

**ҚАРАГАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 2(78)/2015
Серия ХИМИЯ

Сәуір—мамыр—маусым
30 маусым 2015 ж.

1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Апрель—май—июнь
30 июня 2015 г.

Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП Карагандинский 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;
3.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев, д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук;
В.П.Малышев, д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук;
А.С.Уали, отв. секретарь канд. хим. наук

Редактор 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

Басуга 29.06.2015 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 8,25 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 242.

Подписано в печать 29.06.2015 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 8,25 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 242.

Отпечатано в типографии
издательства Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова

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: vestnik.ksu.kz

© Карагандинский государственный университет, 2015

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство № 13110-Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМУНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Кенжетаева С.О., Сарсембаева А.Ш., Файзуллина И.К. Фосфоніркелеңген жылдықтардың термиялық ескірудің әсері	4
Сәлкеева Л.К., Каколина Г.М., Тайшибекова Е.К., Сүгралина Л.М., Хасенова Г.Т., Паншина С.Ю., Горбач Д.Ю., Мұратбекова А.А., Сәлкеева А.К. Этиленпропиленді каучуктердің пероксидті вулканизаттарының қасиеттеріне 8	8

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Фомин В.Н., Дик А.В. Тәжірибелі болжам-детерминирленген жоспарлау шенберінде бір-факторлы дисперсиялық талдауды пайдалану ..	13
Шамболова Г.К., Маңғыстауова Р.Т., Насиров Р. Бензол анион-радикалы және оның ЭПР-спектрін теориялық жолмен дәлелдеу	19

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Дүйсекеева А.Т., Бектұрганова А.Ж., Рустембеков К.Т., Қасенов Б.К., Махатова Н.А., Стоев М. Магний қос теллуритінің термохимиясы	23
Жылысбаева Г.Н., Нұрділлаева Р.Н., Баєшов А.Б., Жылысбаева А.Н. Өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы корғасынның бейорганикалық қосылыстарын синтездеу	27
Матаев М.М., Әбдірайымова М.Р., Тұрсынова Ж.И., Батыrbекова Ж.Д. Ионданған сәулелерден корғануга арналған жана материалдар.	31
Мұстафин Е.С., Омаров Х.Б., Хавличек Д., Қасенов Р.З., Қайкенов Да.А., Мұратбекова А.А., Тұлетаев Д.К., Канчер И.А. $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K) қосылыстарының синтезі, рентгенографиялық және термодинамикалық зерттеуі	35

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ

Джоу Киксон, Ниу Бен, Лю Джихуан, Ма Фэн Юнь, Эбсэт З.Б., Коцегина Е.В., Каримова А.Б., Рахымжанова Н.Ж., Мұқышева Г.К., Буляш Ж. Құрамында темір бар катализатордың технологиялық көмірдің гидропиролиздік қасиетіне әсері	42
Дюрягина А.Н., Бақаев Д.Ш., Островной К.А. Битумның су тепкіш қасиетіне модификаторлардың әсерін зерттеу	47

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кенжетаева С.О., Сарсембаева А.Ш., Файзуллина И.К. Фосфонусная кислота в качестве замедлителя горения	4
Salkeeva L.K., Kakolina G.M., Taishibekova Ye.K., Sugralina L.M., Khassenova G.T., Panshina S.Yu., Gorbach D.Yu., Muratbekova A.A., Salkeeva A.K. Influence of thermal aging on properties of EPDM peroxide vulcanizates	8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Fomin V.N., Dik A.V. Using one-way analysis of variance in the stochastic determinated design of experiment	13
Шамболова Г.К., Маңғыстауова Р.Т., Насиров Р. Анион-радикал бензола и теоретическое обоснование его ЭПР-спектра	19

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Dyusekeeva A.T., Bekturbanova A.Zh., Rustembekov K.T., Kasenov B.K., Makhatova N.A., Stoev M. Thermochemistry of double magnesium tellurite	23
Жылысбаева Г.Н., Нұрділлаева Р.Н., Баєшов А.Б., Жылысбаева А.Н. Синтез неорганических соединений свинца при поляризации промышленным переменным током	27
Матаев М.М., Абдраймова М.Р., Тұрсынова Ж.И., Батыrbекова Ж.Д. Новые материалы для защиты от ионизированных лучей	31
Mustafin Ye.S., Omarov H.B., Havlicek D., Kasenov R.Z., Kaykenov D.A., Muratbekova A.A., Tuletaev D.K., Kancher I.A. Synthesis, X-ray and thermodynamic studies of compounds $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K)	35

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

Zhou Qixiong, Niu Ben, Li Zhijuan, Ma Fengyun, Absat Z.B., Kochegina E.V., Karimova A.B., Rakhimzhanova N.Zh., Mukusheva G.K., Bulax J. Effect of iron-based catalysts on hydropyrolysis behavior of coal	42
Дюрягина А.Н., Бақаев Д.Ш., Островной К.А. Исследование влияния модификаторов на водоотталкивающие свойства битума	47

<i>Дюрягина А.Н., Максимов Н.С., Островной К.А.</i> Лакпен боялған композиция құрамын оңтайландыру кезінде болжам-детерминирленген жоспарлау әдісін қолдану.....	53	<i>Дюрягина А.Н., Максимов Н.С., Островной К.А.</i> Использование метода вероятностно-детерминированного планирования при оптимизации состава лакокрасочных композиций ..	53
<i>Мұсабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Құдайбергенов С.Е., Қасымбаева Д.С.</i> Жоғары тұтқыр казақстан мұнайын тасымалдау үшін депрессорлық қосымдар таңдау.....	59	<i>Mussabayeva B.Kh., Orazzhanova L.K., Kudaibergenov S.E., Kassymbayeva D.S.</i> Selection of depressor additives for transportation of high-viscositive Kazakhstan oils	59
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	64	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	64

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ӘОЖ 547.26

С.О.Кенжетаева, А.Ш.Сәрсембаева, И.К.Файзуллина

E.A.Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: kenzhetaea58@mail.ru)

Фосфонірке қышқылы жаңғыштықты бәсендетуші құрал ретінде

Жаңғыштықты бәсендетуші құрал ретінде фосфонірке қышқылы зерттелді. Зерттеу нәтижесінде фосфонірке қышқылы антипирендердің 2 тобына, яғни қын тұтанатын ағаштар алуды қамтамасыз ететін құралдарға жататыны табылды. Фосфонірке қышқылы ерітіндісінің концентрациясы артқан сайын өрттен сактау қасиеті де өссетіні анықталды. Ең жоғары антипирендік қасиет фосфонірке қышқылының концентрациясы 30 % болғанда байқалады. Ерітіндінің концентрациясы одан әрі артқанда массаның жоғалуы түрлакты болады.

Кілт сөздер: антипирендер, фосфорорганикалық косылыстар, фосфиноксидтер, фосфонірке қышқылы, жаңғыштықты бәсендетуші.

Қазіргі уақытта полимерлік материалдарды қолдану жылдан жылға артуда. Полимерлік материалдарды қолдану құрылыштың индустриялық деңгейін арттыруға, ғимараттардың массаларын біршама төмendetuge, жұмыстардың сапасын жақсартуға мүмкіндіктер береді және сонысымен жалпы экономикалық және техникалық нәтижелерді жоғарылатады. Құрылыштық конструкцияларда полимерлік материалдарды пайдалану ғимараттарға жаңа, қазіргі заманға сай жақсартылған сыртқы кескін береді. Сонымен қатар іс жүзінде барлық полимерлік материалдарға тән елеулі кемшілік бар — ол жоғары өрт қауіпі. Әлемнің барлық мемлекеттерінде жыл сайын өрттер санының артуын ғимараттардың құрылышында, пәтерлерді әшекейлеуде, киімдерде, автокөліктердің интерьереінде полимерлік материалдарды кеңінен пайдаланумен байланыстырады.

Полимерлік материалдардың табиғаты сондай — оларды толығынан өртке қауіпсіз қылыш жасау мүмкін емес. Қолдан келетін бір ғана мүмкіндік бар — ол полимерлік материалдардың тұтануды және жануды қолдау кабілеттерін төмendetу. Осы себептерден полимерлік материалдардың тұтанғыштығын және жаңғыштығын төмendetу тәсілдерін іздестіру өзекті мәселелердің бірі болып табылады және осы мәселені шешуге әлемдегі ғалымдардың қөвшілігі назар аударған.

Полимерлік материалдардың жаңғыштығын төмendetetін заманауи құралдарға галогенқұрамды пластификаторларды қолдану, толтырғыштарды енгізу немесе беттеріне өрттен сақтайтын жабындар қондыру жатады [1]. Бірақ бұл әдістер материалдың механикалық қасиеттерін, термотұрақтылығын және сыртқы кескінін төмendetеді. Сонымен қатар базалық полимерлер, соның ішінде поливинилхlorид (ПВХ) негізіндегі полимерлік материалдардың жаңғыштығын төмendetу оларды химиялық немесе физикалық түрлендіру нәтижесінде іске асырылады. Әдетте, ол жануды шектейтін қоспаларды (минералдық толтырғыштар, жаңғыштығы төмен пластификаторлар және антипирендер (жануды бәсендетушілер) енгізу арқылы орындалады [2].

Қазіргі кезде жану үрдістерін тиімді бәсендетудің негізгі тәсілі болып антипирендерді қолдану табылады. Әсіресе тиімді болып құрамында фосфоры бар жанудың бәсендетушілері табылады [2–4].

ПВХ материалдардың басқа түрлерінен пластификаторлардың максималды құрамымен ерекшеленетін поливинилхlorидті пластизольдер ең жоғары жаңғыш материалдар болып табылады. Осы қосылыстардың жануын бәсендету үшін, элементтік фосфордан және аллилгалогенидерден синтезделген, үшіншілік фосфиноксидтер зерттелген [4]. Композициялардың құрамына

фосфорорганикалық қосылыштар 0,1-ден 2,0 массалық бөлшек мөлшерінде енгізілген, пластификатор диоктилфталат (ДОФ) — 65 масс.б., стабилизатор барий және кадмий стеараты — 2 масс.б. Композициялардың құрамына фосфиноксидтерді енгізу тұтану динамикасының өзгеруіне әкелетіні анықталған. Құрамында осы фосфиноксидтері бар үлгілердің тұтану және өздігінен тұтану температуралары қоспалары жоқ ПВХ пластизольдердікінен жоғарылайды.

Тұтану уақытының кешігін зерттеу барысында трифенилфосфиноксидтің (ТФО) өте аз мөлшерін енгізгеннің өзінде қоспалары жоқ пластизольдермен салыстырғанда осы параметрдің біршама артқаны (18 с) байқалған. Құрамында ТФО қоспалары бар пластизольдердің тұтануы төмендейтін, себебі енгізілген қоспалар ДОФ булануын төмендетуге бейімдейді және сонымен газдық фазадағы тұтанғыш компоненттер концентрациясының төмендеуіне, сонымен қатар жалын температурасының төмендеуіне әкеледі. Осының бері жалын зонасында жүретін тотығу реакциясының бәсендегі жүретінін және тұтін тұзу коэффициентінің төмендеуін көрсетеді.

Жаңғыштығын төмендетудің нақты әдісін таңдау көп фактордан тәуелді болады: қабық түзушінің табигатынан, қаптауды алу технологиясынан, қаптауларды пайдалану облысынан және оны пайдалану жағдайынан, жаңғыштығын төмендетудің қажетті деңгейінен, экологиялық және экономикалық жағдайдан.

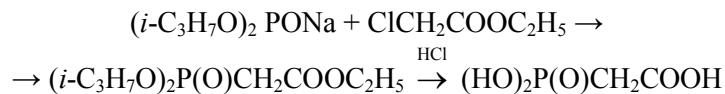
Қаптаулардың басқа қасиеттеріне зиян келтірмей жаңғыштығын төмендетудің қажетті дәрежесіне жету үшін әр түрлі антипирендер немесе біреуінің әр түрлі мөлшерін енгізуге тұра келеді.

Полимерлер жануы үрдісінің ең тиімді ингибиторларының біреуі болып фосфор және оның қосылыштары табылады. Фосфорорганикалық антипирендердің әсерлерін әдетте келесідей түсіндіріледі [5]. Құрамында фосфордың қосылыштары бар полимерлердің пиролизі нәтижесінде фосфор қышқылының және оның ангидридінің түзілуі жүреді. Олар дегитратацияны және дегидрлеуді катализдейді және карбонизациялау үрдісіне бейімдейді. Соңғы жылдары тек кішімолекулалықты ғана емес, полимерлі жоғарымолекулалық антипирендерді қолдана бастады. Бұл полимерлік қоспалар негізгі полимермен жақсы үйлеседі, полимерлік материалдар аздала көшеді, әр түрлі сыртқы әрекеттерге жоғары тұрақтылығымен ерекшеленеді және фосфордың салыстырмалы аз мөлшерінде тиімді антипирендер болып табылады.

Тиімді антипирендер ретінде соңғы кезде әр түрлі металдардың оксидтері және гидроксидтері, органикалық және бейорганикалық қышқылдардың тұздары, хелатты кешендер қолданылады. Бұл антипирендердің басты басымдылығына, фосфор- және галогенқұрамды антипирендермен салыстырғанда, олардың аз концентрацияларда қолдану мүмкіндігі табылады.

Жоғары реакциялық қабілетке ие болатын және үлкен теориялық және практикалық қызығушылық тузынан фосфорорганикалық заттардың белгілі класы фосфорлы қышқылдар, олардың эфирлері мен эфиримидтері болып келеді. Алайда әр түрлі фосфиттер мен фосфонаттардың антипиренді қасиеттерін зерттеу аз зерттелген сала болып табылады. Жаңа антипирендердің іздеу және олардың оттан қорғау тиімділігін бағалау мақсатында зерттеу нысаны ретінде бұл мақалада фосфонсірке қышқылы пайдаланылды және біздің зертханада синтезделді [6].

Біз сол зерттеулерімізде белгілі әдістер бойынша диизопропилфосфорлы қышқылдың натрийлық тұзын монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен әрекеттестіріп, диизопропилфосфонсірке қышқылының этилді эфирін алғанбыз, сонынан оны қышқылдың гидролиздеу нәтижесінде фосфонсірке қышқылын синтездегенбіз:



Фосфонсірке қышқылының тазалығы хроматографиялық әдіспен тексерілген, ал құрамы мен құрылышы — физика-химиялық тұрақтыларын әдебиеттегі мәліметтермен салыстыру арқылы және ИК-спектроскопия әдісінің көмегімен. Қосылыштың ИК-спектрінде келесі топтарға сәйкес жолақтар бар: OH (3331 cm^{-1}), P—O—C (1070 cm^{-1}), P=O (1190 cm^{-1}).

Фосфонсірке қышқылының отқа қарсы белсенділігі МЕСТ 16363–76 сәйкес бағаланған болатын.

Бұл әдістеме бойынша, құрғақ және салмағы өлшенген сынаамаларға жан-жақтан сіңіру ерітінділерін жағу қажет. Сіңіру ерітінділері ретінде болжамалы өрт бәсендетуші қасиет көрсететін заттардың әр түрлі концентрациялардағы ерітінділері қолданылады. Концентрациялар мәндерін таңдау төмен концентрацияларда тиімді болатын онтайлы оттан қорғаушы затты іздеуге негізделген.

Сініру ерітінділері тәжірибесінде белгілі және кеңінен қолданылатын антипирендер ерітінділерінің концентрациялары негізінде 50 %-дан аспайды. Концентрациялар мәндері жоғарылау антипирен ерітінділерін пайдалану экономикалық тиімді емес, нысандарды кептіру қындаиды, пайдалану шылық қасиеттері төмендейді, улылығы артады.

МЕСТ 16363-76 сәйкес, ағаш салмағының жоғалуы 9 %-дан артық болмаса, заттарды оттан қорғаушы тиімділігінің I тобына жатқызады. Егер салмақтың жоғалуы 9 %-дан артық, бірақ 30 %-дан төмен болса, заттарды оттан қорғаушы тиімділігінің II тобына жатқызады. Егер салмақтың жоғалуы 30 % және одан артық болса, бұл заттар оттан қорғауды қамтамасыз етіп, III топқа жатқызылады.

Сол зерттеулерді жалғастыру мақсатымен, осы мақалада тәжірибелі жүргізу үшін келесі концентрациялар ерітінділер қолданылды: 5, 10, 20, 30, 40 және 50 %. Ағаш сынамаларының салмағын жоғалтуы жайлы мәліметтер төмендегі кестеде көлтірілген.

