya i technicheskii analiz]*, Moscow: Vysshaya shkola, 1979.
- 8 Kobva L.M., Trumov V.P. *X-ray analysis [X-ray analiz]*, Moscow: Nauka, 1970.
- 9 Amerkhanova Sh.K. *Metal chalcogenides in potentiometry. Theory, method, practice [Khalkogenidy metallov v potentsiometrii: Teoriya, metodika, praktika]*, Karaganda: Publ. House «Vocational education», 2002.
- 10 Songina O.A., Zakharov V.A. *Amperometric titration [Amperometricheskoe titrovaniye]*, Moscow: Khimiya, 1979.
- 11 Nicholas B.P., Materov E.A. *Ion-selective electrodes [Ion-selektivnyye elektrody]*, Leningrad: Khimiya, 1980.
- 12 Bergman G.A., Fedorova J.N., Kolonin G.R. *Thermodynamic functions of nickel sulfide [Termodinamicheskie funktsii sulfidov nikelya]*, Karaganda, 1990.
- 13 Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S., Shlyapov R.M., Uali A.S., Tazhimbetova N.Zh. *Education and science without borders*, 2011, 2, 127.
- 14 Ospanov Kh.K. *Thermodynamics and kinetics of heterogenic (non-equilibrium) chemical processes [Termodinamika i kinetika geterogennykh (neravnovesnykh) khimicheskikh processov]*, Almaty: Complex, 2006.
- 15 Koneva T.N. *About the inner-and outer-sphere acidocomplexes of some transition metals [O vnutri- i vneshnesfernykh atsidocompleksakh nekotorykh perekhodnykh metallov]*, Dis. Abst. ... Cand. Chem. Sci., Alma-Ata, 1975.
- 16 Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M. *XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*, Suzdal, 2007, p. 631.
- 17 Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M. *The method of potentiometric determination of chromium (VI) [Metod potentsiometricheskogo opredeleniya khroma (VI)]*, Patent of the Republic of Kazakhstan 23447, S10N27/06. 2010.
- 18 Otto M. *Modern methods of analytical chemistry [Sovremennyye metody analyticheskoi khimii]*; Moscow: Tekhnosfera, 2003.

Ш.К.Әмерханова

Хром (III, VI) иондарын анықтауға арналған қатты потенциометрлік электрод

Мақалада хром (III, VI) иондарын анықтау мүмкіндігі көрсетілген. Хизлевудит негізіндегі электрод хром (III) иондарына қатысты жоғары селективтілікке ие. Сонымен қатар потенциометрлік әдіспен хром (III) иондарының карбамидпен түзетін комплекстерінің тұрақтылық константалары анықталды. Потенциометрлік және амперометрлік әдістермен модельді ерітінділер мен «МитталСтил Теміртау» АҚ (Қазақстан) ағынды суларындағы хром (VI) иондарының мөлшері белгіленді. Алынған мәліметтер математикалық статистика әдістерімен өңделді.

Ш.К.Амерханова

Твердый потенциометрический электрод для определения ионов хрома (III, VI)

В работе исследована возможность определения ионов хрома (III, VI). Показано, что электрод на основе хизлевудита проявляет высокую селективность относительно ионов хрома (III). Также методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов ионов хрома (III) с карбамидом. Потенциометрическим и амперометрическим методами было определено содержание ионов хрома (VI) в модельных растворах и сточных водах АО «МитталСтил Темиртау» (Казахстан). Данные были обработаны методами математической статистики.

УДК 004:372:854

Г.Т.Кокибасова, Т.М.Садыков, О.Г.Федина

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: kokibasova@mail.ru)

Использование контекстных задач для повышения эффективности обучения химии

В статье отмечено, что один из путей повышения эффективности обучения химии — целенаправленное формирование у учащихся интереса к решению задач. Обучение становится по-настоящему значимым и формирует мотивацию, если предлагаемые учащимся задачи содержат познавательную информацию. Это можно осуществить, используя контекстные задачи, которые имеют практико-ориентированный характер. Авторами приведены классификация, требования и алгоритм создания контекстных задач. Предложены разработанные контекстные задачи с решениями для разных тем школьного курса химии. Исследования показали, что даже самые слабые и равнодушные к учёбе ученики оживляются, включаются в обсуждение и решение таких задач.

Ключевые слова: обучение химии, познавательная информация, мотивация, контекстные задачи.

Казахстанская программа модернизации образования следует мировым тенденциям, предполагает решение ряда важнейших проблем. Одна из проблем школьного химического образования не только Казахстана, но и многих других стран — создание у школьников мотивации к изучению химии. Проблема существовала всегда, и к ее решению подходили с разных сторон, в первую очередь со стороны максимального приближения содержания к реалиям нашей жизни.

Решение задач в процессе изучения химии — лучший, наиболее рациональный метод прочного усвоения и закрепления теоретического материала. Но, к сожалению, решение задач остается для многих учеников нелюбимым, непривлекательным занятием, вызывает неуверенность в своих знаниях и способностях. Для того чтобы повысить эффективность обучения химии, мы считаем необходимым целенаправленно формировать у учащихся интерес к решению задач.

Как показывают многие исследования, на уроках химии современные школьники хорошо справляются с заданиями на воспроизведение знаний, но с большим трудом могут применить их в различных жизненных ситуациях. Каждый педагог знает, насколько сложно научить чему-либо учеников, если они не заинтересованы в содержании урока, если в их глазах нет любопытства и готовности действовать. Современный курс химии должен быть интересным для ученика, события должны происходить с конкретными людьми, вот тогда это будет по-настоящему близко ученику, при таком подходе возникает желание разобраться с вопросом, и обучение становится действительно значимым, что способствует формированию мотивации. Кроме того, предлагаемые учащимся задачи должны, прежде всего, включать интересную, познавательную информацию (производственную, научную, краеведческую и пр.). Это возможно осуществить, на наш взгляд, используя контекстные задачи, которые имеют практико-ориентированный характер.

Контекстная задача — это задача, в условии которой описана конкретная жизненная ситуация, требованием которой являются анализ, осмысление и объяснение этой ситуации или выбор способа действия. Это, прежде всего, мотивационная задача, результатом которой является встреча с учебной проблемой и осознание ее личностной значимости [1; 23].

К контекстным задачам относятся:

- 1) предметные — предметная ситуация, для решения которой требуется применение широких знаний в разных разделах химии;
- 2) межпредметные — ситуация, для решения которой необходимы знания из одной предметной области с явным и неявным применением из другой области. Эти связи содействуют формированию у учащихся цельного представления о различных явлениях и помогают им использовать свои знания при изучении различных предметов;
- 3) практические — практическая ситуация, для решения которой потребуется использовать знания из разных областей, а также из повседневного опыта [2; 109].

Отличительными особенностями контекстных задач являются:

- значимость (познавательная, профессиональная, общекультурная, социальная) получаемого результата, что обеспечивает познавательную мотивацию обучающегося;
- условие задачи сформулировано как сюжет, ситуация или проблема, для разрешения которой необходимо использовать знания из различных предметов, на которые нет явного указания в тексте задачи;
- информация и данные задачи могут быть представлены в различной форме (рисунок, таблица, схема, диаграмма, график и т.д.), что потребует распознавания объектов;
- явное или неявное указание области применения результата, полученного при решении задач [2; 108].

Как же создаются такие задачи? Очевидно, что любая такая задача — нестандартное и оригинальное мышление, т.е. фантазия учителя. Можно предложить и «алгоритмизированный» вариант творческого поиска.

Алгоритм для создания контекстных задач:

- Определить тему, то, что нужно решить, что будет в этой теме интересно и уже известно ученикам.
- Установить, что будет новым в этой теме для учеников.
- Какова личностная значимость тех новых знаний, которые получают ученики на этом уроке, т.е. каждый ученик должен ответить на вопрос: почему я считаю нужными и важными полученные мною знания?
- Преподавателю следует сформулировать ответы на все возможные вопросы обобщенно — в виде личностно-значимых проблем.
- Создать или придумать жизненную ситуацию, анализируя которую ученики сами смогут понять и сформулировать личностно-значимую проблему как отправную точку для вхождения в новую тему.
- Создать задачу, для решения которой необходимо анализировать ситуацию.
- Составить условие — описание ситуации, т.е. описать текст самой контекстной задачи.
- Оценить качество и возможную эффективность полученной контекстной задачи: способствует ли она знакомству с проблемой в соответствии с задуманной темой урока; есть ли ориентиры для получения учениками ответа на вопрос о личностной значимости новых знаний и умений.

Требования к контекстным задачам

Контекстная задача должна соответствовать следующим требованиям, чтобы быть принятой учениками:

1. Должна содержать знания из жизненного опыта, тогда она становится реальной для ученика. Должна способствовать преодолению формальности знаний, которые образуются из-за разрыва между житейскими и научными знаниями.
2. Должна иметь не заранее запрограммированное решение, а предполагать большое количество вариантов решений и ответов. Решая такую задачу, невозможно ошибиться, дать неправильный ответ. Это позволит избежать появления внутреннего препятствия — чувства страха не справиться с заданием, боязни совершить ошибку, и делает задание решаемым для учащихся, хотя уровень сложности его может быть разным.
3. Должна быть нестандартной, уникальной, иногда даже необычной по своему содержанию. Такая особенность обеспечивает очень большой эффект познания чего-то нового, вызывает интерес, интригу.