К е с т е

Сініруге дейінгі, сініруден кейінгі, жанудан кейін ағаш сынамаларының салмағы және әр түрлі фосфонірке қышқылы концентрацияларында ағаш сынамаларының салмағын жоғалтуы, %

Концентрация, %	Сініруге дейінгі ағаш сынамаларының салмағы, г	Сініруден кейінгі ағаш сынамаларының салмағы, г	Жанудан кейінгі ағаш сынамаларының салмағы, г	Салмақтың жоғалуы, %
5	2,0249	2,0376	1,4759	28,9
	2,0421	2,0550	1,4432	29
	2,0834	2,0912	1,4885	29,2
10	2,0108	2,0237	1,4590	27,6
	2,0323	2,0443	1,4759	28,1
	2,0612	2,0732	1,4885	27,9
20	2,0504	2,0682	1,5532	24,9
	2,0816	2,0991	1,5680	25,3
	2,0406	2,0605	1,5495	26,8
30	2,0107	2,0253	1,6081	23,6
	2,0745	2,0894	1,6485	21,1
	2,0987	2,1162	1,6654	22,3
40	2,0549	2,0681	1,6401	22,7
	2,0998	2,1183	1,6628	21,5
	2,0834	2,0971	1,6609	23,8
50	2,0109	2,1184	1,6674	23,3
	2,0657	2,0795	1,6490	22,7
	2,0759	2,0897	1,6508	21

Кестеде көрсетілгендей, фосфонірке қышқылының ерітіндісі сінірілген ағаш сынамасының салмағын жоғалтуы 30 %-дан төмен құрайды, яғни ерітіндін II топ антипирендеріне жатқызуға болатынын көрсетеді.

Жалпы алғанда, жаңғыштығы төмен беттерді алу белгілі дәрежеде шығындар мен құш салудың қажет етеді, алайда олар, сөзсіз, өзін растайды, себебі электронды және радиоенеркесінде, көлік, кеме, темір жол және ұшақ өнімдерістерінде, зымыран-ғарыштық техникада, өнеркәсіптің әр түрлі салаларында өрт қауіпсіздігін арттыру, өрттер көлтіретін зардапты азайту мәселелерін шешуге көмектеседі.

Әдебиеттер тізімі

1 Плотникова Г.В., Егоров А.Р., Халиулин А.К., Малышева С.Ф., Шайхудинова С.И. Исследования огнестойкости поливинилхлоридных пластизолей с фосфорсодержащими добавками // Пластические массы. — 2002. — № 5. — С. 25–27.

2 Плотникова Г.В., Егоров А.Р., Халиулин А.К., Сухов Б.Г., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А. Доступные фосфорорганические соединения как замедлители горения // Пожаровзрывобезопасность. — 2003. — № 6. — С. 26–29.

3 Плотникова Г.В., Корнилов А.В., Егоров А.Н., Халиулин А.К., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Чернышева Н.А. Воспламенение и самовоспламенение поливинилхлоридных пластизолей с добавками фосфорорганических соединений // Пожаровзрывобезопасность. — 2004. — № 4 — С. 25–27.

4 Плотникова Г.В., Корнилов А.В., Халиулин А.К., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Гусарова Н.К., Тимохин Б.В. Показатели пожарной опасности классифицированного поливинилхлорида с добавками фосфорсодержащих замедлителей горения // Вестн. ВСИ МВД. — 2004. — № 2 (29). — С. 76–77.

5 Богданова В.В., Тихонов М.М. Влияние замедлителей горения на термические и огнестойкие свойства жесткого пенополиуретана // Изв. Южного Федерального ун-та. Сер. Техн. науки. — 2013. — № 8(145). — С. 49–53.

6 Кенжетаева С.О., Абуляисова Л.К., Нортсева М.А., Рапиков А.Р. Огнезащитные свойства фосфонуксусной кислоты // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2013. — № 12. — С. 61–64.

С.О.Кенжетаева, А.Ш.Сарсембаева, И.К.Файзуллина

Фосфонуксусная кислота в качестве замедлителя горения

В качестве замедлителя горения была исследована фосфонуксусная кислота. В результате исследования было установлено, что фосфонуксусная кислота относится к антиприренам 2 группы, т.е. к средствам, обеспечивающим получение трудновоспламеняемой древесины. Найдено, что с ростом концентрации раствора фосфонуксусной кислоты огнезащитные свойства возрастают. Максимальные антиприреновые свойства наблюдаются при концентрации фосфонуксусной кислоты, равной 30 %. При дальнейшем повышении концентрации раствора потеря массы остается постоянной.

S.O.Kenzhetayeva, A.Sh.Sarsembayeva, I.K.Faizullina

Phosphonoacetic acid as a flame retardant

As the flame retardant was investigated fosfonuksunaya acid. The study found that phosphonoacetic acid is a flame retardant group 2, i.e. to the means for obtaining flame-resistant timber. It was found that with increasing concentration of the solution phosphonoacetic acid flame retardant properties are increasing. Maximum flame-retardant properties are observed with phosphonoacetic acid concentration of 30 %. With a further increase in the concentration of the solution remains constant weight loss.

References

- 1 Plotnikova G.V., Egorov A.R., Haliulin A.K., Malysheva S.F., Shayhudinova S.I. *Plastics*, 2002, 5, p. 25–27.
- 2 Plotnikova G.V., Egorov A.R., Haliulin A.K., Sukhov B.G., Malysheva S.F., Belogorlova N.A. *Fire and explosion safety*, 2003, 6, p. 26–29.
- 3 Plotnikova G.V., Kornilov A.V., Egorov A.N., Haliulin A.K., Malysheva S.F., Gusalova N.K., Chernysheva N.A. *Fire and explosion safety*, 2004, 4, p. 25–27.
- 4 Plotnikova G.V., Kornilov A.V., Haliulin A.K., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Gusalova N.K., Timohin B.V. *Bull. of the Ministry of Interior TNI*, 2004, 2(29), p. 76–77.
- 5 Bogdanova V.V., Tikhonov M.M. *Izvestiya of SFedU. Engineering Sciences*, 2013, 8(145), p. 49–53.
- 6 Kenzhetaeva S.O., Abulaisssova L.K., Nortseva M.A., Rapikov A.R. *International Journal of Applied and Fundamental research*, 2013, 12, p. 61–64.

L.K.Salkeeva¹, G.M.Kakolina², Ye.K.Taishibekova¹, L.M.Sugralina¹, G.T.Khassenova¹,
S.Yu.Panshina¹, D.Yu.Gorbach¹, A.A.Muratbekova¹, A.K.Salkeeva³

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Science Research Centre of Polymer Materials of «EICG» LLP, Saran;*

³*Karaganda State Technical University*

(E-mail: LSalkieva@mail.ru)

Influence of thermal aging on properties of EPDM peroxide vulcanizates

Aging of rubber is one of the decisive factors affecting the reliability and durability of the products. Evaluation of resistance to aging allows selecting the optimal formulation of rubber compounds and determining the warranty service and storage of rubber products. One of the most important factors determining the resistance to aging of rubber is the nature of the molecular chains of the polymer (a type of rubber). Research aimed at improving the process of sulfur vulcanization of EPDM rubber was carried out on the enterprise «Eurasian Industrial Technical Group» LLP since at present time the application of this technology is not possible due to the fact that the use of peroxide curing of rubbers is more economical.

Key words: vulcanization, vulcanizing systems, peroxide vulcanizing agent, ethylene-propylene rubber, physical and mechanical properties, curve of vulcanization, Keltan, thermal oxidizing aging.

Enterprise LLP «Eurasian Industrial Technical Group» produces a range of rubber conveyor belts possessing oil-, gasoline-, fire-, cold- and chemical resistance in addition to heat-resistant properties [1].

Most rubber products are operated in contact with oxygen, and are also exposed to temperatures raised, oils and cyclic tension loads. Reactions occurring under these conditions represent oxidative radical chain processes.

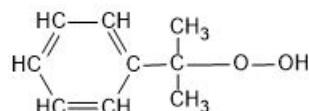
Vulcanization network structure is one of the determinants of rubber resistance to aging under the action of heat as this process is associated with degradation of the polymer and breakage of cross-linked bonds [2–5].

Varying the type vulcanizing system allows running the kinetic parameters of ethylene-propylene rubber vulcanization. Strain-strength characteristics of vulcanizates are changed simultaneously with the parameters of crosslinks network.

Thus in the manufacture of rubber products one should take into account peculiarities of the forming network of cross-linked bonds which is closely connected with the nature of the curing system. When using peroxide vulcanization systems it should be expected that the effect of covulcanization of phases leads to a sharp decrease of rheological characteristics. For rubbers with tailored properties it is advisable to carry on a preliminary assessment of the elastomeric component for Monsanto rheograms and curing mode selection based on the results foreseen.

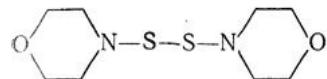
We investigated filled rubber based on three grades of rubber: Keltan 4450 (5-ethylidenebicyclo-2,2,1-heptene-2 (ENB) content of 4.3 % wt.), Keltan 2450 (ENB content of 4.1 % wt.) and rubber Keltan 3050 which is not containing ENB in the structure. Rubber manufacture was produced according to the standard recipes.

Two types of vulcanizing systems were used at compounding. Novoperox BP-40 was used as peroxide vulcanizing agent and a vulcanization initiator. Novoperox BP-40 is a white or slightly yellowish amorphous powder, 1-methyl-1-phenylethylhydroperoxyde (38–42 %) was used as the basic substance:



Acetophenone and methanol are formed at thermal decomposition of isopropylbenzene hydroperoxide (IPBHP). For the thermal decomposition of hydroperoxide by –O–O– bond therefore it is necessary to spend about 30 kcal/mol of energy. Iron ions greatly facilitate this decomposition, and the reaction proceeds with activation energy of 10–12 kcal/mol. The rapid disintegration occurs when heated up to 145 °C and above this temperature. Disintegration in acidic media leads to the formation of phenol and acetone and dimethylphenylcarbinol is obtained in alkaline media.

Sulfazan R, sulfur donor N,N'-dithiodimorpholine (DTDM) was used as a second vulcanizing system:



Reagent is a dust-free white powder with a greyish or yellowish tinge, it has a weak amine-like odour. Its application allows obtaining high temperature vulcanizates with a reduced number of polysulfide linkages having high strength and dynamic properties, high heat resistance and resistance to thermal aging and provides a significantly lower tendency to scorch the rubber compound.

Curing activator in these systems is zinc oxide, this allows obtaining rubbers with high strength and physical-mechanical parameters. Using high structural active carbon black causes an increase in modulus of rubber hardness, wear and tear resistance.

For a better dispersion of the powdered ingredients stearic acid was used. Stearin is also a secondary vulcanization activator, it reacts with zinc oxide forming zinc stearate, which is well dispersed in the rubber matrix, and in its turn activates the vulcanization accelerator.

To prevent destruction deceleration of rubber during its operation stabilizers are introduced. Derivatives of aromatic diamines such as N-phenyl-2-naphthylamine (Naphthyl-2) and N-isopropyl-N'-phenylenediamine (Diaphene PhP) provide a high resistance to aging of the rubber at its operating under different conditions, these antioxidants have a number of disadvantages associated with the release of harmful substances, their leaching from items during their lifetime. The combination of Diaphene PhP + Naphthyl-2 protects rubber from thermal aging, weathering, gives great dynamic stability. In the manufacture of rubber investigated this combination plays a role of antifatigue agents mainly and protects the rubber from oxidative aging.

Rubbers manufactured had to meet the standard for physical and mechanical characteristics for the coating rubber necessary for rubberized-fabric strips. The actual values of physical and mechanical properties of rubber exceed the norm by 10–20 %.

To study the properties of the peroxide vulcanizates of ethylene propylene rubbers, including their heat resistance, two groups of samples were examined. In the first group comparing rubbers on the basis of saturated rubber (Keltan 3050) and unsaturated (Keltan 4450) ethylene-propylene rubber vulcanized by IPBHP was carried on. In the second group properties of EPDM Keltan 4450, Keltan 2450 were studied. According to the curve of vulcanization (Fig. 1) induction period for curing rubber on the basis of Keltan 4450, is equal to 2.5 minutes, and the curing optimum is equal to 33 minutes. Scorch curve shows that duration of the scorch process is more than 40 minutes. The viscosity is equal to 63 Mooney units.

The reason for changing the properties of the elastomeric compositions under heat action is oxidation and formation of radicals. This process can be characterized by the degree of change in the physical and mechanical properties.

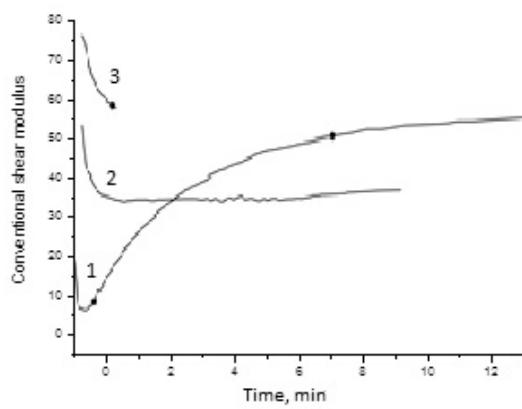


Figure 1. Kinetic curves of vulcanization (1), scorch (2) and viscosity (3) of rubbers based on rubber Keltan 4450 (recipe № 1)

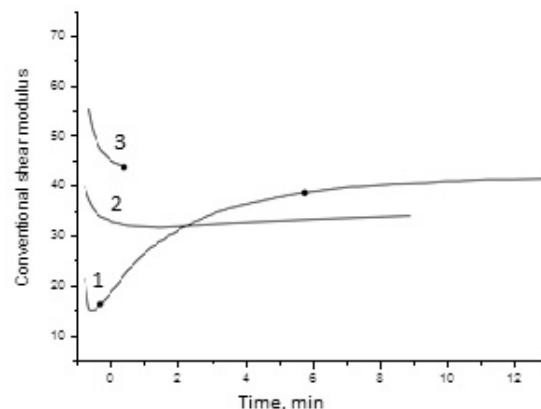


Figure 2. Kinetic curves of vulcanization (1), scorch (2) and viscosity (3) of rubbers based on rubber Keltan 3050

When comparing the physical and mechanical properties before and after aging we'll see an increase in conditional tensile strength up to 17.21 % and hardness up to 13 Shore units, a decrease in the value of elongation at break up to 31.65 %.

According to the curve of vulcanization (Fig. 2) induction period for curing rubber based on Keltan 3050 is 2.5 minutes, and the vulcanization optimum was 29 minutes. Based on the scorch curve the scorch process time is over 40 minutes, and a viscosity is equal to 48 Mooney units.

Change of characteristic exponents for these rubbers was negligible: increasing conditional tensile strength up to 4.8 %, elongation at break up to 2.86 % and hardness up to 13 Shore units.

Change of plasto-elastic and physical & mechanical properties at thermal oxidizing aging is caused by degradation processes, or structuring often occurring at the same time, due to the formation of free radicals as a result of covalent bonds breakage after thermal exposure. At aging saturated rubbers were oxidized slower than unsaturated and their mechanical properties are changed correspondingly. Consequently, unsaturated rubbers having a degree of unsaturation of more than 1 % are more prone to oxidation and changing in the mechanical properties of thermal oxidizing aging rather than saturated ones due to the presence of double bonds in the side chain.

According to the curve of vulcanization the induction period for curing rubber based on Keltan 2450 is 3.5 minutes and the vulcanization optimum is 32 minutes and based on the curve scorching time of scorch process is more than 40 minutes, and the viscosity is 44 Mooney units (Fig. 3).

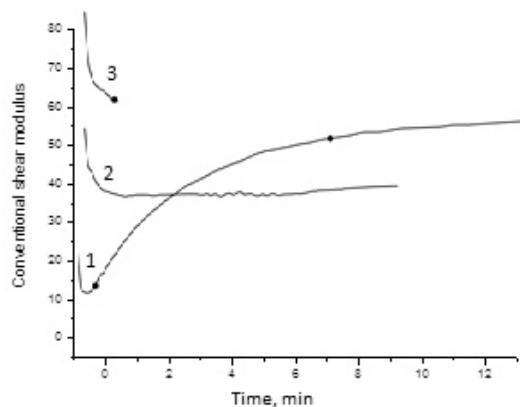


Figure 3. Kinetic curves of vulcanization (1), scorch (2), and viscosity (3) of rubbers based on rubber Keltan 2450 (recipe № 2)

From the foregoing it can be concluded that Keltan 2450 has greater heat resistance than Keltan 4450. This is due to higher viscosity which is caused by both growth of molar mass and increasing the intermolecular interaction due to the greater degree of unsaturation of Keltan 4450 and, consequently, an increase of the relaxation time and strain at which the chain coils are untangled under the same processing conditions. Because of this the tendency to degradation is higher for high viscous systems.

Experimental part

The experimental part means the testing of samples of rubber finished in three stages. To begin with there was a necessity to determine the physical & mechanical properties of the samples under standard conditions according to State Standard 263-75 «Rubber. Method for determination of hardness according Shore A» and State Standard 270-75 «Rubber. Method for determination of elastic and strength properties under tension». Then the samples were subjected to thermal action (125 °C) in atmospheric oxygen for 168 hours according to State Standard 9.024-74 «Rubbers. Methods of testing for resistance to thermal aging». After aging physical and mechanical properties of rubber samples were determined repeatedly.

Different durometers are applied for determination of rubber hardness. In our case TM-2 Durometer (Shore type) was used the rubber hardness. This hardness gage has a blunted needle connected with a spring placed inside the device. Hardness is determined by the depth of impression of the needle into the sample under action of compressed spring in contact of device basis plane with the sample surface (State Standard 263-75). Impression of needle is proportional to the movement of the arrow on the scale of the instrument. Maximum hardness is corresponding to the hardness of glass or metal, and is equal to 100 conventional

units. Rubber has a hardness ranging from 40 to 90 conventional units depending on the composition and degree of curing. With increasing fillers content and increasing duration of vulcanization hardness increases; emollients (oils) reduce the hardness of the rubber. Tests are carried out at room temperature (23,2 °C) and raised (up to 100 °C) temperatures. Test temperature was 23,2 °C.

After aging the samples are removed from the thermostat and conditioned at least for 16 hours and no more than 6 days at 23,2 °C in room protected from direct sunlight and substances harmfully influenced on rubber, and then determine the value of the specific indicator according to the standard of method for determining it.

As a result of testing it can be accepted the change of characteristic indicator after aging (S) calculated (except for the hardness) as a percentage by the formula:

$$S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \times 100 \%,$$

where A_0 — value of characteristic indicator before aging; A_1 — value of characteristic indicator after aging.

The change of hardness (ΔH) is calculated by the formula:

$$\Delta H = H_1 - H_0,$$

where H_0 — hardness value before aging; H_1 — hardness value after aging.

References

- 1 Говорова О.А., Канаузов А.А., Савельев А.Л. Модификация этиленпропиленовых каучуков и резин на их основе. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. — С. 69.
- 2 Стереорегулярные каучуки / Под ред. У.Солтмена. — Ч. 1, 2. — М.: Мир, 1981. — 459 с.
- 3 Нурмухаметова А.Н. Резины на основе этиленпропилендиенового каучука, наполненные минеральными наполнителями на основе шунгита: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Казань, 2012. — С. 20.
- 4 Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика. — Ч. 2. — М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. — С. 52–70.
- 5 Бурьян И.В., Ващенко Ю.Н., Захаров Ю.И. Применение композиционных стабилизирующих добавок, содержащих буруогольный воск, для резин на основе диеновых каучуков // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 3. — С. 50–53.

Л.К.Сәлкеева, Г.М.Каколина, Е.К.Тайшибекова, Л.М.Сұғралина, Г.Т.Хасенова,
С.Ю.Паншина, Д.Ю.Горбач, А.А.Мұратбекова, А.К.Сәлкеева

Этиленпропиленді каучуктердің пероксидті вулканизаттарының қасиеттеріне термиялық ескірудің әсері

Резенкелердің ескіруі бұйымдардың ұзак қызымет етуіне және сенімділігіне әсер ететін шешуші факторлардың бірі болып табылады. Ескіруге қарсы тұруды бағалау резенкелі қоспалардың тиімді қатынастарын таңдал алуға және резенкелі бұйымдарды сактаудың және пайдаланудың кепілдік мерзімдерін анықтауға мүмкіндік береді. Резенкелердің ескіруге қарсы тұруын анықтайтын маңызды факторлардың біріне полимердің молекулалық тізбектерінің табигаты (каучук типі) жатады. «Eurasian Industrial Technical Group» ЖШС өнеркәсіп орындарында каучуктерді құқырт арқылы вулканизациялау үрдісін жақсартуға бағытталған зерттеу жұмыстары жүргізілген, себебі қазіргі кезде каучуктерді пероксидті вулканизациялау экономикалық жағынан тиімдірек болып саналады.

Л.К.Салькеева, Г.М.Каколина, Е.К.Тайшибекова, Л.М.Сугралина, Г.Т.Хасенова,
С.Ю.Паншина, Д.Ю.Горбач, А.А.Муратбекова, А.К.Салькеева

Влияние термического старения на свойства пероксидных вулканизаторов этиленпропиленовых каучуков

Старение резин является одним из решающих факторов, влияющих на надежность и долговечность изделий. Оценка стойкости к старению позволяет подбирать оптимальные рецептуры резиновых смесей и определять гарантийные сроки эксплуатации и хранения резиновых изделий. Одним из важнейших факторов, определяющих стойкость резин к старению, является природа молекулярных цепей

полимера (тип каучука). На предприятии ТОО «Eurasian Industrial Technical Group» проведены исследования, направленные на усовершенствование процесса вулканизации серой каучуков СКЭПТ, так как в настоящее время применение данной технологии не является возможным вследствие того, что использование пероксидной вулканизации каучуков экономически более выгодно.

References

- 1 Govorova O.A., Kanauzov A.A., Savel'ev A.L. *Modification of ethylene-propylene rubbers and modified rubbers based on them*, Moscow: CSRITE Neftehim, 1990, p. 69.
- 2 *Stereoregular rubbers*, Ed. by W.Soltmen, 1, 2 parts, Moscow: Mir, 1981, 459 p.
- 3 Nurmukhametova A.N. *Rubber based on ethylene-propylene rubber filled with mineral fillers based on shungite*: Abstract of the thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Kazan, 2012, p. 20.
- 4 Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. *Large Directory of Rubber Worker*, Pt. 2., Moscow: OLP «Publishing Center «Techinform» MAI», 2012, p. 52–70.
- 5 Bur'yan I.V., Vashchenko Yu.N., Zakharov Yu.I. *Problems of chemistry and chemical technology*, 2008, 3, p. 50–53.

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

UDC 519.242.7+ 519.233.4

V.N.Fomin, A.V.Dik

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: vitfomin@mail.ru)*

Using one-way analysis of variance in the stochastic determinated design of experiment

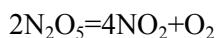
The possibility of using one-way dispersion analysis ANOVA in this article is described, for the evaluation of statistical significance of the empirical dependensis which was gift by using of stochastic determinated design of experiments (SDDE). It is shown that use of ANOWA can disambiguate the interpretation of some results.

Key words: ANOWA, stochastic determinated design of experiment, regression analysis, analysis of variance, factor experiment.

The mathematical modeling is important tool in the study of complex processes in the chemistry, chemical engineering and other sciences. One of the mathematical models constructing methods it is design of experiments. One of the popular methods of DOE it is the full factor experiment. Mathematically rigorous implementation of the full factor experiment requires a large number of tests. The number of tests which required the full factor plan is rapidly rises with increasing of the number of studied factors and/or levels of their variation. One of the best ways of the optimization factor experiment is the use of the stochastic determinated design of experiments. The method of experiment planning is based on using of the Latin squares, and was first used in the 30s of XX-th century by R.Fisher in agriculture [1]. Subsequently, a method has been developed in the researches of M.Protodjakonov and R.Teder [2]. In the last quarter of the XX century, the stochastic determinated design of experiments came to a modern state through the work of the Kazakhstan scientist V.Malyshev and his followers [3, 4]. Today, the method is widely used in the study of multifactorial dependencies in chemistry, biology, etc. One of the reasons for the limited popularity of the method SDDE is a possibility ambiguous estimate which is obtained with the help of individual dependencies and, as a consequence, the final equation.

Within the SDDE for evaluate the accuracy of approximation individual dependencies and the final equation used coefficient of nonlinear multiple correlation (CNMC) and its significance. These interrelated values characterize only the degree of correlation of the experimental points with the curve fit. Question, is there any influence of the factor on the result of the experiment, within the SDDE has no mathematically definite answer. The «significance» of coefficient non-linear multiple correlation does not mean the same thing what the adopted under other methods of mathematical processing of the experimental data of factor «significance».

For example, consider a mathematical model of the well-studied the decomposition reaction of nitric oxide (V) [5]:



The dependence between rate constants of the reaction and temperature obtained from the experimental data is presented in Table 1.

Table 1

The dependence between the rate constant for the decomposition N₂O₅ and temperature

Temperature, K	Rate constant, c ⁻¹
283	3.83·10 ⁻⁶
293	1.71·10 ⁻⁵
303	6.94·10 ⁻⁵
313	2.57·10 ⁻⁴
323	8.78·10 ⁻⁴

The dependence between the rate constant and temperature is determined by the Arrhenius equation:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

The dependence between degree of conversion and time is described by the Kazeev-Erofeev equation:

$$\alpha = 1 - e^{kt} \quad (2)$$

From (1) and (2) is seen that the degree of conversion independent of temperature and time, but does not depend on the concentration of the substance.

To prevent systematic errors used the data is calculated by the equation (2) instead of experimental data. In the calculated data make an randomly error within ±0.5 % or ±2.5 % for the experimental error simulation. Make up the experimental design, taking into account the 4 factors with 3 levels. The first factor is the initial concentration of N₂O₅ and vacated position for fourth factor. The second and third factors are respectively the temperature and time of the process (Table 2).

Table 2

Plan and the results of the calculation of the degree of conversion of N₂O₅, 4 factors, 3 levels

Nº	C _{N₂O₅} , M	T, K	t, c	Vacant position	Definitely	±0.5 %	±2.5 %
1	0.11	283.0	5400.0	1	0.020470	0.02040859	0.020122
2	0.11	303.0	16200.0	2	0.675114	0.677814456	0.689291
3	0.11	323.0	21600.0	3	1.000000	0.999	1.01
4	0.22	283.0	16200.0	3	0.060160	0.06003968	0.06028
5	0.22	303.0	21600.0	1	0.776656	0.779762624	0.780539
6	0.22	323.0	5400.0	2	0.991272	0.987306912	0.984333
7	0.33	283.0	21600.0	2	0.079398	0.079398	0.078048
8	0.33	303.0	5400.0	3	0.312546	0.313171092	0.307858
9	0.33	323.0	16200.0	1	0.999999	0.997999002	0.996999

Let's carry out the mathematical processing of the obtained data methods which is adopted in SDDE. For the averaging the data using the arithmetic mean. To approximate the dependence of the conversion degree from vacant factor using a linear equation, the temperature dependence suppose of the logarithmic, and time dependence is exponential. For the intended degree of conversion, depending on the initial concentration of nitrogen oxide searched the best approximating function. Tables 3–6 show the selections of individual dependences.

Table 3

Dependence of the conversion degree on concentration N₂O₅

Nº	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	Nº	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	Nº	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %
1	0.02040859	0.020122	4	0.06003968	0.06028	7	0.079398	0.078048
2	0.677814456	0.689291	5	0.779762624	0.780539	8	0.313171092	0.307858
3	0.999	1.01	6	0.987306912	0.984333	9	0.997999002	0.996999
aver.	0.565741	0.573138	aver.	0.609036	0.608384	aver.	0.463523	0.460968

Table 4

Dependence of the conversion degree on temperature

№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %
1	0.02040859	0.020122	2	0.677814456	0.689291	3	0.999	1.01
4	0.06003968	0.06028	5	0.779762624	0.780539	6	0.987306912	0.984333
7	0.079398	0.078048	8	0.313171092	0.307858	9	0.997999002	0.996999
aver.	0.0532821	0.0528167	aver.	0.590249	0.592563	aver.	0.994769	0.997111

Table 5

Dependence of the conversion degree on time

№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %
1	0.02040859	0.020122	2	0.677814456	0.689291	3	0.999	1.01
6	0.987306912	0.984333	4	0.06003968	0.06028	5	0.779762624	0.780539
8	0.313171092	0.307858	9	0.997999002	0.996999	7	0.079398	0.078048
aver.	0.440296	0.437438	aver.	0.578618	0.58219	aver.	0.619387	0.622862

Table 6

Dependence of the conversion degree on vacant position

№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %	№	Result ±0,5 %	Result ±2,5 %
1	0.02040859	0.020122	2	0.677814456	0.689291	3	0.999	1.01
5	0.779762624	0.780539	6	0.987306912	0.984333	4	0.06003968	0.06028
9	0.997999002	0.996999	7	0.079398	0.078048	8	0.313171092	0.307858
aver.	0.59939	0.59922	aver.	0.581506	0.583891	aver.	0.457404	0.459379

The coefficients obtained in approximating functions depend little on the specified accuracy. Graphs obtained with different functions exactly visually indistinguishable and are presented in Figures 1–4.

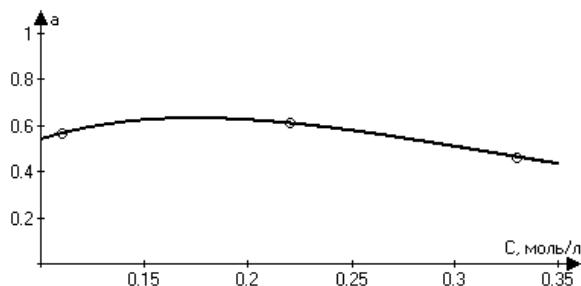


Figure 1. Dependence of the conversion degree on concentration

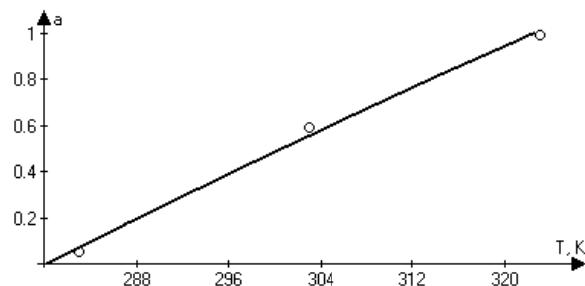


Figure 2. Dependence of the conversion degree on temperature

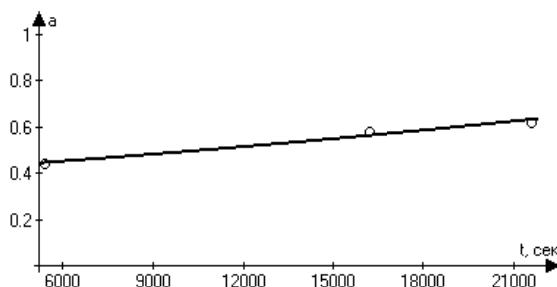


Figure 3. Dependence of the conversion degree on time

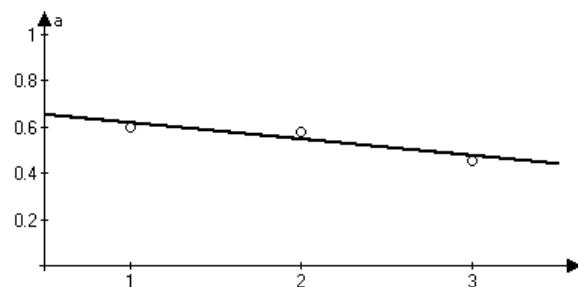


Figure 4. Dependence of the conversion degree on vacant factor

Approximating functions and their corresponding correlation coefficients are given in Table 7.

Table 7

The approximative functions

Dependence of the conversion degree from		«Data» accuracy, %	The approximating function	CNMC	«Significance» of CNMC
Concentration	1	±0,5	$\alpha = 17.3339 \cdot e^{-6.92501 \cdot C} \cdot C^{1.20538}$	1	∞
	2	±2,5	$\alpha = 16.1716 \cdot e^{-6.8472 \cdot C} \cdot C^{1.17215}$	1	∞
Temperature	3	±0,5	$\alpha = -40.1821 + 7.12994 \cdot \ln(T)$	0.996168	130.229687
	4	±2,5	$\alpha = -40.3031 + 7.15136 \cdot \ln(T)$	0.995969	123.788195
Time	5	±0,5	$\alpha = 0.395523 \cdot e^{\tau \cdot 2.16711 \cdot 10^{-5}}$	0.974247	19.161953
	6	±2,5	$\alpha = 0.391578 \cdot e^{\tau \cdot 2.248831 \cdot 10^{-5}}$	0.970676	16.797160
Vacant factor	7	±0,5	$\alpha = 0.6881 - 0.071 \cdot V$	0.828075	2.634733
	8	±2,5	$\alpha = 0.6873 - 0.0699 \cdot V$	0.813624	2.407058

The coefficients in the approximating function, nonlinear multiple correlation and levels of significance are hardly depend on the accuracy of the calculated data. Thus, all subsequent arguments can lead to the same level of accuracy.

From the graph in Figure 2 it is shown that with increasing temperature the degree of conversion rises. Given the high value of the CNMC and its significance, it is possible to make an unambiguous conclusion about the dependence of the conversion degree on the process temperature. In the case of the other three parameters of the data SDDE not clear conclusion. CNMC values in all cases large and have high levels of significance, but it influences whether variation in these factors examined within the degree of decomposition of nitric oxide? It is known that the vacant factor and the initial concentration does not affect the reaction. However, prove it within the SDDE method of calculation is impossible. Exclusion from the final equation «concentration component» reduces of the CNMC and its importance. Inclusion in the equation on vacant factor increases its mathematical adequacy (Table 8). This is contrary to originally defined model.

Table 8

Variants of the final equation

Final equation	CNMC	«Significance» of CNMC
$\alpha = 7.12994 \cdot \ln(T) + 0.395523 \cdot e^{2.16711 \cdot 10^{-5} \tau} - 40.7282$	0.964132	33.522337
$\alpha = 17.3339 \cdot e^{-6.92501 \cdot C} \cdot C^{1.20538} \cdot 7.12994 \cdot \ln(T) + 0.395523 \cdot e^{2.16711 \cdot 10^{-5} \tau} - 40.7282$	0.975679	45.404003
$\alpha = 17.3339 \cdot e^{-6.92501 \cdot C} \cdot C^{1.20538} \cdot 7.12994 \cdot \ln(T) + 0.395523 \cdot e^{2.16711 \cdot 10^{-5} \tau} - 0.071 \cdot V - 40.0401$	0.990762	107.746218

This behavior of a mathematical models obtained by SDDE frequently are found in various publications. As a rule, accuracy of the real process final equation increases with the number of levels of varying factors, i.e., with increasing number of experiments.

Without increasing the number of experiments is necessary to use other methods of statistical data processing.

It can be noted that the data grouped by level of factors to output partial dependencies (Tables 3–6) as the same structure can be used in the analysis of variance. The unique problem the analysis of variance is found how a change in the studied factors is influence on the final result. Table 9 shows the results of one-way ANOVA to investigate the dependence.