4. Условие-ловушка — проблема дается в скрытом и свернутом виде, соответствует основной идее учебного занятия, его сверхзадаче. Начиная решать такого рода задачи, ученики неизбежно выйдут на проблемную ситуацию, которая появляется из контекста, становится личностно-значимой.

В данной работе предлагаем контекстные задачи, составленные нами для различных тем школьного курса химии.

Задача № 1

В 1880 г. российский ученый Николай Иванович Лунин экспериментально доказал, что, кроме воды, минеральных солей, белков, жиров и углеводов, для нормального функционирования организма необходимы не известные в то время компоненты пищи. В 1912 г. польский биохимик Казимир Функ выделил из рисовых отрубей соединение (тиамин), которое предохраняло людей от заболевания «бери-бери», и назвал его *витамин*. Сейчас известно свыше тридцати соединений, относящихся к витаминам. Например, витамин В1 (тиамин). Основные источники витамина В1: хлеб, некоторые крупы, мясопродукты. В пшеничном хлебе из цельного зерна содержится 0,27 мг % тиамин, в белом хлебе из муки высшего сорта — 0,11 мг %. В настоящее время из-за употребления шлифованного риса и белого хлеба появился дефицит в тиамине. Суточная потребность в витамине В1 — 1,1–1,5 мг.

Вопросы:

1. Используя дополнительную литературу, ответьте на вопрос: почему К.Функ назвал полученное им соединение витамином?

2. Почему хлеб из цельного зерна содержит больше тиамин, чем хлеб высшего сорта?

3. Выведите брутто-формулу тиамин, зная, что он состоит из С (54,3 %), Н (6,4 %), N (21,1 %), О (6,0 %), S (12,1 %).

Ответы:

1. Название витамин происходит от слов *vita* — жизнь и *амин*, поскольку новое вещество содержало NH₂-группу. Тиамин получил свое название из-за наличия в составе его молекулы атома серы и аминогруппы.

2. Витамин группы В концентрируется в оболочке зерна, по этой причине в муке высоких сортов этих витаминов мало.

3. C₁₂H₁₇N₄OS — тиамин, первый витамин, выделенный в кристаллическом виде.

Задача № 2

Алюминий — металл, занимающий третье место по содержанию в земной коре, в начале XIX в. имел стоимость в 1500 раз выше, чем железо (в наши дни — в три раза). В подтверждение этих слов можно привести следующие факты: из алюминия была изготовлена детская игрушка сыну Наполеона II; верхняя часть монумента в Вашингтоне (памятник в честь Джорджа Вашингтона) сделана из алюминия. В 1886 г. химик Чарльз Холл и металлург Эру независимо друг от друга разработали дешевый способ получения алюминия (метод Холла–Эру). Согласно этому методу вначале получают раствор оксида путем растворения глинозема в расплаве криолита, затем с помощью электролиза выделяют алюминий.

Вопросы:

1. Выведите брутто-формулу криолита, зная, что он состоит из Na (32,9 %), Al (12,9 %), F (54,2%).

2. Почему алюминий в промышленности получают электролизом расплава не чистого оксида алюминия, а его раствора в расплаве криолита?

3. Напишите реакцию получения алюминия по методу Холла–Эру.

Ответы:

1. Na₃AlF₆.

2. Температура плавления Al₂O₃ составляет 2045 °С. Температура плавления 5 %-ного раствора Al₂O₃ в криолите Na₃AlF₆ составляет 950 °С.

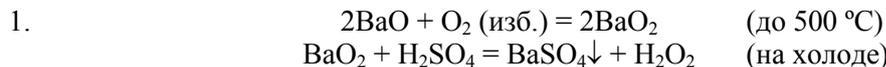
3. 2Al₂O₃ = 4Al³⁺ + 6O²⁻ → 2Al + 3O₂↑.

Задача № 3

В 1818 г. французский химик Тенар Луи Жак синтезировал пероксид водорода. Л.Ж.Тенар сначала получил пероксид бария, а затем обработал его серной кислотой. Пероксид водорода применяется как отбеливатель текстиля, бумаги, кож, окислитель ракетного топлива, в медицине, для реставрации картин на основе масляных красок, в состав которых входят «потемневшие» свинцовые белила [гидрокарбонат свинца 2PbCO₃·Pb(OH)₂].

Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций получения пероксида водорода в лаборатории.
2. На каком свойстве пероксида водорода основано применение его 3 %-ного водного раствора в медицине?
3. Почему PbCO_3 чернеет? Напишите реакцию, с помощью которой происходит процесс снятия почернения с поверхности картин старых мастеров.
4. Рассчитайте массу пероксида бария, которая необходима для получения 200 г пероксида водорода.

Ответы:

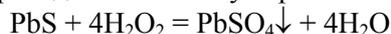
2. При контакте с тканями живых организмов пероксид водорода разлагается с выделением атомарного кислорода, который обладает противомикробными свойствами, обесцвечивает органические красители:



3. Белый пигмент гидроксокарбоната свинца может реагировать с сероводородом, который содержится в загрязненной атмосфере, с образованием PbS черного цвета:



Сульфид свинца осветляют переводом в белый сульфат свинца:



4. 994 г.

Задача № 4

Бикарбонат натрия впервые был получен французским ученым Анри-Луи Дюамель де Монсо. Немецкий врач Бульрих обнаружил, что гидрокарбонат натрия обладает лечебными свойствами. Например, для полоскания горла часто готовят следующий раствор: пищевую соду заливают водой (кипящей) и добавляют спиртовой раствор йода (несколько капель).

Вопросы:

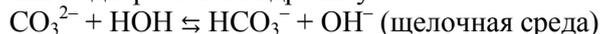
1. Напишите, какие химические реакции протекают при приготовлении раствора для полоскания горла.
2. Как объясняется лечебное свойство данного раствора?

Ответы:

1. Гидрокарбонат натрия под действием горячей воды переходит в карбонат натрия:



В растворе карбонат-ионы подвергаются гидролизу:



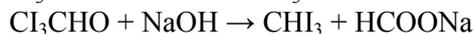
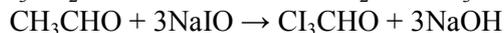
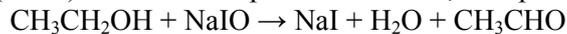
Йод в щелочной среде диспропорционирует:



Гипоиодит натрия неустойчив и разлагается по двум направлениям:



В щелочной среде йод (NaIO) окисляет спирт до альдегида, который переходит в йодоформ:



2. При приготовлении данного раствора образуется йодоформ (вот откуда характерный запах и желтый окрас раствора), который обладает антисептическими свойствами. Он не вызывает воспаления и менее ядовит по сравнению с йодом.

Задача № 5

Царь Александр II был убит 1 марта 1881 г. народовольцами самодельной бомбой, запал которой состоял из смеси сахара и бертолетовой соли. Инициатором запала была концентрированная серная кислота. Идею создания такой бомбы и запала предложил Николай Иванович Кибальчич.

Вопросы:

1. Опишите процессы, которые происходят во взрывчатке Кибальчича.
2. Объясните наличие яркого фиолетового пламени при сгорании содержимого запала под действием серной кислоты.
3. Используя дополнительную литературу, расскажите о применении хлората калия.

Ответы:

1. Николай Иванович Кибальчич при создании бомбы воспользовался свойством воспламенения органических соединений при соприкосновении со смесью хлората калия и концентрированной серной кислоты. Устройство бомбы сконструировано следующим образом: запалом служит смесь бертолетовой соли и сахара, в него помещена ампула с серной кислотой (концентрированной). При ударе ампула разбивается, и кислота вступает во взаимодействие со смесью запала. В результате смесь воспламеняется и приводит взрывчатку в действие.

2. Наличие ярко-фиолетового пламени объясняется присутствием ионов калия.

3. Применяется как компонент взрывчатых и пиротехнических смесей, головок спичек, в лаборатории — твердый источник кислорода [3; 294].

Задача № 6

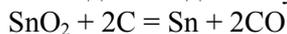
В истории армии отмечено немало случаев диверсий, совершаемых противником. Однако описанный случай является особым... Проверка ревизорами склада, где хранились пуговицы для мундиров солдат французской армии, выявила исчезновение всего запаса пуговиц. Между тем склад был опечатан и тщательно охранялся [4; 167].

Вопросы:

1. Что могло произойти, если учесть, что пуговицы были оловянные, а склад не отапливался.

2. Объясните, почему превращение белого олова в серое получило образное название «оловянная чума»?

3. Рассчитайте массу касситерита, необходимого для получения 10,3 г олова по реакции



Ответы:

1. При низких температурах «белое олово» распадается в порошок, превращаясь в другое аллотропное видоизменение — «серое олово».

2. Переход из одной модификации в другую идет медленно. Превращение распространяется вокруг той точки, где оно началось. Это напоминает воспалительный процесс в живых тканях, поэтому этот переход называют «оловянная чума».

3. 13 г.

Задача № 7

Величина рН крови здорового человека 7,25. При сильной лихорадке рН понижается до 5,9.

Вопрос:

Рассчитайте, во сколько раз возрастает при этом концентрация ионов водорода в крови?