Table 9

Results of the data processing using method ANOWA

Dependence of degree of conversion from concentration N_2O_5						
Source of variation	SS	df	MS	F	P	F critical
Between groups	0.035555739	2	0.01777787	0.074128044	0.929389808	5.14325285
Within groups	1.438959024	6	0.239826504			
Total	1.474514764	8				
Dependence of degree of conversion from temperature						
Source of variation	SS	df	MS	F	P	F critical
Between groups	1.346675562	2	0.673337781	31.6024086	0.000651696	5.14325285
Within groups	0.127839202	6	0.021306534			
Total	1.474514764	8				
Dependence of degree of conversion from time						
Source of variation	SS	df	MS	F	P	F critical
Between groups	0.056989929	2	0.028494965	0.120611494	0.888473856	5.14325285
Within groups	1.417524834	6	0.236254139			
Total	1.474514764	8				
Dependence of degree of conversion from vacated position						
Source of variation	SS	df	MS	F	P	F critical
Between groups	0.035293533	2	0.017646766	0.07356798	0.92989796	5.14325285
Within groups	1.439221231	6	0.239870205			
Total	1.474514764	8				

The results of analysis of variance showed that on the concentration of vacant factor and results of numerical experiments clearly does not depend ($F < F_{crit}$, P close to one). There is no dependence of the nitrogen oxide decomposition degree on temperature, according ANOWA ($F > F_{crit}$, P value is very small).

ANOVA did not answer the question, does the processing time on the degree of its completion. The result of analysis of variance indicates the independence of the nitric oxide decomposition degree on the time of the process. Thus, the calculations carried out by two independent methods are not possible to detect the dependence of the existence of which we are obviously aware. Apparently, the problem is in the unfortunate choice of time interval. May be need simultaneous consideration of the temperature and the process duration.

Summarizing the above, we can conclude that the method ANOWA is a good addition to the method SDDE, and can be used by researchers to confirm or verification of the conclusions.

References

- 1 *Malyh A.E., Danilov V.I.* The historical development of the theory of Latin squares and some of their applications // Bull. of Perm State University. — 2010. — Vol. 4. — P. 95–104.
- 2 *Protod'iakonov M.M., Teder R.I.* The rational planning technique of the experiment. — Moscow: Nauka, 1970.
- 3 *Malyshev V.P.* Mathematical design of metallurgical and chemical experiments. — Alma-Ata: Nauka, 1977. — P. 37.
- 4 *Belyaev S.V., Malyshev V.P.* Development ways of stochastic determinate design of experiment // Complex processing of mineral resources of Kazakhstan. State. Problem. Solutions. — Almaty, 2008. — Vol. 9. Information technology in mineral complex. — Chapter 8. — P. 599–633.
- 5 *Fremantle M.* Chemistry in action. In 2 vol. Part 1 / Trans. from Engl. — Moscow: Mir, 1998. — 528 p.

В.Н.Фомин, А.В.Дик

Тәжірибелі болжам-детерминирленген жоспарлау шенберінде бірфакторлы дисперсиялық талдауды пайдалану

Макалада тәжірибелі болжам-детерминирленген жоспарлау (ТБДЖ) әдісімен алынған эмпирикалық тәуелділіктерді статистикалық маңыздылығын бағалауда бірфакторлы дисперсиялық талдау (ANOWA) қолдану мүмкіндігі зерттелді. Тәжірибелі болжам-детерминирленген жоспарлауға косымша ANOWA пайдалану кейбір алынған нағижендердің интерпретациялану сапалық көрсеткіштерін жоғарылатады.

В.Н.Фомин, А.В.Дик

**Использование однофакторного дисперсионного анализа
в рамках вероятностно-детерминированного планирования эксперимента**

В статье исследована возможность применения однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) для оценки статистической значимости эмпирических зависимостей, полученных с использованием вероятностно-детерминированного планирования эксперимента (ВДПЭ). Показано, что использование ANOVA в дополнение к ВДПЭ может устранить неоднозначность интерпретации некоторых результатов.

Г.Қ.Шамбилова, Р.Т.Маңғыстауова, Р.Насиров

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті
(E-mail: shambilova_gulba@mail.ru)

Бензол анион-радикалы және оның ЭПР-спектрін теориялық жолмен дәлелдеу

Макалада дара электронның алты эквивалент протонымен магниттік әсерлесу кезінде пайда болатын бензолдың мультиплеттік құрылымы қарастырылды. Теориялық спектрде пайда болатын сзықтар саны Паскаль үшбұрышынан шығады. Оңдағы сзықтар қарқындылығы Ньютон биномы бойынша $(1+x)^n$ жіктегендегі коэффициенттері Паскаль үшбұрышының элементтеріне сәйкес келетіндігінен шығады және эксперименттік спектрге толық сәйкес келеді.

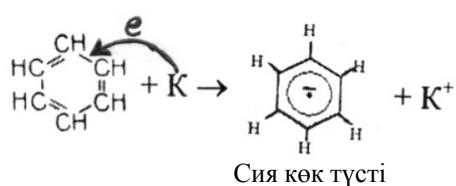
Кілт сөздер: анион-радикал, ЭПР-спектр, Ньютон биномы, Паскаль үшбұрышы, еріткіштер, протон, спектр, коэффициент.

Kipicne

Жұптаспаған электрон бір, екі немесе одан да көп эквивалент протондармен магниттік әсерлесу жайын қарастырайық. Бір ядро болған жайда электрондық параметрлердегі екі сзық қарқындылығы (интенсивтілігі) бірдей болады. Ал, бірнеше эквивалент ядролар болған жайда пайда болатын сзықтар интенсивтілігі әр түрлі. «Құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар органикалық еркін радикалдардың және анион-радикалдарының ЭПР-спектрлерін зерттеу» атты оку-ғылыми тәжірибелі «Химиялық зерттеудің физикалық әдістері» пәні бағдарламасында зертханалық практикум үшін енгізілген [1–3]. Бұл сабактын бағдарламасында электромагниттік толқындар шкаласының барлық бөлігі бойынша жұмыс жасайтын приборлармен қатар радиотолқындар бөлігіндегі жұмыс істейтін ЭПР құралының үлесі артып келеді. Осыған байланысты бұл жұмыста өте көп қолданылатын анион-радикалдың (бензолдың) алу жолы және теориялық ЭПР-спектрі ұсынылады.

Тәжірибелік бөлім

Алғашқы ароматикалық қосылыс бензол эфирлі еріткіштерде сілтілік металдармен реакцияға түссе, сия көк түсті анион-радикал түзіледі.



Бұндай жағдай нафталин, антрацен, екіфенилметан, үшфенилметанда және басқада конденсацияланбаған ароматтық қосылыстарда орын алады [4]. Олардың анион-радикалдарында (AP) дара электрон және теріс заряд болады.

Бензол анион-радикалдарында дара электрон 6 эквивалент сутек протонымен нәзік әрекеттесіп ЭПР-спектрде 7 сзықты береді [5].

ЭПР-спектріндегі сзық санының мынадай жай өрнекпен онай есептеуге болады:

$$N = 2nI + 1 = 2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 7 \text{ сзық},$$

мұндағы I — протонының спині, ол $\frac{1}{2}$ тең.

Бұдан дара электрон n эквивалент ядролармен нәзік әсерлескенде, олардың ЭПР сзықтарының салыстырмалы интенсивтілігі $(1+x)^n$ функциясын Ньютон биномы бойынша жіктегендегі

коэффициенттері Паскаль үшбұрышының элементтеріне сәйкес келетініне бензол АР спектрінде көзіміз жетеді:

									n
				1					0
			1	1	1				1
		1	1	2	1	1			2
	1	1	3	3	1	1			3
	1	4	6	4	1				4
1	5	10	10	5	1				5
1	6	15	20	15	6	1			6
7	21	35	35	21	7	1			7
8	28	56	70	56	28	8	1		8

мұндағы n — эквиваленті протондар және ол бүтін сандар түзеді.

Ньютон биномы бойынша жіктелуді қарастырайық: $n = 2$ болғанда протондар саны және ол бүтін сандарды қабылдайды.

$$(1+x)^2 = C_2^0 1^2 x^0 + C_2^1 1^1 x^1 + C_2^2 1^0 x^2 = \frac{2!}{0!(2-0)!} + \frac{2!}{1!(2-1)!} x + \frac{2!}{2!0!} x^2 = 1 + 2x + x^2,$$

мұндағы $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$, ал $n!$ дегеніміз n — натурал санының факториялы, біздің жағдайымызда

эквивалент протондар саны 2, мысалы $2! = 1 \cdot 2 = 2$ болады.

Енді $n = 3$ болғанда,

$$\begin{aligned} (1+x)^3 &= C_3^0 1^3 x^0 + C_3^1 1^2 x^1 + C_3^2 1^1 x^2 + C_3^3 1^0 x^3 = \\ &= \frac{3!}{0!(3-0)!} + \frac{3!}{1!(3-1)!} x + \frac{3!}{2!(3-2)!} x^2 + \frac{3!}{3!(0)!} x^3 = 1 + 3x + 3x^2 + x^3; \end{aligned}$$

$n = 4$ болғанда

$$\begin{aligned} (1+x)^4 &= C_4^0 1^4 x^0 + C_4^1 1^3 x^1 + C_4^2 1^2 x^2 + C_4^3 1^1 x^3 + C_4^4 1^0 x^4 = \\ &= \frac{4!}{0!(4-0)!} + \frac{4!}{1!(4-1)!} x + \frac{4!}{2!(4-2)!} x^2 + \frac{4!}{3!(4-3)!} x^3 + \frac{4!}{4!(0)!} x^4 = \\ &= 1 + 4x + 6x^2 + 4x^3 + x^4; \end{aligned}$$

$n = 5$ болғанда

$$\begin{aligned} (1+x)^5 &= C_5^0 1^5 x^0 + C_5^1 1^4 x^1 + C_5^2 1^3 x^2 + C_5^3 1^2 x^3 + C_5^4 1^1 x^4 + C_5^5 1^0 x^5 = \\ &= \frac{5!}{0!(5-0)!} x^0 + \frac{5!}{1!(5-1)!} x + \frac{5!}{2!(5-2)!} x^2 + \frac{5!}{3!(5-3)!} x^3 + \frac{5!}{4!(5-4)!} x^4 + \\ &\quad + \frac{5!}{5!(5-5)!} x^5 = 1 + 5x + 10x^2 + 10x^3 + 5x^4 + x^5; \end{aligned}$$

$n = 6$ болғанда

$$\begin{aligned} (1+x)^6 &= C_6^0 1^6 x^0 + C_6^1 1^5 x^1 + C_6^2 1^4 x^2 + C_6^3 1^3 x^3 + C_6^4 1^2 x^4 + C_6^5 1^1 x^5 + C_6^6 1^0 x^6 = \\ &= \frac{6!}{0!(6-0)!} x^0 + \frac{6!}{1!(6-1)!} x + \frac{6!}{2!(6-2)!} x^2 + \frac{6!}{3!(6-3)!} x^3 + \frac{6!}{4!(6-4)!} x^4 + \frac{6!}{5!(6-5)!} x^5 + \\ &\quad + \frac{6!}{6!(6-6)!} x^6 = 1 + 6x + 15x^2 + 20x^3 + 15x^4 + 6x^5 + x^6. \end{aligned}$$

Міне, осылайша $n = 7, 8$ және $n = 9$ болғандағы $(1+x)^n$ функциясының қалғандарының да коэффициенттерін есептеуге болады.

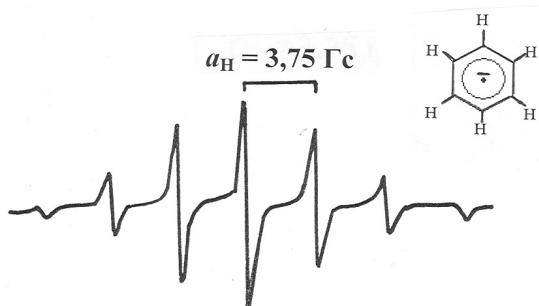
$n = 9$ болғанда

$$(1+x)^9 = C_9^0 1^9 x^0 + C_9^1 1^8 x^1 + C_9^2 1^7 x^2 + C_9^3 1^6 x^3 + C_9^4 1^5 x^4 + C_9^5 1^4 x^5 + C_9^6 1^3 x^6 + C_9^7 1^2 x^7 +$$

$$\begin{aligned}
 & +C_9^6 1^3 x^6 + C_9^7 1^2 x^7 + C_9^8 1^1 x^8 + C_9^9 1^0 x^9 = \\
 & = \frac{9!}{0!(9-0)!} x^0 + \frac{9!}{1!(9-1)!} x^1 + \frac{9!}{2!(9-2)!} x^2 + \frac{9!}{3!(9-3)!} x^3 + \frac{9!}{4!(9-4)!} x^4 + \frac{9!}{5!(9-5)!} x^5 + \\
 & = \frac{9!}{6!(9-6)!} x^6 + \frac{9!}{7!(9-7)!} x^7 + \frac{9!}{8!(9-8)!} x^8 + \frac{9!}{9!(9-9)!} x^9 = \\
 & = 1 + 9x + 36x^2 + 84x^3 + 126x^4 + 126x^5 + 84x^6 + 36x^7 + 9x^8 + x^9.
 \end{aligned}$$

Нәтижелерді талдау

Бензол АР дара электронның 6 эквивалент протонмен нәзік әсерлесу нәтижесінде сыйықтарының қарқындылықтарының салыстырмалы қатынасы 1:6:15:20:15:6:1 болатыны Паскаль үшбұрышынан шығады. Ал, дара электронның 6 эквивалент протонмен нәзік әсерлесуі кезіндегі осындай сыйықтарға ыдырауын салып, теориялық спектрді алуға болады [6]. Бұл алғынған факті тәжірибелік ЭПР-спектрімен дәлелденеді (сур. қара). 6 эквивалент протоны бар ($I = \frac{1}{2}$) бензол анион-радикалында дара электронның деңгейі 6 деңгейге ажырайды. Бұл есептелген теориялық спектр қарқындылықтары 1:6:15:20:15:6:1 тәжірибелік спектрге толық сәйкес келеді. Тәжірибелік спектрде сыйықтар арасындағы қашықтық нәзік әсерлесу коэффициенті деп аталады, ол $a_H = 3,75$ ә тен. Мұнда дара электрон өтуі тек протон спиндері таңбалары ЭПР кезінде өзгермей қалғандаған орындалады.



Сурет. Бензол анион-радикалының ЭПР-спектрі

Қорытынды

Осы жайға ұқсас құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар еркін радикалдардың (метил, этил т.б.), басқа да ароматикалық анион-радикалдардың (нафталин, антрацен, циклооктатетраен т.б.) ЭПР-спектрлерін Паскаль үшбұрышы бойынша дәлелдеуге болады [7]. Сонымен қатар бұл әдіс бойынша екіфенилметан, үшфенилметан анион-радикалдарындағы дара электронның екібензол сақинасында делокалдану, ЭПР-спектрінің пайда болуын түсіндіруге болады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Күспанова Б.К., Қалауова А., Насиров Р. Электрондық параметрлердің резонанс құбылысы және оның қолданылуы // Изденис. — 2001. — № 6. — 46–49-б.
- 2 Матвеева Э.Ф., Насиров Р. Природные комплексы: состав, структура, использование // Химия в школе. — 2013. — № 9. — С. 6–9.
- 3 Насиров Р., Күспанова Б.К. Жұптаспаған электронның екі түрлі протондар тобымен әсерлесу кезінде ЭПР-спектрде пайда болатын аса жілішке құрылым: Оқу-ғыл. тәжірибе // КР ҮФА хабаршысы. — 2012. — № 1. — 34–40-б.
- 4 Насиров Р. Изучение реакционной способности ионных пар анион-радикалов: Автореф. дис. ... канд. наук. — М.: ИНЭОС АН СССР, 1974. — С. 4.
- 5 Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. — М.: Мир, 1967. — С. 257.
- 6 Верти Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. — М.: Мир, 1975. — С. 60.
- 7 Насиров Р. Құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар органикалық еркін радикалдардың және анион-радикалдардың ЭПР-спектрін зерттеу // КР ҮФА хабарлары. Химия және технология сер. — 2012. — № 1. — 70-б.

Г.К.Шамбилова, Р.Т.Манғыстауова, Р.Насиров

Анион-радикал бензола и теоретическое обоснование его ЭПР-спектра

В статье рассмотрена мультиплетная структура, возникающая при взаимодействии неспаренного электрона с шестью эквивалентными протонами. Теоретические спектры были получены с помощью треугольника Паскаля, биномиальные коэффициенты которого совпадают с коэффициентами разложения функции $(1+x)^n$ с помощью бинома Ньютона. Интенсивность этих спектров полностью соответствует интенсивностям экспериментальных спектральных линий.

G.K.Shambilova, R.T.Mangystauova, R.Nasirov

Anion-radical of benzene and theoretical justification of its EPR-spectrum

In this work the multiplet structure arising at interaction of not coupled electron with six equivalent protons is considered. Theoretical ranges were received by means of Pascal's triangle which binomial coefficients coincide with function decomposition coefficients $(1+x)^n$ by means of Newton binomial. Intensity of these ranges completely correspond to intensivnost of experimental spectral lines.