Ответ:

Необходимо рассчитать концентрацию H^+ в двух образцах крови. Из формулы $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$ найдем содержание H^+ : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$. В крови здорового человека $[\text{H}^+]$ составляет $5,6234 \cdot 10^{-8}$, а при сильной лихорадке — $1,2589 \cdot 10^{-6}$. Отсюда: концентрация ионов водорода в крови возрастает в $4,4669 \cdot 10^2 = 446,69$ раза. Важно запомнить следующее правило: чем выше значение рН, тем меньше концентрация катиона H^+ [3; 121].

Контекстные задачи, предложенные нами, на уроке создают реальную жизненную ситуацию, а также моделируют воображаемую и предлагают ученику действовать в ней, опираясь на имеющиеся у него знания и опыт. Так как ситуация представляется ученику естественной, он начинает ее выполнять без страха и сомнения. Исследования показали, что даже самые слабые и равнодушные к учёбе ученики оживляются, включаются в обсуждение и решение таких задач.

References

- 1 Ahmetov M.A. About the use of context problems in the education process // Chemistry at school. — 2011. — No. 4.
- 2 Dalinger V.A. Context problems as a method for diagnostics of formation of students' educational-cognitive competence // International journal of experimental education. — 2012. — No. 7.
- 3 Lidin R.A., Alikberova L.U. Chemistry: Hand-book for high-school students and entrants. — Moscow: Ast-press school, 2008. — 512 p.
- 4 Devyatkin V.V., Lyakhova U.M. Chemistry for the inquisitive, or you won't hear it at class / Painter G.V.Sokolov. — Yaroslavl: Academy of development: Academy K: Academy Holding, 2000. — 240 p., ill. — («We haven't learned this» series).

Г.Т.Көкібасова, Т.М.Садықов, О.Г.Федина

Химияны оқытудың тиімділігін арттыруда контекстілік есептерді қолдану

Химияны оқытудың тиімділігін арттыру жолдарының бірі — мақсатты түрде оқушыларды есеп шығаруға қызықтыру. Ол үшін оқушыларға ұсынылатын есептердің мазмұнында қызықты және танымды мәліметтер болу керек. Сол кезде оқыту мағыналы болып, оқушыларды құлшындыратын себеп қалыптасады. Ондай мақсатқа жету үшін контекстілік есептер қолдануға болады. Контекстілік есептердің мазмұны кәсіпті бағдарланған. Мақалада контекстілік есептердің жіктеуін, оларға қойылатын талаптарды және құру алгоритмдерін қарастырдық. Мектеп химия курсының әр түрлі тақырыптарына сәйкес контекстілік есептерін және шығару тәсілдерін ұсынып отырмыз. Зерттеу нәтижесі мұндай есептер оқуға селкес оқушылардың жандана түсіп, есеп шығаруға ынталана кірісетіндігін көрсетті.

G.T.Kokibasova, T.M.Sadykov, O.G.Fedina

Application of context tasks for improving efficiency in teaching chemistry

One of the methods for improving efficiency in teaching chemistry is to form purposefully an interest of students in doing sums. For this purpose the sums offered to students have to include interesting and cognitive information. At the same time an education starts to matter and it contributes to the forming of motivation. This can be done by the use of context sums. These sums are of a practice-oriented character. This work presents the context sums with the answers elaborated for different topics included in school course of chemistry. The research has shown that even the weakest and indifferent students become more active and involved in discussion and doing those sums.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

ӨОЖ 37.01:377

Г.Е.Абдураева¹, Б.Т.Торобеков²

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

²И.Раззаков атындағы Қырғыз мемлекеттік техникалық университеті, Бишкек, Қырғызстан
(E-mail: shambilova_gulba@mail.ru)

Көктайғаққа қарсы реагенттер және оларға қойылатын негізгі талаптар

Мақалада қыс айларында қозғалыс қауіпсіздігін қамтамасыз ету мәселелері, көктайғаққа қарсы реагенттердің түрлері және оларға қойылатын негізгі талаптар қарастырылған. Көшелер мен жолдардағы қар үйінділер және көктайғақ жол-көлік оқиғаларының пайда болуына себепші. Сондықтан қалаларда көшелерді қардан тазалау және көктайғаққа қарсы күресу — күрделі мәселелердің бірі. Бұл мәселелердің шешімі көктайғаққа қарсы реагенттерді және оларды қолдану тәсілдерінің тиімдісін таңдауды талап етеді.

Кілтті сөздер: реагенттер, көктайғақ, техникалық тұздар, жолдар, ерітінділер, еріту, қоспалар, температура, сұйық, қатты, түйіршікті, қауіпсіздік.

Қыс маусымы тәуліктің жарық уақыты қысқаруы, ауа температурасының төмендеуі, көптеген аймақтарда қалың қар жауып қозғалысқа ыңғайсыз жағдайлардың болуымен сипатталады. Әсіресе қысы қатаң әрі ұзақ болатын аудандарда жол қозғалысы жағдайы өте күрделі болып келеді. Мұндай жағдайда «жүргізуші – автомобиль – жол – орта» (ЖАЖО) кешенінің сипаты едәуір өзгереді; автомобильдің жылулық режимі бұзылады; динамикалық қасиеттері төмендейді; тіке қарсы шыныны жылыту тиімділігі шектеледі; жүргізушінің денесі суыққа тонып, тез шаршап қалады, ал қалың киімі оның әрекетінің жылдамдығын төмендетеді.

Қыс мезгілінде ЖАЖО жүйесінің негізгі элементі болған жолдарда, онда пайда болатын қар үйінділері мен көктайғақ себебінен, қозғалыс жағдайы күрделілене түседі, қозғалыс жылдамдығы төмендейді, қатты боран соғып қар жауған кездерде қозғалыс тоқтап қалатын жағдайлар да болады. Мұндай жолдардағы ілінісу коэффициентінің төмен болуы көптеген жол-көлік оқиғаларының пайда болуына әкеледі [1].

Жолдардың жүру бөлігінің мұзбен қапталып көктайғақ болуы автомобильдің тежелу жолының артып кетуімен ғана қауіпті болып қалмай, сонымен бірге жедел тоқтау кезінде оның көлденең тұрақтылығы да айтарлықтай төмендейді. Қыс кезінде автомобиль тасымалдауларының қауіпсіздігі мен тиімді жылдамдығын қамтамасыз ету үшін, ЖАЖО жүйесінің тиімділігі төмендеуінің алдын алу үшін көліктік және жол шаруашылығы ұйымдары жол қозғалысын ұйымдастыру мамандарымен бірге орындайтын қосымша шаралар:

- жолдарды қардан тазалау және жинау, жолдардың бетін мұз қатуының алдын алу және тайғақтықпен күресу;
- жолдардағы қар үйінділерінен көрінімділіктің төмендеуін алдын алу;
- жүргізушілерге күрделі қозғалыс жағдайы және бағыт алу жайлы ақпараттар беру үшін қосымша құралдар қолдану [2].

Қыста жолдардағы қозғалыс қауіпсіздігін қамтамасыз ету бойынша басты шаралар жол-пайдаланушылық қызметтерінің көктайғаққа қарсы күресу жұмыстары болып қалады [3].

Жолдардың жүру бөлігіндегі көктайғақпен күресудің келесі тәсілдері кеңінен тараған: ұнтақ материалдар (күм, күл) немесе химиялық заттар (натрий хлориді, кальций хлориді және магний

хлориді тұздары), жолдарға себетін ерітінділер; химиялық заттар мен ұнтақ материалдарды бірге қолдану; жол төсемін қыздыру. Ілінісу коэффициентін арттыру үшін көп мөлшерде ұнтақ материалдар қажет болғандықтан, жолдарды күтіп ұстау бойынша еңбексыйымдылығы айтарлықтай артып кетеді және оны дайындап сақтау да белгілі күрделіліктерді тудырады.

Жолдардың жүру бөлігін химиялық қоспалармен өңдеу соңғы кездерде жиі қолданатын тәсілдердің бірі болып, оны жол бетінде жұқа мұз қабаты пайда болғанда пайдалану тиімді. Бұл тәсілдің негізгі кемшілігі — топырақ қабатын хлоридтармен ластауы және жүру бөлігіне жақын ағаштар мен бұталарды жоюы, көлік құралдары мен жол құрылыстарының металл бөліктеріне, химиялық белсенді заттардың коррозиялық әсері, жаяу жүргіншілердің аяқ киімдерінің желінуі. Сондай-ақ автомобильдің фаралары мен әйнектеріне тиген жерлерінде кетпейтін дақтар пайда болып, айналаны шолу және жарық аспаптарының тиімділігі төмендейді. Сондықтан химиялық құралдарды қолданған кезде еріп жатқан қарды машиналар көмегімен тез жинап тастау талап етіледі.

Жолдың бетіндегі тайғақ мұзға қарсы құралдар екі топқа бөлінеді:

- табиғи (құм, гранит ұнтағы, майдаланған шағылтас);
- жасанды (зертханаларда химиялық жолмен алынатын көктайғаққа қарсы реагенттер).