References

- 1 Kuspanova B.K., Kalauova A., Nasirov R. *Izdenis*, 2001, 6, p. 46–49.
- 2 Matveeva E.F., Nasirov R. *Chemistry at school*, 2013, 9, p. 6–9.
- 3 Nasirov R., Kuspanova B.K. *RK NAN Bull.*, 2012, 1, p. 34–40.
- 4 Nasirov R. *Studying of reactionary ability of ionic couples anion-radicals*: Diss. abstract, Moscow: INEOS AS USSR, 1974, p. 4.
- 5 Khigasi K., Baba Kh., Rembaum A. *Quantum organic chemistry*, Moscow: Mir, 1967, p. 257.
- 6 Vertz J., Bolton J. *Theory and practical applications of the EPR method*, Moscow: Mir, 1975, p. 60.
- 7 Nasirov R. *News NAS RK, Series Chemistry and technology*, 2012, 1, p. 70.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

UDC 541.1:546.244

A.T.Dyusekeeva¹, A.Zh.Bekturganova¹, K.T.Rustembekov¹,
B.K.Kasenov², N.A.Makhatova¹, M.Stoev³

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Zh.A.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda;*

³*South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria*

(E-mail: dyusekeeva_at@mail.ru)

Thermochemistry of double magnesium tellurite

The isobaric heat capacity of double magnesium tellurite is studied in the range of 298.15–673 K and used as a basis for deriving dependences $C_p^o \sim f(T)$ and determining their thermodynamic functions. Dependences $C_p^o \sim f(T)$ are found to have abnormally sharp λ -like peaks, due probably to second-order phase transitions.

Key words: calorimetry, heat capacity, magnesium tellurite, second-order phase transitions, thermodynamic functions.

Thermochemical and thermodynamic properties of the compounds present certain interest for the technological process simulation, as well as for the directed synthesis of materials with targeted properties [1]. Within this framework, the study of a system, consisting of metallic and tellurium oxides, is important to the inorganic materials science, and new tellurites, forming inside them, may have both original and unique properties.

The aim of this work was to study the heat capacities and thermodynamic properties of magnesium-cerium tellurite in the temperature range of 298.15–673 K.

Magnesium tellurite was synthesized by ceramic technology from cerium (IV) oxide, tellurium (IV) oxide, and magnesium carbonate of chemically pure grade in the stoichiometric proportion. The synthesis of this compound was described in [2]. The formation of the equilibrium composition of a compound was monitored by X-ray diffraction. The X-ray powder diffraction pattern of each compound was indexed by means of homology in [3]. The correctness of indexing was confirmed by the good reproducibility of experimental $10^4/d^2$ values and the agreement between the X-ray and pycnometric densities.

The heat capacities of tellurite were studied via dynamic calorimetry on a commercial IT-S-400 calorimeter in the temperature range of 298.15–673 K. The mean-square deviations ($\bar{\delta}$) were calculated for averaged specific heat capacities at each temperature. The random error components ($\overset{\circ}{\Delta}$) were calculated for the average molar heat capacities. The random error components in measuring heat capacities on the IT-S-400 calorimeter does not exceed $\pm 10\%$. Operation of the calorimeter was tested by measuring the heat capacity of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The resulting $C_p^o(298.15) = 76.0 \text{ J}/(\text{mol K})$ was in satisfactory agreement with the reference value (79.0 $\text{J}/(\text{mol K})$) [4].

We investigated the specific heat capacities of tellurite, and then we calculated its molar heat capacities based on the obtained experimental values (Table 1).

In studying the temperature dependences of the heat capacities of double magnesium tellurite at 373 and 498 K, we observed abnormally sharp λ -like peaks probably associated with second-order phase transitions (see Fig.). These transitions could be due to the redistribution of cations and changes in the magnetic moment of synthesized tellurite.

Table 1

Experimental specific and molar heat capacities of the $\text{MgCe}(\text{TeO}_3)_3$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{J}/(\text{g K})$	$C_p \pm \Delta, {}^\circ\text{J}/(\text{mol K})$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{J}/(\text{g K})$	$C_p \pm \Delta, {}^\circ\text{J}/(\text{mol K})$
298.15	0.2440±0.0036	169±4	498	0.4797±0.0036	332±8
323	0.4347±0.0030	301±8	523	0.4549±0.0033	314±8
348	0.5094±0.0036	352±9	548	0.4409±0.0021	305±8
373	0.5532±0.0038	382±10	573	0.4172±0.0022	288±7
398	0.5231±0.0039	362±9	598	0.4037±0.0033	279±7
423	0.4344±0.0039	300±8	623	0.3179±0.0047	220±6
448	0.4456±0.0032	308±8	648	0.2173±0.0035	150±4
473	0.4635±0.0025	320±8	673	0.2206±0.0036	153±4

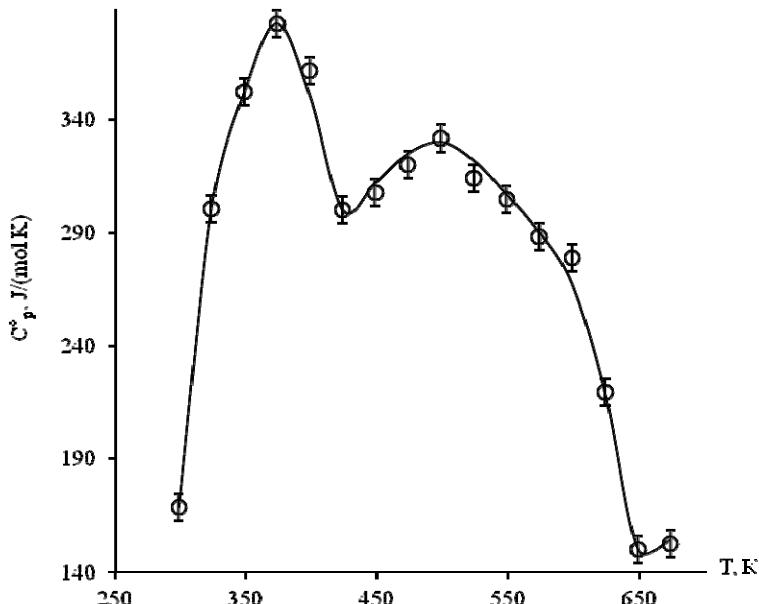


Figure. The temperature dependence of specific heat capacity of the magnesium-cerium tellurite

Based on the experimental data (Table 1) and considering the temperatures of second-order transitions, we derived the following temperature dependence for the compound's heat capacities:

$$C_p^o, \text{J}/(\text{mol K}) = a + bT + cT^{-2}, \quad (1)$$

the coefficients of which are given in Table 2. The error in the coefficients of dependences $C_p^o \sim f(T)$ was determined using the average random errors for the considered temperature ranges. Since the technical characteristics of the calorimeter do not allow direct calculation of the standard entropy $S^\circ(298.15)$ of tellurites from the experimental data on $C_p^o(T)$, it was estimated by means of ion increments.

Table 2

Coefficients of Eq. (1) in the range of 298.15–673 K

T, K	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$
298–373	4545.0 ± 114.4	-7490.9 ± 188.5	-1904.0 ± 47.9
373–423	994.8 ± 25.0	-1641.8 ± 41.3	—
423–648	3112.3 ± 78.3	-3770.9 ± 94.9	-2177.3 ± 54.8
648–673	90.3 ± 2.3	92.4 ± 2.3	—

Using known relationships, the experimental data on $C_p^o \sim f(T)$, and the estimated values of $S^\circ(298.15)$, we calculated the temperature dependences of functions $C_p^o(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, and $\Phi^{xx}(T)$. Our results are presented in Table 3.

Table 3

Thermodynamic functions of the $\text{MgCe}(\text{TeO}_3)_3$ in the temperature range of 298.15–673 K

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta, \text{J}/(\text{mol K})$	$S^0(T) \pm \Delta, \text{J}/(\text{mol K})$	$H^0(T) - H^0(298.15) \pm \Delta, \text{J}/(\text{mol})$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta, \text{J}/(\text{mol K})$
298.15	169 ± 4	293 ± 9	—	293 ± 20
300	182 ± 5	294 ± 20	351 ± 8	293 ± 20
325	308 ± 8	314 ± 22	6633 ± 167	294 ± 20
350	369 ± 9	340 ± 23	15207 ± 383	296 ± 20
375	382 ± 10	366 ± 25	24680 ± 621	300 ± 21
400	338 ± 9	389 ± 27	33644 ± 847	305 ± 21
425	297 ± 7	408 ± 28	41582 ± 1046	310 ± 21
450	340 ± 9	427 ± 30	49683 ± 1250	316 ± 22
475	356 ± 9	446 ± 31	58422 ± 1470	323 ± 22
500	356 ± 9	464 ± 32	67351 ± 1695	329 ± 23
525	343 ± 9	481 ± 33	76106 ± 1915	336 ± 23
550	318 ± 8	496 ± 34	84390 ± 2124	343 ± 24
575	285 ± 7	510 ± 35	91956 ± 2314	350 ± 24
600	245 ± 6	521 ± 36	98600 ± 2481	357 ± 25
625	198 ± 5	530 ± 37	104149 ± 2621	364 ± 25
650	146 ± 4	537 ± 37	108458 ± 2729	370 ± 26
675	153 ± 4	543 ± 38	112246 ± 2824	376 ± 26

The average random error components were estimated for all heat capacities and enthalpies over the range of temperatures. The error in calculating entropy ($\pm 3\%$) was incorporated into the estimated error for entropy and the reduced thermodynamic potential. The standard entropies were estimated using Kumok's ion entropy increments [5].

The isobaric heat capacities of new double magnesium-cerium tellurite were determined by dynamic calorimetry in the temperature range of 298.15–673 K for the first time. Equations describing their temperature dependences were derived. Dependences $C_p^0 f(T)$ for magnesium–cerium tellurite were found to have sharp abnormal peaks, i.e., λ -like effects attributable to a second-order phase transition. Thermodynamic functions $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298.15)$, and $\Phi^{xx}(T)$ were calculated. The existence of a second-order phase transition indicates that this compound could have unique electrophysical properties.

It should be noted that the abnormal effects of second-order phase transitions were observed earlier for the double selenates and tellurites of s - d -elements [6–8]. Classes of these compounds in the range of second-order phase transitions exhibit semiconducting and segnetoelectrical properties.

The results from our studies could be of interest for inorganic material science, the targeted synthesis of chalcogenites with specified properties, and the physicochemical modeling of chemical and metallurgical processes with the participation of tellurium compounds. They could also serve as initial data for basic reference works and information databases on the thermodynamic constants of inorganic compounds.

References

- Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
- Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Теллуриты некоторых s - f -элементов: синтез, рентгенографические и электрофизические свойства // Журнал общей химии РАН. — 2012. — Т. 82, № 8. — С. 1272–1276.
- Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. — Washington: United States Government Printing Office, 1978. — 456 p.
- Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — 108 с.
- Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Калориметрия и электрофизические свойства селената натрия-кадмия // Изв. Томского политехн. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — Т. 315, № 3. — С. 20–22.
- Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Cadmium Tellurites in the Range of 298.15–673 K // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2013. — Vol. 87, No. 5. — P. 714–718.
- Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Fomin V.N., Makhatova N.A. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Cerium Tellurites in the Range of 298.15–673 K // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 89, No. 2. — P. 175–179.

А.Т.Дүйсекеева, А.Ж.Бектурганова, К.Т.Рустембеков,
Б.Қ.Қасенов, Н.А.Махатова, М.Стоев

Магний қос теллуритінің термохимиясы

298,15–673 К температура аралығында динамикалық калориметрия әдісі арқылы магний қос теллуритінің изобаралық жылу сыйымдылығы зерттелді. Оның $C_p^{\circ} \sim f(T)$ температуралық тәуелділігін сипаттайтын теңдеулері келтірілді және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II-текті фазалық ауысуға жатуы мүмкін λ -тәрізді эффектілер байқалды.

А.Т.Дюсекеева, А.Ж.Бектурганова, К.Т.Рустембеков,
Б.К.Касенов, Н.А.Махатова, М.Стоев

Термохимия двойного теллурита магния

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследована изобарная теплоемкость двойного теллурита магния, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^{\circ} \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На зависимостях $C_p^0 \sim f(T)$ наблюдаются резкие аномальные λ -образные эффекты, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II рода.

References

- 1 Reznitskii L.A. *Calorimetry of Solids*, Moscow: Moscow State Univ. Publ., 1981, p. 183.
- 2 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, 82, 8, p. 1272–1276.
- 3 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-Ray Phase Analysis*, Moscow: Moscow State Univ. Publ., 1976, p. 256.
- 4 Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures*, Washington: United States Government Printing Office, 1978, p. 456.
- 5 Kumok V.N. *Direct and Inverse Problems of Chemical Thermodynamics*, Novosibirsk: Nauka, 1987, p. 108.
- 6 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. *Izv. Tomsk. Politech. Univ.*, 2009, 315, 3, p. 20–22.
- 7 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, 87, 5, p. 714–718.
- 8 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Fomin V.N., Makhatova N.A. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, 89, 2, p. 175–179.

Г.Н.Жылышбаева¹, Р.Н.Нұрділлаева¹, А.Б.Баевшов², А.Н.Жылышбаева³

¹Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрк университеті, Түркістан;

²Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы;

³Аймақтық әлеуметтік-инновациялық университеті, Шымкент

(E-mail: gulkhan.zhylysbayeva@iktu.kz)

Өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы қорғасынның бейорганикалық қосылыстарын синтездеу

Макалада жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен қорғасын электродын поляризациялау арқылы оның бейорганикалық қосылыстарын синтездеу тәсілі көлтірлген. Қорғасынның электрохимиялық еруіне ток тығыздығы, электролиздің ұзақтығы, ерітінді концентрациясы, электролит температурасы және айнымалы ток жиілігінің әсері зерттелді. Қорғасын электродының еруінің онтайлы параметрлері анықталып, қорғасын нитраты алынды.

Кітт сөздер: айнымалы ток, ток жиілігі, электролиз, электрод, поляризация, қорғасын (II) ионы, ток бойынша шығым, ток тығыздығы.

Kipicne

Бейорганикалық қосылыстар алудың болашағы бар бағыттардың бірі — электрохимиялық синтез әдістері. Сондықтан да көптеген елдердің химиялық өндірістерінде күрделі бейорганикалық қосылыстарды алуда электрохимиялық синтез маңызды орын алады [1, 2].

Электролиз процестері тиімді жүру үшін стационарлы тұрақты токты колдану әрдайым қолайлыш бола бермейді. Қазіргі кездегі ғылыми-зерттеу жұмыстарында электрохимиялық процестерді одан әрі дамыту бағытында стационарлы емес ток көзін пайдалануға көп көніл болінуде.

Айнымалы токтың әсерлері туралы зерттеу жұмыстары электрохимиялық процестердің кинетикасына байланысты заңдылықтарды толық ашып береді деп айтуда әлі ертерек. Дегенмен, эксперименттік бақылаулар нәтижесінде, бірқатар құбылыстардың электрохимиялық табигатына көз жіберіп, олардың сырын ұғуға мүмкіншілік туды. Азот қышқылы ерітінділерінде электродтарды тұрақты токпен анодты поляризациялау кезінде ерімейтін анод ретінде қолданылып жүрген қорғасын, жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток қатысында бірден ерімтал күйге ұшырайтыны соңғы кездегі ғылыми жұмыстардан белгілі [3, 4].

Стационарлы емес ток тұрларін тиімді пайдалану көп жағдайларда электродтың пассивтелуін жойып, анодтың еруін белсендіреді. Асимметриялы ток әсері арқылы ерітіндінің электрод маңындағы қабатының құрамын өзгертіп, пассивтеліну жылдамдығын реттеуге болады.

Айнымалы ток қатысында жүретін электродтың процестерді зерттеу мәселесі белгілі бір стационарлы емес жағдайларда кейбір электрохимиялық реакцияларды жоғары жылдамдықпен қамтамасыз ету арқылы қажетті өнімдерді алуға болатындығына көз жеткізді. Мысалы, металдардың электрохимиялық қасиеттерін айнымалы ток қатысында зерттеу — мұлдем жаңа бағыттың бірі. Соңғы жылдары Қ.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрк университетінің қызметкерлері өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау арқылы бірқатар металдардың электрохимиялық қасиетін зерттеуге бағытталған жұмыстар жүргізуде [5, 6].

Қорғасын электродын анодты поляризациялау арқылы еріту, оны тек электрографиациялау кезінде ғана емес, бұл металдың тұздарын алу кезінде де ерекше орын алады. Сол себептен қорғасын электродының электрохимиялық поляризация кезіндегі ионизация, жан-жақты еру процестерін зерттеудің практикалық және теориялық маңызы ете зор. Қорғасын электродының еру процесін жиілігі 50 Гц өндірістік синусоидалы айнымалы токпен поляризациялағандағы қасиеттерін қарастыру, практикалық жағынан да теориялық жағынан да қызықты мәселе болып табылады.

Эксперименттік бөлім

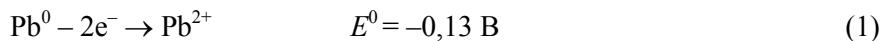
Қорғасыннан жасалған электродтарды айнымалы токпен поляризациялағанда, ол аз мөлшерде ериді. Электродтың бірі графиттен (сым тәрізді) жасалған, ал екіншісі қорғасын пластинкасы болған жағдайда қорғасынның жақсы еритіндігі байқалды.