Өткен ғасырдың ортасында көктайғаққа қарсы реагенттер ретінде құм-тұз қоспасын пайдаланған. Оның құрамында 92 % құм және 8 % техникалық тұз болып, көктайғаққа қарсы күресудің ең арзан тәсілі болғандықтан, оны жиі қолданған. Бірақ көктем шыға жолдардағы жиналып қалған құм су ағызу жүйесінде тығынданып қиындықтар тудырды. Оны тазалау қосымша жұмыс және қаржы талап етті. Сондай-ақ құм және қиыршық тастар автомобильдер мен жолдағы ғимараттардың сырланған беттерін және шыныларын бүлдіріп жіберген. Ал жаяу жүргіншілер жолақтары мен тротуарларда көктайғаққа қарсы құрал ретінде мрамор немесе гранит ұнтақтарын пайдаланған. Оның артықшылығы қоршаған ортаға қауіпсіз және көктайғаққа қарсы өте тиімді құрал болып табылады. Дегенмен бірнеше жылдар бойы шашып отырған ұнтақтар желмен жолға түсіп, қосымша үйкелену нәтижесінде оның беті желе бастайды, ұнтақ тозанданып айналаны ластайды.

Ал фрикциялық материалдар — құм, гранит ұнтағы, гравий, елімізде пайдалану мүмкіндігі төмен, өйткені жаңбыр кәріздері мен су ағызу жүйесіндегі ыңғайсыздықтар себеп болады. Ал Батыста бүгінгі күнде пайдаланып келуде, Еуропа қалаларында көшелердегі кәріздерде «құм жинағыш» құрылғылар қолданылады, олар қатты бөлшектер мен қиыршық тастарды сүзіп отырады.

Көктайғаққа қарсы реагенттердің келесі түрлері бар:

- сұйық реагенттер (құрамында коррозияға қарсы ингибиторы бар түрлендірілген кальций хлориді, түрлендірілген аммоний ацетаты «Антиснег-1» және құрамында тұз немесе сірке суы қышқылының эфирі бар түрлендірілген калий ацетаты «Нордист-II»);
- қатты реагенттер (фосфаттармен ингиберленген кальций хлориді, түрлендірілген магний хлориді, «Биомаг» натрий кальций, магний және техникалық тұз);
- түйршектендірілген реагенттер.

Көктайғаққа қарсы реагенттерді пайдаланудың негізгі принципі тұз хлоридтары ерітілген судың мұздау температурасы жауын-шашынның мұздау температурасынан төмен болуына негізделген. Көктайғаққа қарсы көптеген реагенттер осы принциппен жұмыс істейді.

1995 жылдың басынан көктайғаққа қарсы реагенттер ретінде техникалық тұзды (NaCl) қолдану туралы шешім қабылданды. Техникалық тұздың басты абзалдарының бірі — ол мұзды тез ерітіп, оны жұмсартып, қоймалжың массаға айналдырады. Сонымен бірге техникалық тұз 0 °С-дан –16 °С-да мұз қатпай әрекет ете алады. Дегенімен, техникалық тұздың кемшіліктері де жеткілікті: автомобильдің кузовы, дөңгелектері, аяқ киімнің табаны желуіне әкеледі, натрий тұздарының буынан электрөткізгіштерінің орнатқылары желінеді. Сондай-ақ тұздармен ластанған топырақтағы көгал мен ағаштар өліп қалады.

2001 жылдан бастап тұздарды пайдалануға тыйым салынып, көктайғаққа қарсы реагенттердің экологиялық қауіпсіз түрлерін пайдалану қарастырылды. Негізгі реагенттер ретінде қатты «Биомаг» және фосфаттармен ингиберленген кальций хлориді (ХКФ), сұйық ХКМ (түрлендірілген кальций хлориді) қолданылады. Бұл препараттар экологиялық қауіпсіз және айтарлықтай тиімді көктайғаққа қарсы құралдар ретінде танылған. Дегенімен, бұл реагенттерді пайдалану кезінде жолдарда «майлы» беттердің пайда болуы байқалған, бұл автомобильдің тежелу жолының бірнеше есеге артып кетуіне себеп болады.

Қазіргі кезде негізгі көктайғаққа қарсы құралдар ретінде 28 % түрлендірілген кальций хлориді ерітіндісін қолданады. Жолдың жүру бөлігін сұйық реагенттермен өңдеу жүргізіледі.

Түрлендірілген кальций хлориді техникалық тұзбен салыстырғанда бірнеше артықшылықтарға ие: кальций хлориді орта есеппен 30–40 %-ға аз шығындалады, сонымен бірге –35 °С-ға дейін төмен температурада тиімді болып табылады. Түрлендірілген кальций хлориді мұз қатып қалудың алдын алады және қарлы-мұз үйінділерінің пайда болуына жол бермейді. Зертханалық зерттеулердің нәтижесі бұл реагенттер мұзды жақсы ерітіп қана қоймастан, сондай-ақ топырақ қабатын жақсартатынын көрсеткен. Техникалық тұздарды пайдалану кезінде топырақта жиналған натрийге кальций қосылып, топырақты тыңайту қасиетіне ие.

Барлық химиялық реагенттер сияқты көктайғаққа қарсы реагенттер де пайдалану барысында абайлылықты талап етеді. Мысалы, оларды аймақтағы ауа райы ерекшеліктерін ескермей, сонымен бірге нормадан артық шамада пайдалану нәтижелері күтілмеген жағдайларға әкеледі. Көктайғаққа қарсы құралдарды қолдану кезіндегі қателіктер жол жағдайларына кері әсер етеді, нәтижесінде қозғалыс қауіпсіздігі қамтамасыз етілмейді, апаттылыққа әкеледі. Қазіргі кезде көктайғаққа қарсы реагенттердің жаңа түрлері сыналып жатыр: сұйық ЭСБГ және қатты «Биодор». Сұйық реагент ЭСБГ кальций және магний тұздары мен биофильді элементтердің қоспасынан дайындалған, ал «Биодор» формиатты реагент топтарына кіреді, оны пайдаланғаннан кейін құрамындағы элементтер табиғи құрамаларға қосылып кетеді. Өзінің химиялық құрамына байланысты қоршаған ортаға және көгалдарға әсер етпейді.

Бірақ қазіргі кезде көктайғақпен күресудің күштірек тәсілдері талап етіледі және келесі талаптарға сәйкес болуы қажет:

- қар және мұзды тиімді еріту;
- төмен температурада судың мұздау нүктесін төмендету;
- жол төсеміне кері әсер етпейтін;
- жасыл ағаштар мен көгалды құртпайтын;
- металға, желімге және былғарыға кері әсер етпейтін;
- адамның денсаулығы және экология үшін қауіпсіз болатын;
- құрамында қоршаған ортадағы жылжитын және жылжымайтын нысандарды бүлдіретін компоненттердің болмауы;
- экологиялық қауіпсіз технология негізінде дайындау;
- бетон конструкциялардың коррозиялық белсенділігін төмендету мүмкіндігі.

Осындай реагенттердің бірі — Eis Tiger (Германияда өндірілген) болып табылады, ол қар және мұзды ерітуге арналған түйіршіктер. Экологиялық қауіпсіз препарат, қарға түскен кезде өзінен жылу шығарады бір шаршы метр жол немесе газонға 20 г «Тигр» түйіршіктері жеткілікті, ол толығымен қардан және мұздан тазалайды. Оның күші бірнеше күнге дейін сақталады, сонан соң түйіршіктерді аумаққа тағы да шашады. Бұл препарат Германияда кең қолданылып жүр, сондай-ақ Еуропа елдерінде Eis Tiger препараты теңдесі жоқ қарға және мұзға қарсы құрал екенін біледі [4].

Осындай Еуропа елдерінде кең тараған препараттардың тағы бір түрі — ICE MELT. Ол қар және мұзды бірнеше секунд ішінде ерітіп, оны қолданғаннан кейін 24 сағатқа дейін жердің беті таза болып қалады. Сондай-ақ оның өсімдіктер мен жануарларға зияны тимейді, толығымен химиялық қауіпсіз элементтерге ажыралады. Техникалық тұзбен салыстырғанда бұл реагент металл, бетон және асфальтты бүлдірмейді [5].

ICE MELT түйіршіктері заманауи көктайғаққа қарсы материал болып, құрамында кальций хлориді (CaCl_2 шамамен 97 %, САБ 10043-52-4), сондай-ақ коррозия ингибиторы және биофильді қосымшалар бар. Автотұрақтар, гараждар, аулалардағы жолдарда мұз және қар жамылғысымен күресуге арналған. Жол төсемдерін алдын ала өңдеп, көктайғаққа қарсы профилактикалық шараларда қолдануға тиімді. Тез еріп кететін қасиетке ие және –32 °С дейінгі төмен температурада жұмыс істейді [5].

Жол қызметі мамандары бүгінгі күнде көктайғаққа қарсы реагенттердің барлығы адам денсаулығына және қоршаған ортаның экологиясына қауіпсіз деп санайды. Көктайғаққа қарсы сұйық реагенттерді қалаларда көшелердің бетін қалың мұз қаптамастан бұрын, алдын алу үшін қолданады. Ал қатты реагенттерді қар жауып тұрғанда қолданады. Ол қарға араласып еріген кезде өзінен жылу шығарып, қардың тез еріп кетуіне әсер етеді. Көктайғаққа қарсы түйіршектелген реагенттерді жолдың беті мұз қатып, құрғақ аяз кездерде қолданады. Мұндай реагенттер ілінісу коэффициентін жақсартып, автомобильдің қауіпсіз тоқтау жолын қамтамасыз етеді.