Қорғасын электродының электрохимиялық қасиеттерін зерттеу жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен, электрод көңістіктері бөлінбеген шыны электролиздерде жүргізілді. Айнымалы токпен қорғасынның қосылыстарын электрохимиялық тәсілмен алу кезінде қорғасын электродының еру механизмін зерттеу мақсатында біз әр түрлі параметрлер электродтардағы ток тығыздығы, ерітінді концентрациясы әсерлерін қарастырық. Бұл параметрлерді зерттеу үшін көлемі 100 мл шыны стаканды алып, оған беттік ауданы 4 см қорғасын және сым тәрізді графит электродтарын алдық. Әрбір қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымы, айнымалы токтың анодты жартылай периодтары бойынша есептелінді.

Зерттеу жұмыстары көлемі 100 мл шыны электролизерде жүргізілді, қорғасын электродтары айнымалы токпен поляризацияланды. Негізгі тәжірибелерде электролит ретінде азот қышқылының әр түрлі концентрациялары пайдаланылды. Электродтар тәжірибе алдында майда ұнтақты түрлі қағазбен тазаланып, айдалған сүмен және этил спиртімен шайылып, кептіріліп, аналитикалық таразыда салмағы өлшеніп отырды.

Нәтижелерді сараптай

Алдын ала жасалған тәжірибелер көрсеткендей, қорғасын электродын азот қышқылының сулы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде, анод жартылай периодында қорғасын электродтарының қарқынды еріп, қорғасын (II) иондары түзілетіні байқалды (1-реакция). Катодты жартылай периодта сутегінің тотықсыздану реакциясы жүреді (2-реакция). Ерітіндідегі нитрат иондары қорғасын иондарымен әрекеттесіп, қорғасын нитраты ерітінді күйінде түзілді (3-реакция). Эксперимент соынан электролит еріндісін қызыдырып, буландыру арқылы қорғасын (II) нитраты алынды:



Қышқыл ерітіндідегі электролизден кейінгі реакция өнімдерінің талдауы, яғни ерітіндіге өткен қорғасын иондарының мөлшері комплексометриялық талдау әдісі, арқылы анықталды [7, 8].

Қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымына қорғасын электродындағы ток тығыздығының әсері (1-сур.) қарастырылды. Бұл кезде айнымалы ток тығыздығын 200–1000 А/м² аралығында жоғарылатқанда қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымы 81 %-дан 61 %-ға дейін төмендейтіні байқалды. Мұны нитрат иондарының тотықтырғыш қасиетіне орай, жоғары ток тығыздықтарында электрод бетінде түзілген оксидті қабаттың қалындауымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ жоғары ток тығыздықтарында қорғасын электродының пассивтелуімен де түсіндіріледі. Қорғасынның еруіне негізгі параметрлердің бірі ерітінді концентрациясының әсерін қарастыру нәтижесінде мынадай нәтижелер алынды. Тәжірибе кезінде қышқыл ортада қорғасын электродтарындағы ток тығыздықтарын 400 А/м² етіп ұстай отырып, азот қышқылының концентрациясын 0,5–2,5 М-ге дейін өзгертуенде, қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымы артты (2-сур.). Қорғасын электродын өндірістік жиіліктері айнымалы токпен поляризациялағанда ток бойынша шығымның 100 % артып кетуі, электрохимиялық еруімен қатар, қорғасынның химиялық еруімен түсіндіріледі (4-реакция):

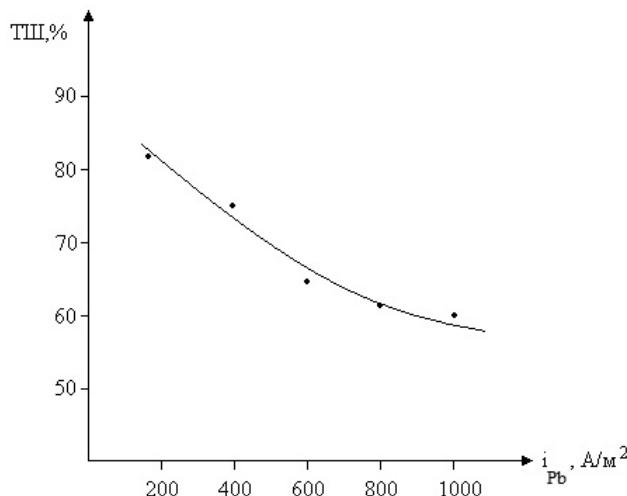


Электролиз ұзақтығының қорғасын электродтары еруінің ток бойынша шығымына әсері де қарастырылды (3-сур.). Электролиз ұзақтығын 0,25 сағ 1,5 сағ дейін арттырғанда қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымы 91 %-дан 33 %-ға төмендегенін байқадық. Ток бойынша шығымның төмендеуін электрод бетіндегі оксидтік қабаттың қалындарап, яғни қорғасынның бәсендешеуімен түсіндіруге болады [4].

Қорғасынның азот қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ток бойынша шығымына температуралың әсері 4-суретте көрсетілген. Зерттеу нәтижелері бойынша 400 А/м² айнымалы ток тығыздығында ерітінді температурасын 20 °C-тан 80 °C-ка дейін жоғарылатқанда қорғасынның электродтары еруінің ток бойынша шығымы 75 %-дан 102 %-ға дейін артты. Ерітінді температурасын жоғарылатқан сайын қышқыл молекулаларының белсенділігінің

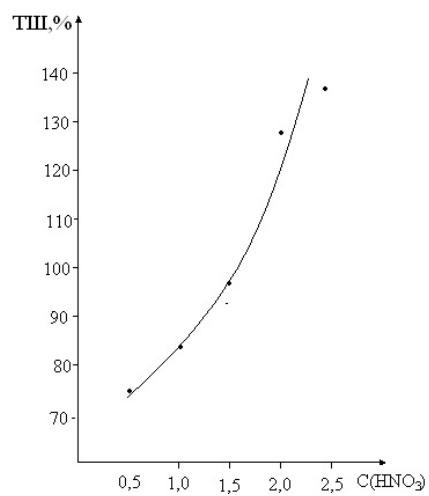
артуымен және осыған байланысты иондар қозғалғыштығының жоғарылауымен, олардың әрекеттесу жылдамдығының артатындығымен түсіндіруге болады.

Электродтарды айнымалы токпен поляризациялау кезінде ток жиілігіннің әсері үлкен. Ток жиілігі 50–2000 Гц аралығында өзгерктенде ток бойынша шығым 78 %-дан 7 %-ға дейін төмөндегіндегі анықталды. Себебі жоғары ток жиілігіндегі анодты жартылай периодта қорғасын (II) ион туріне өтіп, көлеміне диффузияланып үлгермейді, ол катодты жартылай периодта — диффузиялық қабаттағы металл иондары кері тотықсыздану реакциясына қатысады. Бұл құбылыш циклді түрде қайталанып отырады.



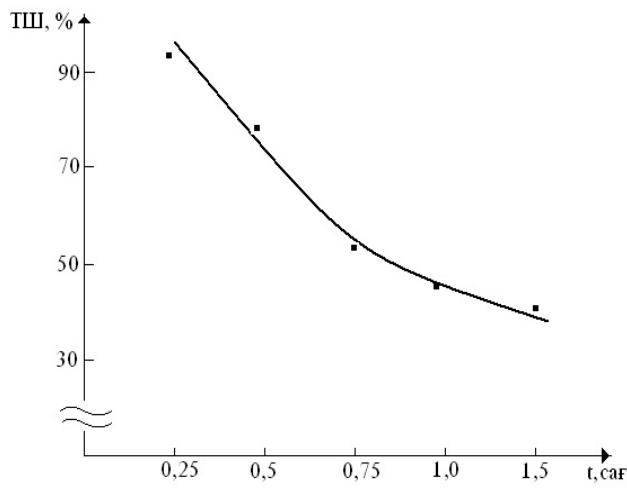
$C_{\text{HNO}_3} = 0,5 \text{ M}$; $\tau = 0,5 \text{ саf}$; $t = 20^\circ\text{C}$; $v = 50 \text{ Гц}$

1-сурет. Қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері



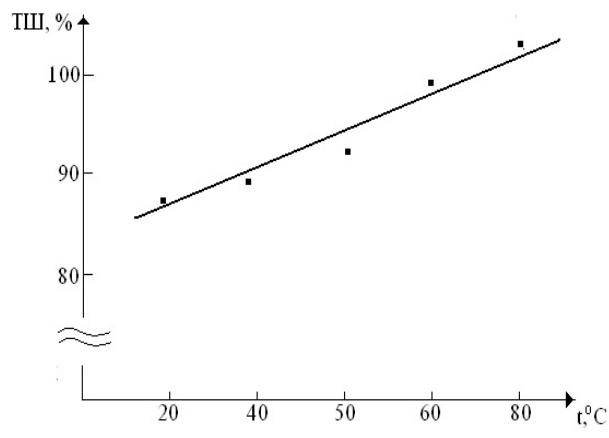
$i_{\text{Pb}} = 400 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ саf}$; $t = 20^\circ\text{C}$; $v = 50 \text{ Гц}$

2-сурет. Қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит концентрациясының әсері



$i_{\text{Pb}} = 400 \text{ A/m}^2$; $C_{\text{HNO}_3} = 0,5 \text{ M}$; $t = 20^\circ\text{C}$; $v = 50 \text{ Гц}$

3-сурет. Қорғасын электродының еруіне электролиз ұзақтығының әсері



$i_{\text{Pb}} = 400 \text{ A/m}^2$; $C_{\text{HNO}_3} = 0,5 \text{ M}$; $\tau = 0,5 \text{ саf}$; $v = 50 \text{ Гц}$

4-сурет. Қорғасын электродының еруінің ток бойынша шығымына температуралының әсері

Қорыта келгенде, алғаш рет өндірістік жиіліктең айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродының азот қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еру ерекшелігі жүйелі түрде зерттелді. Электролиздің онтайлы жағдайында ($i_{\text{Pb}} = 400 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,25 \text{ саf}$; $v = 50 \text{ Гц}$; $t = 20^\circ\text{C}$) есептелген қорғасын электродтарының еруінің ток бойынша шығымы 1,5 M азот қышқылы ерітіндісінде 98 %-ға жететін анықталды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. — М.: Выш. шк., 1980. — 420 с.
- 2 Кубасов В.Л. Электрохимическая технология неорганических веществ. — М.: Выш. шк., 1989. — 288 с.
- 3 Баев А.Б., Сарбаяева Г.Т., Баешова А.К., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение свинца в водных растворах при поляризации промышленным переменным током // Поиск. — 1996. — № 1. — С. 7–12.
- 4 Жылышбаева Г.Н., Баев А.Б. Электрохимическое поведение меди, свинца, цинка и никеля в водных растворах при поляризации переменным током // В мире научных открытий. — 2010. — № 4(10). — С. 104–106.
- 5 Нурдиллаева Р.Н., Баев А.Б., Жылышбаева Г.Н. Сілтілі ортадағы жездің электрохимиялық еру механизмінциклді потенциодинамикалық поляризациялық кисыктар түсіру әдісімен зерттеу // Хабаршы. — 2009. — № 1(57). — 49–54-б.
- 6 Нурдиллаева Р.Н., Баев А.Б., Жылышбаева Г.Н. Электрохимическое поведение латуни при поляризации переменным током // Теория и практика современных электрохимических производств. — 2014. — С. 30–32.
- 7 Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия / Пер. с англ. — М., 1990. — 557 с.
- 8 Титриметрический анализ. Комплексометрия: Лаб. практик. / Сиб. гос. индустр. ун-т / Сост.: Р.М.Белкина, О.Р.Глухова, В.Д.Иванова и др. — Новокузнецк: СибГИУ, 2010. — 10 с.

Г.Н.Жылышбаева, Р.Н.Нурдиллаева, А.Б.Баев, А.Н.Жылышбаева

**Синтез неорганических соединений свинца
при поляризации промышленным переменным током**

В статье приведены способы синтеза неорганических соединений свинца при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Изучены влияние плотности тока на свинцовом электроде, продолжительности электролиза, концентрации раствора, температуры электролита и частоты переменного тока на электрорастворение свинца. Установлены оптимальные параметры растворения свинцового электрода и получен нитрат свинца.

G.N.Zhylysbayeva, R.N.Nurdillaryeva, A.B.Bayeshov, A.N.Zhylysbayeva

**Synthesis of inorganic compounds of lead by polarization
of industrial alternating current**

The paper presents methods of the synthesis of inorganic lead compounds by polarization of industrial alternating current by frequency of 50 Hz. There were studied influences of current density on lead electrode, duration of electrolysis, concentration of solution and temperature of electrolyte, frequency of alternating current to the electrodissolution of lead. There were established optimal parameters of the dissolution of lead electrode and received nitrate of lead.

References

- 1 Zaretski S.A., Suchkov V.N., Zhivotinski P.B. *Electrochemical technology of inorganic substances and chemical power sources*, Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 420 p.
- 2 Kubasov V.L. *Electrochemical technology of inorganic substances*, Moscow: Vysshaya shkola, 1989, 288 p.
- 3 Baev A.B., Sarbayeva G.T., Baeshova A.K., Zhurinov M.Zh. *Search*, 1996, 1, p. 7–12.
- 4 Zhylysbayeva G.N., Baev A.B. *In the world of scientific discoveries*, 2010, 4(10), p. 104–106.
- 5 Nurdillaeva R.N., Baev A.B., Zhylysbayeva G.N. *Bull. of the method of shooting*, 2009, 1(57), p. 49–54.
- 6 Nurdillaeva R.N., Baev A.B., Zhylysbayeva G.N. *Theory and practice of modern electrochemical industry*, 2014, p. 30–32.
- 7 Pickering U.F. *Modern analytical chemistry*, transl. from English, Moscow, 1990, 557 p.
- 8 *Titrimetric analysis. Complexometry*, Sib. State Industry Univ.; Comp. by R.M.Belkina, O.R.Glukhova, V.D.Ivanova et al., Novokuznetsk: SibGIU, 2010, 10 p.

М.М.Матаев, М.Р.Әбдірайымова, Ж.И.Тұрсынова, Ж.Д.Батырбекова

Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы
(E-mail: batyrbekova86@mail.ru)

Ионданған сәулелерден қорғануға арналған жаңа материалдар

Мақалада жергілікті топырак негізінде жаңа композиттік материалдарды синтездеу қарастырылған. Топырактан түз қышқылды өңдеу арқылы кеуекті матрица алынды. Силикат кеуектеріне катты фазалы күйдіру әдісі арқылы бор, корғасын, висмут иондары енгізілді. Материалдың фазалық құрамы рентгенографиялық және электронографиялық әдістермен анықталды. Сапалық талдау нәтижесі синтезделген фаза құрамындағы құрам бөліктердің мөлшері көбейетіндігін көрсетеді. Бұл бастапқы алюмосиликаттың кеуекті құрылышына бор, корғасын және висмут иондарының енгенин дәлелдейді.

Кілт сөздер: электрондық микроскопия, түз қышқылы, катты фазалы өңдеу, силикаттар, рентгендік-фазалық анализ, бор оксиді, висмут оксиді, корғасын оксиді, радиохимия.

Қолданбалы радиохимияның қарқынды даму заманында техниканың және медицинаның әр түрлі салаларында радионуклиидтердің және электромагнитті сәулелердің жоғары деңгейде қолданылуы экологиялық қауіпсіздік мәселелеріне төтеп беретін, тұрақты құрамын ұзак сақтайтын жаңа химиялық қосылыстар іздестіру өзекті мәселе болып саналады [1, 2]. Осы бағытта соңғы жылдарды құрамы күрделі катионды минерал тәріздес керамикалық материалдар физика-химиялық зерттеудің нысанына айналды. Қөптеген минерал тәріздес силикаттар каркасты құрылышты және термиялық, химиялық, радиациялық тәзімділіктері жоғары. Осы мәселелерді шешуде радиацияға, иондану сәулелеріне, электромагниттік өрістердің әсерін тәмендетуге бағытталған жаңа бей органикалық полимерлік композициялық материалдарды синтездеуге, құрамын және құрылышын зерттеуге арналады.

Белгілі радиацияға тәзімді полимерлі материалдар және композиттердің кешенді технологиялық, физика-техникалық және өндірістік пайдалануда кемшіліктері бар екендігі белгілі [3, 4].

Жергілікті бей органикалық полимерлі материалдар алюмосиликаттар ($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), каолинит — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит — $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-5\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гидрослюдада (иллит) — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ негізінде арзан багалы жаңа түрдегі композитті материалдарды синтездеу және физика-химиялық зерттеу — біздің жұмысымыздың мақсаты.