Қандай жағдайда болсын, көктайғаққа қарсы реагенттерді қолдану қала көшелерін мұздан тазартып, жол-көлік апаттарының алдын алу мүмкіндігін береді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Клинковштейн Г.И., Афанасьев М.Е.* Организация дорожного движения. — М.: Транспорт, 2001. — 247 с.
- 2 *Буга П.Г., Шелков Ю.Л.* Организация пешеходного движения. — М.: Высш. шк., 1980. — 231 с.
- 3 *Техническая эксплуатация автомобилей / Под ред. Г.В.Крамаренко.* — М.: Транспорт, 1985. — 488 с.
- 4 <http://reagent.3bohok-topft.ru>.
- 5 <http://www.po-stroy.ru/antigololednye-reagenty.html>.

Г.Е.Абдураева, Б.Т.Торобеков

Противогололедные реагенты и основные требования к ним

В статье рассмотрены дополнительные меры по безопасности движения в зимний период, виды противогололедных реагентов и основные требования к ним. Снежные покровы и гололед на улично-дорожной сети часто оказываются причинами возникновения ДТП. Поэтому борьба с гололедом остается основной проблемой в зимний период. Решение этих проблем зависит от правильного выбора противогололедных реагентов и метода их использования.

G.E.Abdurayeva, B.T.Torobekov

De-icing chemicals and basic requirements for them

The article describes the additional steps for traffic safety in winter, types of anti-icing agents and the basic requirements for them. Snow cover and ice on the road will often cause accidents. Therefore icing remains the main problem during winter season. Solutions of these problems depend on the correct choice of anti-icing agents and methods of their use.

References

- 1 Klinkovshtein G.I., Afanas'yev M.E. *Traffic organization*, Moscow: Transport, 2001, 247 p.
- 2 Buga P.G., Shelkov Yu.L. *Organization of foot movement*, Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 231 p.
- 3 *Technical operation of cars*, Moscow: Transport, 1985, 488 p.
- 4 <http://www.po-stroy.ru/antigololednye-reagenty.html>.
- 5 <http://reagent.3bohok-topft.ru>.

Ма Фэн Юнь¹, Ж.С.Ахметкаримова², М.И.Байкенов², К.А.Гудун²,
А.Тусипхан², М.Г.Мейрамов³, Н.С.Ременова³, А.К.Мусина⁴

¹Синьцзянский университет, Урумчи, КНР;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³ТОО «Институт органического синтеза и углекислоты РК», Караганда, Казахстан;

⁴Карагандинский государственный индустриальный университет, Темиртау
(E-mail: murzabek_b@mail.ru)

Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы

В статье представлена каталитическая гидрогенизация модельных объектов (антрацен, фенантрен) и фракции первичной каменноугольной смолы. Осуществлен подбор условий протекания процесса. Проведен процесс гидрогенизации с использованием нанокатализатора β -FeOОН в различных соотношениях в среде водорода. Выявлено влияние начального водородного давления на выход продуктов в процессе реакции. Установлено наиболее эффективное соотношение каталитической добавки для гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы.

Ключевые слова: активация исходного сырья, гидрогенизационные процессы, нанокатализаторы, модельные объекты, фракция первичной каменноугольной смолы.

Перспективы создания новых и интенсификации уже известных процессов переработки горючих ископаемых связывают с разработкой эффективных методов предварительной активации исходного сырья, что позволит снизить энергетические затраты производства или получать более ценную продукцию [1]. Гидрогенизация органических соединений является реакцией первого порядка и зависит только от концентрации водорода, что приводит к тому, что в процессе гидрокрекинга углеводородов могут протекать последовательные и параллельные реакции, а состав конечного продукта определяется соотношением скоростей отдельных стадий, которые зависят от условий процесса [2].

Использование катализаторов на основе рудных материалов и шламов металлургических производств является выгодным с экономической точки зрения. Литературные данные свидетельствуют о том, что катализаторы этого класса используются в процессах ожижения угля достаточно давно. Активными компонентами многих рудных катализаторов является железо. Многие из каталитически активных компонентов, ускоряющих гидрогенизацию угля, присутствуют в составе минеральной части угольного вещества. В связи с этим использование зольной части углей для гидрогенизационных процессов является актуальной задачей [3].

В работе была предпринята попытка исследования влияния нанокатализатора на процесс гидрогенизации модельных объектов (антрацен, фенантрен) и фракции первичной каменноугольной смолы. Поиск новых катализаторов и разработка эффективных технологий переработки твердого углеводородного сырья и нефтяных остатков являются одними из главных направлений в развитии энергетики и нефтехимической промышленности. Следовательно, большое внимание уделяется разработке научных подходов при создании каталитических систем нового поколения, обладающих повышенной активностью и селективностью.

Проведено исследование влияния нанокатализатора на выход продуктов в процессе гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы к.к. 175 °С. Нанокатализатор был получен по методике, описываемой в работе [4]. Образцы модельных объектов и смолы были подвержены процессу гидрогенизации в реакторе высокого давления (автоклав) объемом 0,2 л. Предварительно перемешанную смесь антрацена с нанокатализатором β -FeOОН поместили в автоклав. Реакционную смесь нагревали до 420 °С в течение 2 часов в избытке водорода при давлении 3 МПа. Образовавшийся продукт промывали бензолом. Гидрогенизацию образца фенантрена проводили аналогично. Условия проведения процесса гидрогенизации модельных объектов приведены в таблице 1.

Исследовали фракционный состав углеводородной части модельных объектов адсорбционным способом с использованием высокоэффективного хроматографа Agilent Technologies 5975. Идентификация выявила в смеси содержание углеводородов, наименование которых приведено в таблице 2.

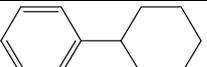
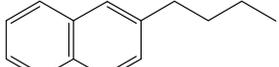
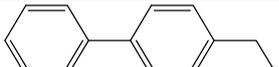
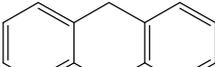
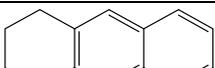
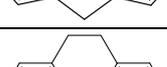
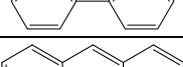
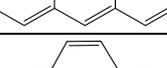
Т а б л и ц а 1

Условия проведения гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора β -FeOОН

Образец	№ опыта			Катализатор, г			T, °C	P, МПа	t, мин
	1	2	3	0,1 %	0,5 %	1 %			
Антрацен	2 г	2 г	2 г	0,02	0,01	0,02	420	3	60
Фенантрен	1 г	1 г	1 г	0,001	0,005	0,01	420	3	60
Фракция первичной каменноугольной смолы	20 г	20 г	20 г	0,02	0,1	0,2	420	3	180

Т а б л и ц а 2

Выход продуктов процесса гидрогенизации модельных объектов (номера соответствуют номеру опыта в таблице 1)

Название соединения	Структурная формула	Выход продуктов, %		
		1	2	3
Циклогексилбензол		Незначит.	3,86	7
2-Бутилнафталин		Незначит.	–	2,9
2-Этил-1,1'-дифенил		6,4	7,90	20
9,10-Дигидроантрацен		29,1	21,65	20
1,2,3,4-Тetraгидроантрацен		35,7	29,35	28
Нафталин		–	Незначит.	14,57
Флуорен		–	Незначит.	35,15
9,10-Дигидрофенантрен		Незначит.	21,67	26,98
Антрацен		28,7	37,24	21
Фенантрен		Незначит.	18,85	23,30

Следует отметить, что в процессе гидрогенизации антрацена выход продуктов гидрирования оказался наиболее высоким и составил 65 %, а выход продуктов деструкции — 6,4 %, при добавлении 1 % катализатора непрореагировавшее вещество составляет 23,30 %. В случае гидрогенизации фенантрена выход продуктов гидрирования составил 48,29 %, а выход продуктов деструкции — 14,57 %, при добавлении 1 % катализатора непрореагировавшее вещество составляет 23,30 %. Сравнение результатов гидрогенизации показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и гидрогенолиза и показателя степени конверсии в зависимости от соотношения катализатора. Видимо, это связано с увеличением количества кислорода в виде роста концентрации гидроксильных групп, который говорит о связывании водорода. Количество фрагментов, содержащих чет-

вертичный атом углерода, резко уменьшилось после проведения гидрогенизации, а количество фрагментов ($>C=$), наоборот, возросло, т.е. виден переход от более замещенных соединений к менее замещенным. Это хорошо согласуется с литературными данными, которые показывают, что из углеводородов с тремя и более кольцами линейные соединения гидрируются быстрее, чем ангулярные [5].

Из литературных источников известно [6–8], что с целью получения сырого бензола проводилась гидрогенизация каменноугольной смолы. А гидрогенизационная переработка первичных каменноугольных смол для получения моторного топлива и ценных органических веществ не осуществлялась. После изучения влияния нанокатализатора β -FeOОН на процесс гидрогенизации модельных объектов, была проведена гидрогенизация фракции первичной каменноугольной смолы в аналогичных условиях. Образовавшиеся продукты фракции первичной каменноугольной смолы разгоняли при температуре 300 °С. Условия проведения процесса гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора β -FeOОН представлены в таблице 1.