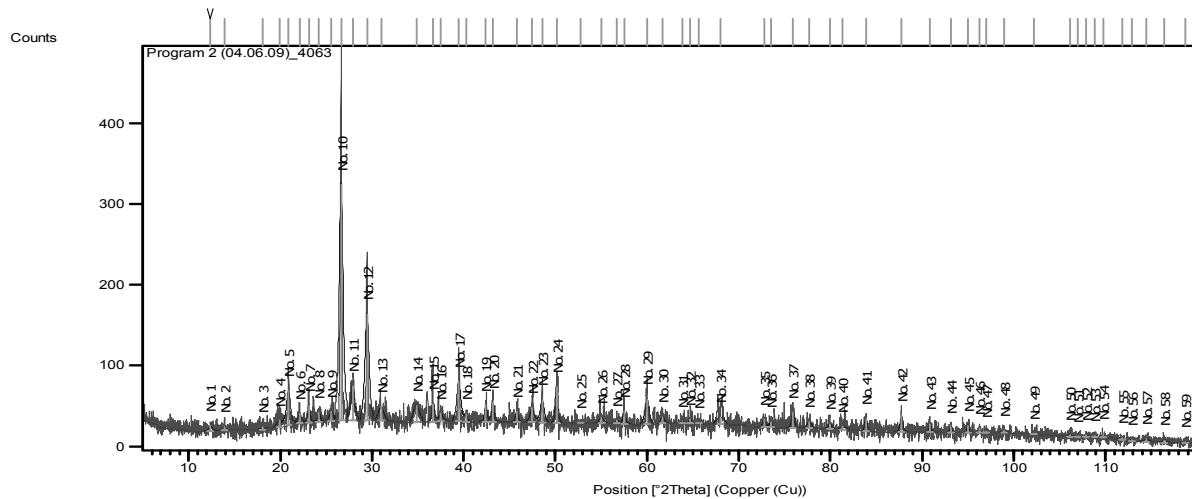
Құрылыштары берік және химиялық тұрақты силикаттардағы элементтерді радиацияға тәзімді висмут, бор, корғасын атомдарымен ауыстыру арқылы көп компонентті жаңа жүйе синтездеуге, 15 г жергілікті мекенниң сазы 38 % 10 мл HCl өндөліп, әбден араластырылып, 48 сағ кептірілді.

Кептіріп алғаннан кейін ұнтақтағыш ыдыста ұнтақта, ұнтақталған өнімге жалпы массасы 1 г болатын, құрамы H_3BO_3 , Bi_2O_3 , PbO (0,3:0,3:0,4) болып келетін қоспаны қосып, мүқият араластырылып, муфель пешінде 300 °C-те 15 сағ күйдірілп, пештін суу тәртібінде сұтылып, МБС-9 микроскобында беткі қабаты жылтырқоңыр түсті затқа айналғаны байқалды. Синтездің екінші кезеңінде 300 °C-де 5 сағ бойы қалдырылып, сосын 500 °C-те 15 сағ гомогендену процесі жүргізілді. Синтездеу соңында ашық қызыл түсті зат алынды. Алынған өнімді ұнтақтағыш ыдыста ұнтақта, рентгендік-фазалық талдау жүргізілді.

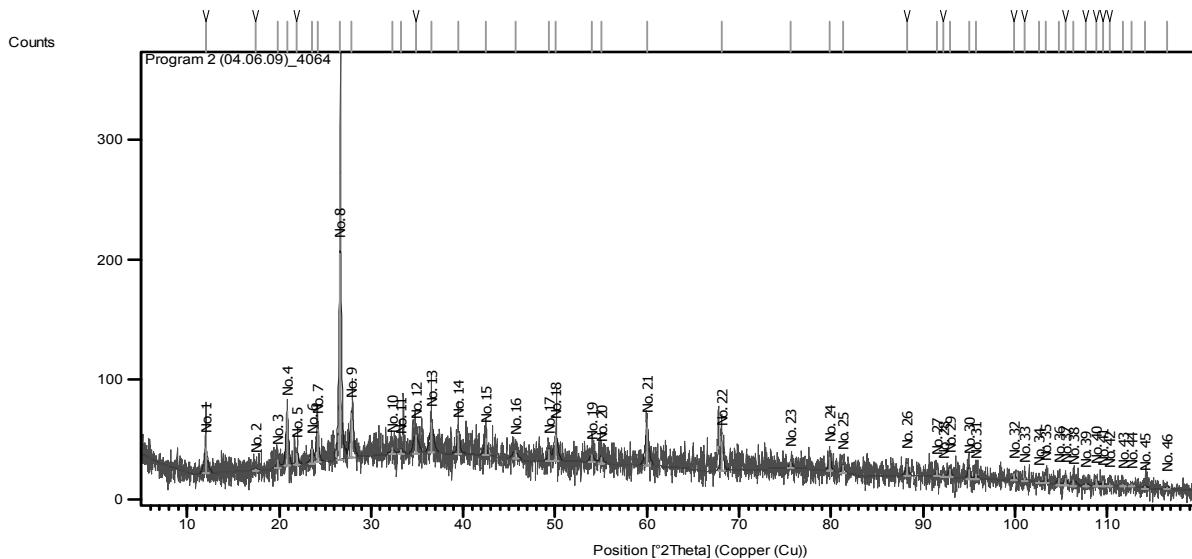
Рентгендік-фазалық анализ Rigaku компаниясының MiniFlex рентгендік дифрактометрінде графит монохроматорында сүзілген CuKα сәулесінде түсірілді. Сызықтардың қарқындылығы жүзпайыздық есепте ен қарқынды сызықтан есептелді. PDXL бағдарламасы арқылы сызықтықтардың арақашықтығы, ұнтақтық дифрактометрияның толық мәліметтері анықталды.

Әдебиеттегі белгілі мәліметтермен салыстырылып, фазалық талдау жасалды. Тәжірибе нәтижелері тәмендегі 1, 2-суреттерде көлтірілген.

Тәменде көрсетілгендей (1-кесте), жергілікті саз 52 % кремний (IV) оксидінің SiO_2 кварц модификациясынан, 23 % кальций карбонатынан CaCO_3 , 22 % альбит минералы ($\text{Na}_{0,98}\text{Ca}_{0,02} \cdot (\text{Al}_{1,02}\text{Si}_{2,98}\text{O}_8)$) алюмосиликатынан, 2 % темір (II) тетраоксомангнат (III) FeMn_2O_4 құрамдалғанын көруге болады.



1-сурет. Өндөлмеген топырактың рентгенограммасы



2-сурет. Өндөлген топырактың рентгенограммасы

1 - кесте

Өндөлмеген топырактың құрамдық талдау нәтижелері

№	Ref. коды	Қосылыстың атаяуы	Химиялық формуласы	Массалық үлесі, %
1	01-085-0794	Кремний (IV) оксиді	SiO_2	52
2	01-072-4582	Кальций карбонаты	CaCO_3	23
3	01-070-3752	Альбит	$(\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}) \cdot (\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98}\text{O}_8)$	22
4	01-075-0035	Темір (II) тетраоксомангтан (III)	FeMn_2O_4	2

Өндөлген топырактың рентгенографиялық зерттеу нәтижелері бойынша топырактың құрамдас бөлігіндегі айқын өзгешелікті байқауға болады. 2-кестеде көрсетілгендей, топырактың құрамы 50 % кремний (IV) оксидінің SiO_2 кварц модификациясынан, гексабор оксиді B_6O — 5 %, бор оксидтері $\text{B}_6\text{O}_{0.76}$ — 12 %, $\text{B}_6\text{O}_{0.839}$ — 2 %, висмут бораттары $\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$ — 2 %, $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ — 17 %, висмут қорғасын сульфидінен $\text{Bi}_{41.80}\text{Pb}_{9.30}\text{S}_{72}$ — 4 %, висмут қорғасын оксобромиді $\text{Bi}_3\text{PbO}_4\text{Br}_3$ — 1 %. Тәжірибе нәтижесінен кальций карбонатының жойылып, ерітіндіге өткенін, альбит минералы алумосиликатының ыдырағанын, темір манганит ерітінді бөлігінде қалып қойғанын дәлелдеді. Бұл біз көздеген

химиялық реакциялардың аяғына дейін жүріп, топырақтың құрамында да, құрылышында да өзгерісті байқаймыз [5, 6]. 3а, ә-суреттердегі микродифракция көріністері негізінен гексагоналды сингониядағы кристалдар тобын көрсетеді, бірақ өндөлген топырақта аздаған кристалдықтың төмендеуі, аморфтық форманың кездесуін байқаймыз. Бұл нәтиже бор атомдарының құрылышқа енуімен үштастыруға болады.

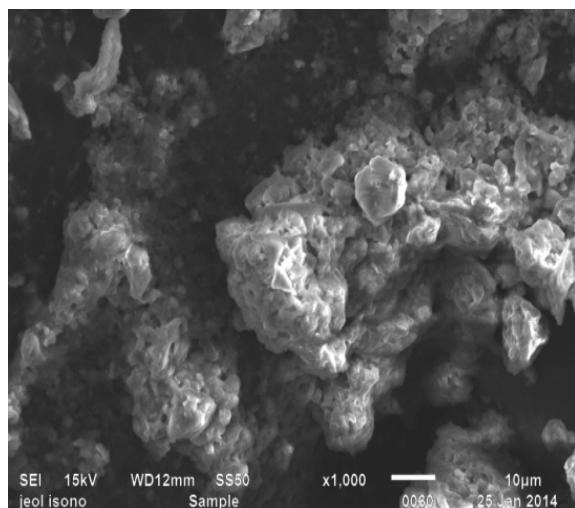
2 - к е с т е

Өндөлген топырақтың құрамдық ерекшеліктері

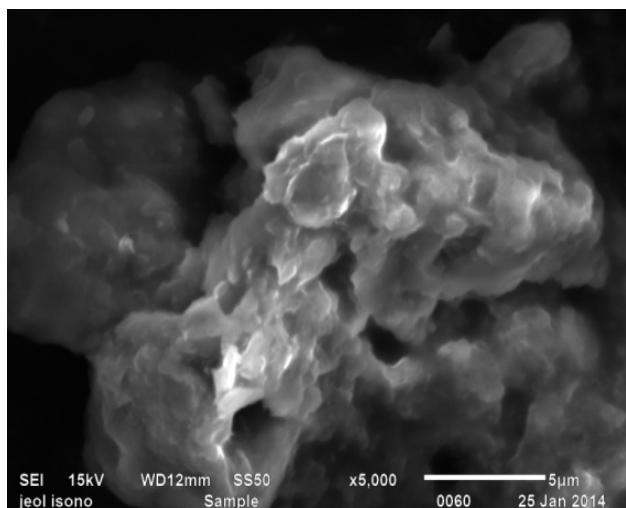
№	Ref. коды	Қосылыстың атаяуы	Химиялық формуласы	Массалық үлесі, %
1	01-085-0794	Кремний (IV) оксиді	SiO_2	50
2	01-087-1143	Гексабор оксиді	B_6O	5
3	01-081-2192	Бор оксиді	$\text{B}_6\text{O}_{0.76}$	12
4	01-087-2288	Бор оксиді	$\text{B}_6\text{O}_{0.839}$	9
5	00-042-0194	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{45}\text{BO}_{69}$	2
6	00-056-0203	α -Висмут бораттары	$\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$	17
7	03-065-6194	Висмут корғасын сульфиді	$\text{Bi}_{41.80}\text{Pb}_{9.30}\text{S}_{72}$	4
8	00-048-0322	Висмут корғасын оксобромиді	$\text{Bi}_3\text{PbO}_4\text{Br}_3$	1

Электрондық микродифракциялық көрінісін жарықтаушы Philips CM300 (жылдамдатушы қысым 300 кВ) электрондық микроскопында алдыны.

Үлкейту мөлшері: $\times 300000$ есеге дейін болды поликристалдар толығымен түзілуін пластинка формалы түзілімдер кубты сингониялы құрылымдардың пайда болуының дәлелдемесі.



a) тұз қышқылымен өндөлген



ә) қатты фазалы өндеуден кейін

3-сурет. Электрондық микродифракция көріністері

3а-суреттегі мәлімет бойынша, химиялық өндеу нәтижесінде кеуекті бейорганикалық полимерлі матрицаның түзілгендейтін дәлелденді. Кеуекті бейорганикалық полимерлі матрицаға қатты фазалы реакцияның нәтижесінде висмут, бор және қорғасын атомдарының орналасуы нәтижесінде қатпары көлемді шыны тәріздес кристалдар байқалады (3ә-сур.).

Қорыта келгенде, химиялық өндеу нәтижесінде борпылдақ бейорганикалық полимерлі матрицаның түзілгендейтін дәлелденді. Борпылдақ бейорганикалық полимерлі матрицаға қатты фазалы реакцияның нәтижесінде висмут, бор және қорғасын атомдарының орналасуы рентгенографиялық дәлелденді. Өндөлген топырақта аздаған кристалдықтың төмендеуі, аморфтық форманың кездесуі бор атомдарының құрылышқа енуіне байланысты. Электрондық микроскоп арқылы ұнтақтың дисперстілігін зерттеу барысында композитті материалдардың қабаттасқан пластинкалы материал болып табылатындығы көрсетілген.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.* — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- 2 *Егоров Ю.А., Mashkovich V.P., Панкратьев Ю.В., Цыпин С.Г. Радиационная безопасность и защита АЭС.* — М.: Атомиздат, 1977. — Вып. 3. — 232 с.
- 3 *Хархардин А.Н. Структурно-топологические основы разработки эффективных композиционных материалов и изделий:* Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Белгород, 1999. — 50 с.
- 4 *Тазабеков Т.Т., Калдыбаев С., Тазабекова Е.Т. Почвоведение.* — Алматы: Изд. КазНАУ, 2004. — 75 с.
- 5 *Защита населения от радиации // Закон № 219-І Республики Казахстан от 23.04.1998.*
- 6 *Алдабергенов М.К., Матаев М.М. Основы кристаллохимии.* — Караганда: Изд-во Караганда, 2002. — 84 с.

М.М.Матаев, М.Р.Абдрамова, Ж.И.Турсинова, Ж.Д.Батырбекова

Новые материалы для защиты от ионизированных лучей

В статье рассмотрен синтез новых композиционных материалов на основе местных почв. Солянокислой обработкой получена пористая матрица. Методом твердофазного отжига внедрены в поры силикатов ионы бора, свинца и висмута, разработаны условия твердофазной реакции. Рентгенографическим и электронографическим способами определены фазовый состав материала. Количественный анализ показывает увеличение количества компонентов в составе синтезированной фазы. Это доказывает встроенность ионов бора, свинца и висмута в структуру пористой матрицы исходного алюмосиликата.

M.M.Mataev, M.R.Abdraiymova, Zh.I.Tursinova, Zh.D.Batyrbekova

New materials for protection against the ionized beams

In article are considered synthesis of new composite materials on the basis of local soils. Muriatic processing received a porous matrix. The method of solid-phase annealing introduced during a time of silicates ions of pine forest, lead and bismuth. By a radiographic and elektronographic method are defined phase composition of material. The quantitative analysis shows increase in quantity of components as a part of the synthesized phase. It proves introduction of ions of pine forest, lead and bismuth in structure of a porous matrix of initial aluminosilicate.

References

- 1 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-ray phase analysis*, Moscow: MSU Publ., 1976, 256 p.
- 2 Egorov Yu.A., Mashkovich V.P., Pankratyev Yu.V., Tsypin S.G. *Radiation safety and protection of the NPP*, Moscow: Atomizdat, 1977, 3, 232 p.
- 3 Harkhardin A.N. *Structural and topological bases of development of effective composite materials and products*: Dis. abstract, Belgorod, 1999. 50 p.
- 4 Tazabekov T.T., Kaldybaev S., Tazabekova E.T. *Pochvovedeniye*, Almaty: KazNAU, 2004, 75 p.
- 5 *About radiation protection of the people*, the Law No. 219-І of the Republic of Kazakhstan, 23.04.1998.
- 6 Aldabergenov M.K., Matayev M.M. *Crystal chemistry bases*, Karaganda: KarSU Publ., 2002, 84 p.

Ye.S.Mustafin¹, H.B.Omarov¹, D.Havliček², R.Z.Kassenov¹, D.A.Kaykenov¹,
A.A.Muratbekova¹, D.K.Tuletaev¹, I.A.Kancher¹

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Charles University, Prague, Czech Republic
(E-mail: edigemus@mail.ru)*

Synthesis, X-ray and thermodynamic studies of compounds $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K)

The new compounds $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K) have been synthesized by solid phase method from oxides of lithium, sodium, potassium, iron and lanthanum. By means of XRD analysis it was determined that the compounds crystallize in a tetragonal crystal system. The compounds' heat capacities have been measured in the range of temperature 298.15 ... 673 K and have been found λ -shaped jumps on the dependence diagrams $C_P^0 \sim f(T)$ which caused, probably by phase transitions of the second type.

Key words: solid-phase synthesis, ferrites, crystal lattice parameters of the crystal lattice, the temperature dependence of the specific heat, the temperature dependence of the thermodynamic functions, phase transformations.

Systems consisting of oxides of REE, alkaline metals and iron (III) are important for the inorganic materials chemistry and their new ferrites may have simultaneously many original and unique properties. In order to obtain of new ferrites with such properties it is necessary to develop conditions of synthesis, conduct structural investigations and study their thermodynamic and electrical properties.

The obtaining of new compounds as ferrites of the above oxides and study their thermodynamic properties would make a significant contribution to the physical chemistry of oxide compounds of transition (3d-, 4f-), alkali and alkaline earth metals and in the materials science. The purpose of this work is the synthesis and study of X-ray diffraction, the thermodynamic structure of the novel compounds of next composition $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K).