Исследование фракционного состава смеси гидрогенизированной фракции первичной каменноугольной смолы проводилось аналогично модельным объектам. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Фракционный состав смеси гидрогенизированной фракции первичной каменноугольной смолы в присутствии нанокатализатора β -FeOОН

Соединение	Содержание		
	0,1 % катализатора	0,5 % катализатора	1 % катализатора
Фенол	–	7,07	4,091
4-Метилфенол	1,546	6,179	2,777
2-Этилфенол	–	1,026	0,950
2,4-Диметилфенол	2,243	4,034	–
3,4-Диметилфенол	–	5,891	3,443
Нафталин	–	0,784	1,236
2-Этил-5-метилфенол	–	–	1,5
1-Метилнафталин	0,331	4,173	–
2-Метилнафталин	–	0,730	1,249
Тридекан	0,438	0,830	–
Тетрадекан	5,758	9,498	–
Пентадекан	4,221	8,414	–
Гексадекан	2,323	6,864	–
2,6-Диметилнафталин	4,003	4,814	–
1,4-Диметилнафталин	7,443	13,93	–
2,3-Диметилнафталин	0,988	2,645	–
1,4,6-Триметилнафталин	0,221	1,993	–
1,6,7-Триметилнафталин	3,585	6,855	–
Гептадекан	1,113	3,685	–
Трихлорметан	–	–	73,89

На основании экспериментальных исследований гидрогенизации фракции первичной каменноугольной смолы установлено, что в структуре смол и асфальтенов содержатся группы R–O–R, гидролиз которых, вероятно, будет происходить с образованием фенолов [9, 10]. В процессе каталитического распада фракций первичной каменноугольной смолы содержание фенола, по сравнению с исходной фракцией (3,83 %), увеличивается до 7,07 % при добавлении 0,5 % нанокатализатора. С точки зрения механизма протекающей реакции происходит гетеролитический распад молекулы исходного вещества непосредственно в присутствии нанокатализатора по карбоний-ионному механизму, с преимущественным образованием углеводородов с третичным атомом углерода (разветвленные структуры). Органические вещества, вступая во взаимодействие с реакционными центрами, дезактивируют их, т.е. при уменьшении количества катализатора выход продуктов гидрирования уменьшается, а выход продуктов деструкции увеличивается. Сравнивая результаты жидких продуктов, полученные при гидрогенизации смолы в присутствии нанокатализатора β -FeOОН в различных соотношениях в среде водорода, можно заключить, что степень конверсии смолы в первом и третьем случаях ниже, чем

во втором, так как в процессе гидрогенизации в присутствии 0,5 % нанокатализатора выход фенола и его производных выше (24,194 %), чем при использовании 0,1 и 1 % катализатора (3,789 % и 12,761 %).

Селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов заметно возрастает при добавлении 0,5 % катализатора: выход фенола и его производных достигает 24,194 %, нафталина и его производных — 37,996 %, а парафинов — 32,751 %.

Таким образом, проведена оценка влияния каталитической добавки β -FeOОН на процесс гидрогенизации модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы. Выявлено, что при добавлении меньшего количества катализатора выход продуктов гидрирования уменьшается, а выход продуктов деструкции увеличивается. По результатам проведенных экспериментов можно заключить, что наноразмерный катализатор является новой разработанной каталитической добавкой, способствующей более глубокой химической модификации и деструкции органической массы углеводородного сырья, приводящей к значительно более высокому выходу светлых продуктов. Вследствие этого поиск и применение нанокаталитических добавок в процессе переработки позволяют повысить эффективность известных в данной области технологий.

Список литературы

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou S.I., Liu J.Z. Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction. — 2000. — P. 103.
- 2 Калечиц И.В., Липович В.Г. Химия и переработка угля. — М.: Химия, 2008. — 324 с.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. — 2006. — Vol. 1. — P. 148–150.
- 4 Jong N.P., Kwang J.A., Yosun H., Je-Geun P., Nan-Jin N., Jae-Young K. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // Nature materials. — 2004. — Vol. 3. — P. 891–895.
- 5 Калечиц И.В. Моделирование ожижения угля. — М.: ИВТАН, 1999. — 229 с.
- 6 Патент РК № 6900, Карасев Н.И., Кучин В.Н., Окрут И.И. 1995. Гидродинамический нагреватель.
- 7 Гудун К.А., Байкенов М.И., Тусипхан А., Ма Фэн Юнь. Каталитическая гидрогенизация модельных объектов в присутствии нанокатализатора β -FeOОН // Aktualne problemy nowoczesnych nauk — 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji.—Vol.44.Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. — Przemysł: Nauka i studia, 2012 — P. 87–91.
- 8 Байкенов М.И., Амерханова Ш.К., Уали А.С. Способ извлечения фенолов из каменноугольной смолы путем экстракционной и кавитационной обработки. Заключение о выдаче инновационного патента на изобретение № 022739. 08.09.2011 г. МЮ РК.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng Yun. Hydrogenation of a model mixture of anthracene with benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. — 2010. — Vol. 44, № 6. — P. 419–422.
- 10 Хажидиев С.Н., Лядов А.С., Крылова М.В., Крылова А.Ю. Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наноразмерных катализаторов // Нефтехимия. — 2011. — Т. 51, № 2. — С. 84–95.

Ма Фэн Юнь, Ж.С.Ахметкәрімова, М.И.Байкенов, К.А.Гудун,
А.Түсіпхан, М.Ф.Мейрамов, Н.С.Реметова, А.К.Мусина

Біріншілік тас көмірлі шайыр фракциясы және модельді объектілердің гидрогенизациясы

Мақалада модельді объектілер (антрацен, фенантрен) мен біріншілік тас көмір шайырының фракциясының каталитикалық гидрогенизация үрдісі қарастырылған. Гидрогенизация процесінің жүру жағдайлары анықталған. Сутегі ортасында β -FeOОН нанокатализаторының әр түрлі мөлшерінің қатынасындағы гидрогенизация процесі жүргізілген. Бастапқы сутегінің қысымы өнім шығымына әсері зерттелген. Біріншілік тас көмір шайырының фракциясы және модельді объектілердің гидрогенизациясын жүргізудегі каталитикалық қоспаның ең тиімді қатынасы анықталған.

Ma Feng Yun, Zh.S.Akhmetkarimova, M.I.Baikenov, K.A.Gudun,
A.Tusipkhan, M.G.Meyramov, N.S.Remetova, A.K.Musina

Hydrogenation of model objects and fractions of primary coal tar

The article presents the catalytic hydrogenation of model objects (anthracene, phenanthrene) and fractions of primary coal tar. Selection of hydrogenation process conditions is carried out. Hydrogenation process is carried out with the use of nanocatalysts β -FeOOH in different ratios in hydrogen. The effect of initial hydrogen pressure on the yield of the products during the reaction is established. It is found the most effective ratio of catalytic additives for the hydrogenation of model objects and fractions of primary coal tar.

References

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z. *Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction*, 2000, p. 103.
- 2 Kalechits I.V., Lipovich V.G. *Chemistry and coal processing*, Moscow: Khimiya, 2008, p. 324.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. *Fuel*, 2006, 1, p. 148–150.
- 4 Jong N.P., Kwang J.A., Yosun H., Je-Geun P., Nan-Jin N., Jae-Young K. *Nature materials*, 2004, 3, p. 891–895.
- 5 Kalechits I.V. *Coal liquefaction modeling*, Moscow: IVTAN, 1999, p. 229.
- 6 Karasev N.I., Kuchin B.N., Okrut I.I. *The hydrodynamic helter*, Patent № 6900 of the Republic of Kazakhstan, 1995.
- 7 Gudun K.A., Baikenov M.I., Tusipkhan A. et al. *Actualne problemy nowoczesnych nauk–2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji*, 44, Fizyka, Chemia a chemiczne technologie, Przemysł: Nauka i studia, 2012, p. 87–91.
- 8 Baikenov M.I., Amerkhanova S.K., Uali A.S. *The way of extraction of phenols from coal tar by extraction and cavitation processing*: The conclusion about handing over the innovative patent for the invention № 022739. 08.09.2011, The Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan.
- 9 Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng Yun. *Solid Fuel Chemistry*, 2010, 44, 6, p. 419–422.
- 10 Khazhdiyev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylov A.Yu. *Journal of Petrochemistry*, 2011, 51, 2, p. 84–95.

Е.С.Мустафин, Р.З.Касенов, С.А.Блялев,
Д.А.Кайкенов, А.А.Айнабаев, А.К.Айтымов

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: edigetmus@mail.ru)*

Технология получения дорожного битума из каменноугольной смолы Шубаркольского разреза

Авторами статьи разработана технология получения дорожного битума из каменноугольной смолы коксохимических производств Центрального Казахстана. Определены технические характеристики каменноугольной смолы ТОО «Сары-Арка Спецкокс». Полученный дорожный битум прошел испытание в АО «КазДорНИИ». Преимуществом предлагаемой технологии является использование отходов коксохимического производства.

Ключевые слова: технология, переработка каменноугольной смолы, битум, отходы угольного производства.

Каменноугольная смола представляет собой смесь преимущественно би- и полициклических ароматических углеводородов, а также полициклических систем с гетероатомами в кольцах. Сумма этих веществ составляет около 95 % компонентов смолы. Рассмотрение каменноугольной смолы как физико-химической системы открывает новые возможности для изучения ее свойств и совершенствования технологии ее переработки [1]. В каменноугольной смоле Шубаркольского разреза содержится около 10 % фенолов, 2–3 % органических оснований, преимущественно ряда хинолина и акридина.

Битумы относятся к органическим вяжущим материалам и обладают уникальными свойствами, которые позволяют их использовать в качестве вяжущего для асфальтобетонных смесей, а также герметиков и гидроизоляций для заполнения швов, трещин, устройства кровель [2].

Основными тенденциями битумных технологий в настоящее время являются снижение энергозатрат путем понижения технологических температур и повышение экологической безопасности за счет снижения выбросов в атмосферу вредных углеводородов. При этом предполагается, что новые технологические решения не должны приводить к ухудшению качества битумов и материалов на их основе [3].

В настоящее время в Казахстане существует проблема утилизации и переработки отходов угольного производства в высококачественные дорожно-строительные материалы. В связи с этим целью данного исследования является изучение состава каменноугольной смолы Шубаркольского разреза ТОО «Сары-Арка Спецкокс» и разработка технологии получения из нее дорожного битума.

Для установления состава каменноугольной смолы использовался газовый хроматограф Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C. При подготовке проб применялись различные растворители и их смеси (хлороформ, гексан, изооктан, толуол, бензол и этиловый спирт). В 10 мл растворителя растворили 0,01 г каменноугольной смолы, раствор отфильтровали и ввели в колонку.

Анализ проводят при следующих условиях: длина колонки — 60 м; диаметр колонки — 0,25 мм; толщина адсорбента колонки — 0,25 мкм; температура испарителя — 250 °С; температура термостага — 60–300 °С; газ-носитель — гелий; расход газа-носителя — 1 мл/мин; объем пробы — 0,2 мкл.

Обработка результатов производилась при помощи программы GS-MSDDataAnalysis. Установлено, что каменноугольная смола представляет сложную смесь ароматических, гетероциклических соединений и их производных, выкипающих в широких пределах температур. Хроматограмма исходного сырья изображена на рисунке 1. В таблице 1 представлены результаты газохроматографического анализа каменноугольной смолы.

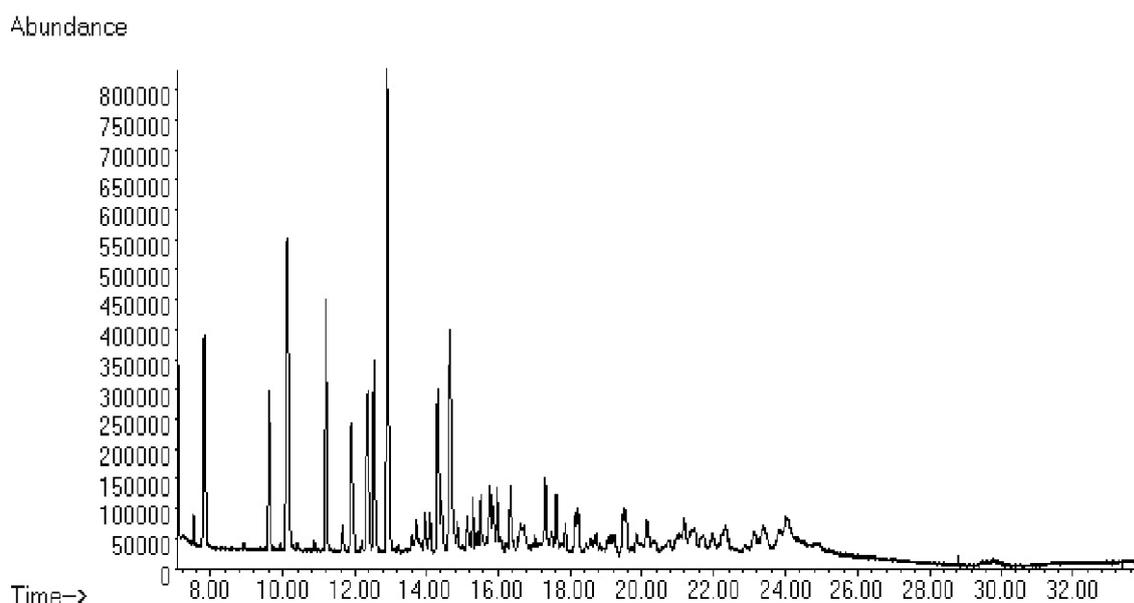


Рисунок 1. Хроматограмма каменноугольной смолы

Таблица 1

Результаты газохроматографического анализа каменноугольной смолы

№	Наименование компонентов	Массовая доля, %	Время удержания, мин
1	2	3	4
1	Фениловый эфир карбаминовой кислоты	6,85	7,816
2	Фенол	6,87	11,185
3	5-Ацетилпиримидин	0,35	11,645
4	2-Метил-2,3-дивинилоксиран	0,21	12,187
5	3,4-Диметил фенол	10,41	12,362
6	2-Метилфенол	9,06	12,555
7	4-Метилфенол	30,36	12,922
8	4-Этилфенол	0,49	14,118
9	3,5-Диметилфенол	4,07	14,323
10	4-Пропилфенол	0,22	14,435
11	2-Этилфенол	8,2	14,672
12	2,3-Диметилфенол	0,44	15,152
13	Азулен	1,08	15,301
14	α -4-Диметилбензоэтанол	0,55	15,787
15	2-(1-Метилэтил)фенол	0,54	15,980
16	2-Пропилфенол	0,56	16,347
17	2-Метилнафталин	3,51	17,319
18	1-Метилнафталин	1,49	17,618
19	1,4-Диметилнафталин	0,94	18,147
20	1,2-Диметилнафталин	1,63	17,873
21	1,6-Диметилнафталин	0,18	18,571
22	2-Этилнафталин	0,21	19,063
23	1,2-Диметилнафталин	1,67	19,492
24	2,3-Диметилнафталин	1,11	19,554
25	1,6-Диметилнафталин	0,59	19,841
26	2-Ацетил-1,3-индандиол	0,82	20,146
27	1,4,5-Триметил нафталин	0,2	20,937
28	5-Тетрабутил-2-метилбензимидазол	0,54	21,186
29	2-(1,1-Диметилэтил)нафталин	0,21	21,336
30	2,3-Триметилнафталин	0,67	21,460
31	4,6,8- Триметилазулен	0,28	21,666

1	2	3	4
32	2,3,6-Триметилнафталин	0,26	21,703
33	1,4,6-Триметилнафталин	0,33	21,952
34	1-Метил-7-(метилэтил)нафталин	0,62	22,239
35	1,6,7-Триметилнафталин	1,23	22,338
36	N-Метил-N-фенилбензамин	0,47	23,098
37	1,4-Диметил-7-(1-метилэтил)азулен	1,29	23,366
38	1,6-Диметил-4-(1метилэтил)нафталин	1,49	23,814

Исследования фракционного состава каменноугольной смолы и количественного содержания проводились методом прямой перегонки.

В таблице 2 указаны выходы и характеристики фракций исходного сырья.

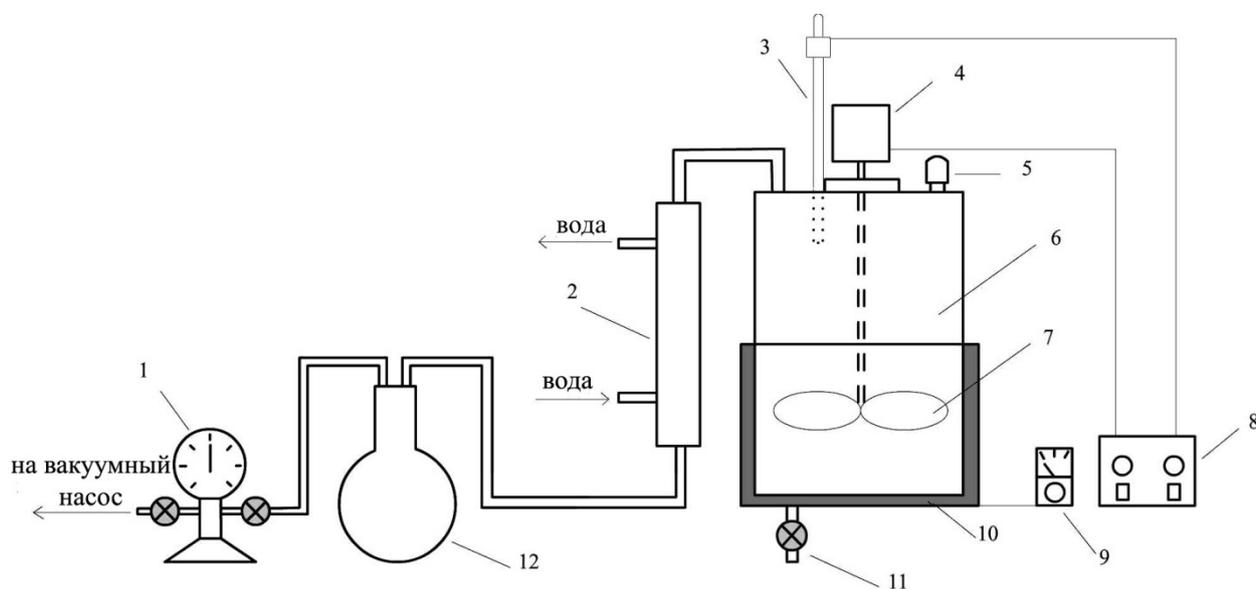
Т а б л и ц а 2

Выход и характеристика фракций каменноугольной смолы

Наименование фракции	Пределы отбора, °С	Выход, %	Состав
Водная	До 110	9–13	Вода, бензол и его гомологи
Фенольная	110–220	9–10	Производные фенола, пиридиновые основания
Нафталиновая	220–250	11–12	Нафталин, тионафены
Тяжелая	250–270	12–13	Метилнафталины, аценафены
Антраценовая	270–310	29–30	Антрацен, фенантрацен, карбазол и др.

Массовая доля остатков (пека), которые не перегоняются выше температуры 310 °С и при охлаждении переходят в твердое состояние, составляет 22–30 %. Они в основном должны состоять из пирена и других высококонденсированных ароматических соединений.

После определения состава каменноугольной смолы следующим этапом исследований явилась разработка технологии получения дорожного битума. Так, для проведения укрупненных лабораторных испытаний был собран реактор рабочей емкостью 6 литров (рис. 2).



1 — манометр; 2 — холодильник; 3 — верхний термометр; 4 — электродвигатель;
5 — горловина; 6 — реактор; 7 — мешалка; 8 — блок управления; 9 — нижний термометр;
10 — ТЭН; 11 — сливной кран; 12 — приемник

Рисунок 2. Схема лабораторного реактора для получения дорожного битума

Для изготовления дорожного битума применяются следующие сырье и материалы: основной компонент — каменноугольная смола; добавки: отходы маргаринового производства (фузы), сульфатнол, уротропин, полиакриламид, в качестве катализатора — оксид алюминия.

Технологический регламент получения дорожного битума из каменноугольной смолы состоит из нескольких стадий.

1. Загрузка реактора каменноугольной смолой, модифицирующими добавками и реактивами, связывающими фенольные соединения.

2. Перемешивание компонентов при помощи механической мешалки и разогрева реактора до 240 °С под вакуумом в течение определенного времени. Водно-фенольные растворы, легкие, средние и тяжелые углеводороды через систему охлаждения собираются в приемнике.

3. Отбор проб для проведения анализа.

4. Разгрузка реактора.

Физико-механические свойства дорожного битума приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Физико-механические свойства дорожного битума

Наименование показателя	Нормы для битума	Метод испытания
Глубина проникания иглы, ×0,1 мм, – при 25 °С, не менее – при 0 °С, не менее	35–60 9	[4]
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	47	[5]
Растяжимость при 25 °С, см, не менее	100	[6]
Температура вспышки, °С, не ниже	160	[7]

Таким образом, создана лабораторная установка и разработан метод получения дорожного битума из каменноугольной смолы коксохимического производства путем окисления под вакуумом. Полученная продукция прошла испытание в АО «КазДорНИИ». Преимуществами предлагаемого метода являются использование в качестве сырья отходов коксохимического производства, а также повышение показателей качества получаемой продукции.

Предлагаемая технология позволяет рационально использовать отходы коксохимического производства — каменноугольные смолы, что приводит к увеличению извлечения конечных продуктов, утилизации ранее накопившихся отвалов, способствует решению проблем охраны окружающей среды и росту экономической эффективности.

Список литературы

- 1 Павлович О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. — Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ, 2006. — 41 с.
- 2 Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон. — М.: ЗАО «ЭКОИНФОРМ», 2008. — 81 с.
- 3 Золотарев В.А., Пыриг Я.И., Галкин А.В. Технические свойства вязких дорожных битумов с добавками парафиновых восков // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. — 2009. — Вып. 1(75). — С. 10–19.
- 4 СТ РК 1226–2003 Битумы и битумные вяжущие. Метод определения глубины проникания иглы.
- 5 СТ РК 1227–2003 Битумы и битумные вяжущие. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару.
- 6 СТ РК 1374–2005 Битумы и битумные вяжущие. Метод определения растяжимости.
- 7 СТ РК 1804–2008 Битумы и битумные вяжущие. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.

Е.С.Мұстафин, Р.З.Қасенов, С.А.Біләлев,
Д.А.Қайкенов, А.А.Айнабаев, А.К.Әйтiмoв

Шұбаркөл кен орыны таскөмірінің шайырынан жол битумын алу технологиясы

Орталық Қазақстан коксхимиялық өндірістерінің таскөмір шайырынан жол битумдарын алу технологиясы қарастырылды. «Сары-Арқа Арнайыкокс» ЖШС коксхимия өндірісінің қалдығы тас көмір шайырының техникалық сипаттамалары анықталды. Алынған жол битумы «ҚазЖолҒЗИ»-да сынақтан өтті. Ұсынылған технологияның артықшылығы коксхимия өндірісінің қалдықтарын қолдану болып табылады.

E.S.Mustafin, R.Z.Kasenov, S.A.Blyalev,
D.A.Kaikenov, A.A.Ainabayev, A.K.Aitymov

Technology of obtaining bitumen coke from coal tar of Shubarkol open-pit mine

Obtaining bitumen coke from coal tar of chemical-recovery factory in Central Kazakhstan technology has been developed. Characteristics of coal tar «SaryArkaspetscoks» LLP defined. The resulting road bitumen has been tested in «KazRoadSRI» JSC. The advantage of the proposed technology is the use of chemical coke production's waste.

References

- 1 Pavlovich O.N. *Composition, properties and perspectives of processing of coal tar*, Yekaterinburg: UPI, 2006, p. 41.
- 2 Gokhman L.M. *Bitumen, polymer-bitumen bonding, asphalt betony, polymer asphalt betony* [Education tutorial], Moscow: Econ-inform, 2008, p. 81.
- 3 Zolotarev V.A., Pyrig Ya.I., Galkin A.V. *Donbas national academy of construction and architecture bulletin*, 2009, 1(75), pp. 10–19.
- 4 ST RK 1226–2003 *Bitumen and bitumen astringents. Needle penetration depth definition method.*
- 5 ST RK 1227–2003 *Bitumen and bitumen astringents. Temperature of softening by ring and ball definition method.*
- 6 ST RK 1374–2005 *Bitumen and bitumen astringents. Tensility definition method.*
- 7 ST RK 1804–2008 *Bitumen and bitumen astringents. Temperature of flashing and explosion in open crucible definition methods.*

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdurayeva, G.E.** — Senior teacher of the Chair of engineering science, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Ainabayev, A.A.** — Specialist of laboratory of engineering profile «Physicochemical methods of investigations», Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Aitymov, A.K.** — Engineer of laboratory of engineering profile «Physicochemical methods of investigations», Master of natural sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Akhmetkarimova, Zh.S.** — PhD Doctorate, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Professor of physical and analytical chemistry chair, Doctor of chemical sciences, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Baikenov, M.I.** — Head of the Chair of chemical engineering and ecology, Doctor of chemical sciences, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Bektemisova, A.U.** — Senior lecturer of the Chair of organic chemistry and macromolecular chemistry, Candidate of chemical sciences, North Kazakhstan State University named after M.Kozybayev, Petropavlovsk.
- Blyalev, S.A.** — Lead specialist of laboratory of engineering profile «Physicochemical methods of investigations», Candidate of medical sciences, Associated professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Dyusenbayeva, A.K.** — Student, Chemistry Department, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Fedina, O.G.** — Student, Chemistry Department, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Gudun, K.A.** — Junior researcher, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kaikenov, D.A.** — Specialist of laboratory of engineering profile «Physicochemical methods of investigations», Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kasenov, R.Z.** — Lead specialist of laboratory of engineering profile «Physicochemical methods of investigations», Candidate of chemical sciences, Associated professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kazhmuratova, A.T.** — Associate professor of the Chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kokibasova, G.T.** — Senior lecturer, Chair of inorganic and technical chemistry, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Korol'kov, I.V.** — MSc Student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Ma Feng Uyn** — Head of Laboratory, Full professor, Doctor PhD (Chemistry), Xingzyan University, Yymchi, China
- Masalimov, A.S.** — Professor of the Chair of physical and analytical chemistry, Doctor of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Meiramov, M.G.** — Head of Laboratory, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.
- Musina, A.K.** — Lecturer, Candidate of chemical sciences, Karaganda State Industrial University.
- Mustafin, E.S.** — Head of laboratory of engineering profile «Physicochemical methods of investigations», Doctor of chemical sciences, professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Nikolskiy, S.N.** — Professor of the Physical and analytical chemistry chair, Doctor of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.

- Pustolaikina, I.A.** — Associate professor of the Chair of physical and analytical chemistry, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Remetova, N.S.** — Lecturer in pharmaceutical sciences, Karaganda State Medical University.
- Sadykov, T.M.** — Student, Chemistry Department, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Salikova, S.N.** — Associate professor of the Chair of geography and ecology, Candidate of chemical sciences, North Kazakhstan State University named after M.Kozybayev, Petropavlovsk.
- Sharipova, Z.M.** — Associate professor of the Chair of inorganic and technical chemistry, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Sheyko, T.** — Senior lecturer of the Chair of organic chemistry and macromolecular chemistry, Master of Chemistry, North Kazakhstan State University named after M.Kozybayev, Petropavlovsk.
- Shlyapov, R.M.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Stadnik, I.L.** — Senior lecturer of the Chair of physical and analytical chemistry, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Torobekov, B.T.** — The First vice rector, Candidate of technical sciences, Kyrgyz State Technical University named after I.Razzakov, Bishkek, Kyrgyzstan.
- Tur, A.A.** — PhD student of the chair of Physical and Analytical Chemistry, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Tusipkhan, A.** — Junior researcher, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Uali, A.S.** — Lecturer of the Chair of chemical engineering and ecology, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Yergaliyeva, E.M.** — Graduate student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Zholbolsynova, A.S.** — Professor of the Chair of organic chemistry and macromolecular chemistry, Doctor of chemical sciences, North Kazakhstan State University named after M.Kozybayev, Petropavlovsk.