The experimental part

For high-temperature solid-phase synthesis were used the following starting materials: ytterbium oxide of «high purity», iron (III), carbonates of alkali metals of «chemically pure». Stoichiometric amounts of initial substances, weighed to the fourth decimal place, calculated taking into account the final composition: $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K). Prepared samples were thoroughly mixed, crushed in an agate mortar, placed in a corundum crucible and held at a temperature 800 °C in the furnace «SNOL» within 10 hours. For obtain of stable equilibrium phases at low temperature has been carried out calcination at temperature 400 °C within 20 hours. During this process the mixture thoroughly was mixed. X-ray exposure of the sample was carried out on diffractometer DRON-2.0 (CuK α -radiation).

Powder diffractograms of novel compounds have been indicated by the homology method [1] and are given in the Table 1.

Table 1

Indexing of powder's roentgenograms $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} — Li, Na, K)

I/I_0 , %	D , Å	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
$\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
25	5.4397	337.9	112	324.8
11	5.1547	376.4	201	376.2
16	5.0807	387.4	201	376.2
30	4.8113	432.0	210	421.4
7	4.5562	481.7	202	493.4
12	4.4515	504.6	202	493.4
6	4.1264	587.3	212	577.7
19	3.8343	680.2	220	674.2
20	3.7930	695.1	203	688.7
68	3.6239	761.5	300	758.5

I/I_0 , %	D , Å	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
16	3.3922	869.0	311	881.9
30	3.2990	923.9	302	914.8
28	3.1149	1030.7	223	1025.9
34	3.0048	1107.5	320	1095.6
10	2.8811	1204.7	313	1194.4
20	2.7775	1296.3	224	1299.4
100	2.7286	1343.1	400	1348.5
50	2.6815	1390.7	401	1387.5
56	2.6171	1460.0	411	1471.8
40	2.5003	1599.6	412	1589.0
10	2.3915	1748.5	206	1743.6

I/I_0 , %	D , Å	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
32	2.2321	2007.2	107	1998.7
12	2.1502	2162.9	306	2165.0
8	2.1180	2229.2	511	2230.3
23	2.0792	2313.2	424	2310.7
6	2.0419	2398.5	415	2409.5
6	2.0187	2453.8	520	2444.1
24	1.9784	2554.9	513	2542.9
10	1.9224	2705.9	440	2696.9
21	1.8850	2814.3	514	2816.4
8	1.8462	2934.0	336	2923.5
18	1.8066	3063.9	601	3073.1
18	1.7584	3234.2	109	3248.9
8	1.7190	3384.1	620	3371.2
43	1.6901	3500.9	209	3501.8
16	1.6614	3622.9	542	3611.7
26	1.6319	3755.3	614	3743.5
18	1.5606	4106.0	517	4105.7
11	1.5490	4167.7	701	4168.8
18	1.5210	4322.6	2.1.10	4328.4
16	1.4623	4676.4	3.0.10	4665.5
5	1.4426	4805.2	1.0.11	4811.7
7	1.4316	4879.3	370	4888.2
3	1.4072	5050.0	732	5044.5
4	1.3672	5349.5	4.1.10	5339.7
7	1.3616	5393.9	800	5393.9
5	1.3562	5436.9	801	5432.9
18	1.3311	5644.1	812	5634.4
4	1.3047	5874.6	726	5873.3
5	1.2748	6153.4	830	6152.4
5	1.2507	6392.8	752	6392.9
8	1.1996	6949.1	911	6950.0
4	1.1191	7984.8	667	7982.5
$\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
6	5.0218	396.5	201	384.0
6	5.0061	399.0	201	384.0
10	4.1717	574.6	004	560.3
37	3.8011	692.1	220	698.0
26	3.4030	863.5	310	872.5
4	3.2673	936.7	302	925.4
6	3.0692	1061.6	115	1050.0
28	2.7662	1306.9	215	1311.8
26	2.7382	1333.7	304	1345.6
100	2.6815	1390.7	400	1396.0
49	2.5873	1493.8	410	1483.3
8	2.5265	1566.6	330	1570.5
10	2.4977	1602.9	331	1605.6
10	2.2523	1971.2	226	1958.7
11	2.2358	2000.5	325	2009.8
14	2.1486	2166.2	217	2152.2
12	2.1023	2262.6	510	2268.6
4	1.9887	2528.5	520	2530.3
15	1.9043	2757.6	416	2744.0
15	1.8942	2787.1	440	2792.1
10	1.8685	2864.4	327	2850.3
15	1.8463	2933.6	442	2932.2
3	1.7647	3211.1	417	3199.3
28	1.6986	3465.9	427	3461.0

I/I_0 , %	D , Å	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
5	1.6632	3615.0	541	3612.4
5	1.6357	3737.4	418	3724.6
5	1.6217	3802.4	623	3805.3
5	1.5843	3984.1	517	3984.5
9	1.5606	4106.0	615	4103.8
15	1.5302	4270.7	700	4275.4
26	1.5199	4328.8	1.0.11	4324.7
12	1.4341	4862.3	607	4857.1
5	1.3644	5371.8	3.2.11	5371.7
6	1.3382	5584.2	800	5584.2
3	1.3039	5881.8	654	5882.7
6	1.2507	6392.8	831	6404.5
5	1.2102	6827.9	664	6842.5
6	1.1951	7001.5	841	7015.2
6	1.1851	7120.2	842	7120.3
5	1.1815	7163.6	665	7157.7
3	1.1685	7323.9	755	7332.2
3	1.1651	7366.7	649	7373.8
$\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
5	5.0925	385.6	201	376.5
3	4.5935	473.9	211	463.4
29	3.8066	690.1	213	694.2
22	3.4030	863.5	310	869.1
4	3.2177	965.9	223	955.0
3	3.0615	1066.9	205	1068.9
4	2.9655	1137.1	106	1125.5
29	2.8202	1257.3	322	1245.3
24	2.8253	1252.7	304	1243.8
100	2.6908	1381.1	400	1390.6
38	2.6108	1467.1	410	1477.5
5	2.4977	1602.9	412	1592.9
1	2.4103	1721.3	226	1733.9
9	2.2630	1952.6	414	1939.1
10	2.2403	1992.5	423	1997.9
14	2.1511	2161.1	500	2172.9
10	2.1023	2262.6	510	2259.8
3	2.0470	2386.6	512	2375.2
3	1.9852	2537.4	228	2541.7
18	1.9004	2768.9	440	2781.3
19	1.8917	2794.4	407	2804.3
11	1.8573	2899.0	0.0.10	2885.0
17	1.8361	2966.4	530	2955.1
4	1.7636	3215.1	533	3214.7
2	1.7301	3340.7	612	3331.2
30	1.6986	3465.9	329	3466.7
5	1.6669	3598.9	541	3592.3
5	1.6499	3673.8	1.1.11	3664.7
5	1.6304	3761.8	3.1.10	3754.1
6	1.5847	3982.0	356	3993.7
8	1.5606	4106.0	518	4106.2
14	1.5339	4250.2	1.0.12	4241.3
17	1.5302	4270.7	3.0.11	4273.1
23	1.5217	4318.6	1.1.12	4328.2
3	1.4771	4583.3	2.1.12	4589.0
12	1.4347	4858.2	2.2.12	4849.7
3	1.4042	5071.6	731	5069.9
5	1.3688	5337.5	651	5330.6

$I/I_0, \%$	$D, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
9	1.3408	5562.5	800	5562.5
3	1.3305	5649.0	810	5649.4
4	1.3072	5852.0	5.3.10	5840.1

$I/I_0, \%$	$D, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
7	1.2514	6386.1	831	6373.6
6	1.2111	6817.7	834	6806.4
8	1.1970	6979.3	6.2.11	6967.4

Further, using the data presented in Table 1 were determined types of syngony, the unit cell parameters of studied ferrites, values are given in Table 2 below.

**Table 2
Crystallochemical characteristics of the compounds synthesized**

Compound	Type of syngony	The lattice parameters, \AA		$V^0, \text{\AA}^3$	$V^0, \text{\AA}^3$	Z	Density, g/cm ³	
		a	c				X-ray	pycn.
$\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Tetragonal	10.89	16.00	1898.27	237.28	8	5.86	5.87
$\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Tetragonal	10.71	16.90	1936.71	242.09	8	6.08	6.18
$\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Tetragonal	10.73	18.62	2142.08	2142.08	8	5.79	6.01

The correctness of indexing is confirmed by good correlation between the experimental and calculated values of the inverse square of the interplanar distance $10^4/d^2$ (Table 1) and by the consistency of the X-ray (ρ_{rent}) and pycnometric (ρ_{pikn}) densities. The ferrites' density has been measured 5 times by method described in [2] in 1 ml glass pycnometer. As an indifferent fluid is chosen tetrabromooethane. The results of X-ray diffraction analysis show that the synthesized ferrites have space group of distorted perovskite $Pm3m$.

The heat capacity of ferrites with an accuracy of $\pm 10\%$ [3, 4] has been studied in the temperature interval 298.15–673 K on the calorimeter IT-400, which works by the method of periodic heat input. The values, experimental conditions and calibration of the calorimeter operation correspond to [5].

There are results of calorimetric investigations of the heat capacity in the Table 3, below.

The experimental values of heat capacities $\text{Yb}_2\text{M}^1\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^1 — Li, Na, K).

T, K	$C_p \pm \delta$	$C^\circ \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \delta$	$C^\circ \pm \Delta$
$\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$					
298	0.47±0.01	393±6	498	0.65±0.02	543±18
323	0.73±0.02	616±19	523	0.69±0.03	576±24
348	0.77±0.02	644±19	548	0.73±0.03	614±22
373	0.73±0.02	615±17	573	0.68±0.03	573±24
398	0.56±0.01	470±13	598	0.62±0.02	516±20
423	0.59±0.02	492±15	623	0.57±0.03	479±21
448	0.61±0.02	512±13	648	0.53±0.02	441±20
473	0.62±0.02	517±16	673	0.45±0.03	377±26
$\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$					
298	0.24±0.01	213±7	498	0.58±0.03	514±29
323	0.54±0.04	475±32	523	0.55±0.03	487±25
348	0.58±0.04	513±32	548	0.53±0.04	470±32
373	0.61±0.03	537±30	573	0.50±0.03	441±25
398	0.56±0.03	492±28	598	0.43±0.03	382±30
423	0.61±0.04	545±31	623	0.38±0.02	340±20
448	0.61±0.04	545±35	648	0.33±0.07	290±59
473	0.59±0.04	525±33	673	0.31±0.02	279±16
$\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$					
298	0.75±0.02	632±15	498	0.62±0.04	520±37
323	1.03±0.04	859±38	523	0.68±0.04	574±34
348	1.07±0.05	895±40	548	0.74±0.04	621±34
373	1.04±0.07	868±61	573	0.68±0.03	572±23
398	0.85±0.04	711±34	598	0.50±0.02	417±18
423	0.75±0.03	629±25	623	0.46±0.02	382±16
448	0.67±0.03	557±22	648	0.44±0.02	370±16
473	0.57±0.02	477±18	673	0.44±0.02	365±20

The data in Table 3 show that the measurement errors of the heat capacity are placed within the permissible accuracy of the calorimeter. During the study of the heat capacity is found that a number of ferrites have sharp λ -shaped jump of heat capacity at the curve $C_p \sim f(T)$, which is probably related to the presence of II-kind phase transitions [6, 7].

Result discussion

The equations of the temperature dependence on the heat capacity have been derived for the temperature interval 298.15–673 K (Table 4) and taking into account the experimental data on $C^0(T)$ was plotted the dependence of heat capacity on temperature (Figures 1–3).

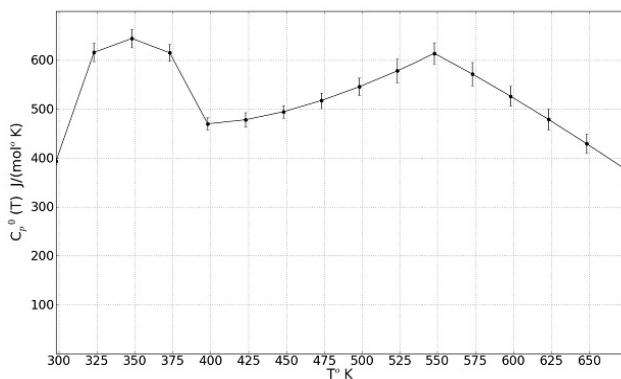


Figure 1. The dependence of the heat capacity on temperature $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

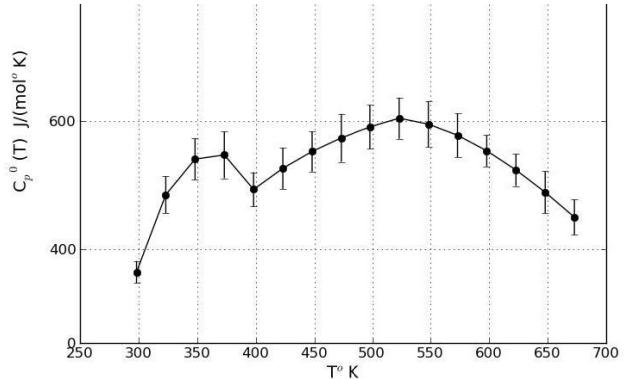


Figure 2. The dependence of the heat capacity on temperature $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

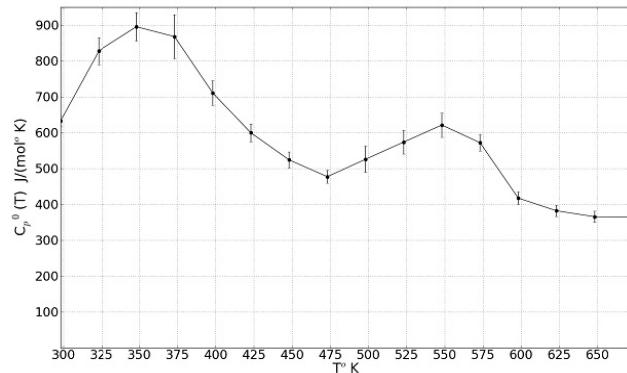


Figure 3. The dependence of the heat capacity on temperature $\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Table 4

Equations of the temperature dependence on heat capacities of ferrites composition $\text{Yb}_2\text{M}^1_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^1 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Compounds	Coefficients of the equation $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, J/(mol·K)			ΔT , K
	a	b	$c \cdot 10^{-5}$	
1 $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2 15313.52	3 -28.78	4 -5635.03	5 298.15–348.0
	14767.07	-26.53	-5924.00	348.0–398.0
	-899.62	2.34	693.92	398.0–548.0
	2324.33	-2.62	-818.38	548.0–673.0
$\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	6927.46	-11.51	-2917.77	298.15–373.0
	-11845.97	20.77	6448.45	373.0–423.0
	2290.05	-2.69	-1090.58	423.0–648.0
	580.64	-0.45	0.00	648.0–673.0

1	2	3	4	5
$\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	9856.19	-16.96	-3704.68	298.15–373.0
	-2950.48	4.37	3045.118	373.0–473.0
	-314.80	1.77	-100.709	473.0–548.0
	30486.09	-36.20	-30105.5	548.0–598.0
	-4766.40	5.17	7480.219	598.0–673.0

The entropy of studied ferrites has been evaluated using the method of ion entropy increments [8]. Further, from the experimental data on $C_p^\circ \sim f(T)$ and the calculated values of $S^\circ(298,15)$ were derived the temperature dependence of thermodynamic functions $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ of ferrites by the formulas [9–11]:

$$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) = \int_{298.15}^T C_p^\circ dT;$$

$$S^\circ(T) = S^\circ(298.17) + \int_{298.15}^T \frac{C_p}{T} dT;$$

$$F^{xx}(T) = S^\circ(T) - \frac{H^\circ(T) - H^\circ(298.15)}{T}.$$

Error of the temperature dependence of the thermodynamic functions has been calculated based on the average random error of the heat capacity and entropy calculation accuracy (3.0 %) (Table 5).

Table 5

**Thermodynamic functions of $\text{Yb}_2\text{M}^{\text{I}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{I} –Li, Na, K)
[$C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $F^{xx}(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$]**

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$F^{xx}(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$
1	2	3	4	5
$\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
298.15	393±6	424.9 ± 42	424.9 ± 42	
323	616±19	466.7 ± 47	426.4 ± 43	12996.9 ± 818
348	644±19	514.6 ± 51	431.0 ± 43	29092.1 ± 1830
373	615±17	559.1 ± 56	438.2 ± 44	45103.3 ± 2837
398	470±13	594.8 ± 59	446.9 ± 45	58868.9 ± 3703
423	492±15	623.7 ± 62	456.5 ± 46	70695.4 ± 4447
448	512±13	651.5 ± 65	466.6 ± 47	82834.2 ± 5210
473	517±16	679.0 ± 68	477.1 ± 48	95467.7 ± 6005
498	543±18	706.3 ± 71	488.0 ± 49	108741.6 ± 6840
523	576±24	733.8 ± 73	499.1 ± 50	122773.9 ± 7722
548	614±22	761.6 ± 76	510.4 ± 51	137660.8 ± 8659
573	573±24	788.1 ± 79	521.9 ± 52	152479.9 ± 9591
598	516±20	811.5 ± 81	533.6 ± 53	166203.7 ± 10454
623	479±21	832.1 ± 83	545.1 ± 55	178766.4 ± 11244
648	441±20	850.0 ± 85	556.6 ± 56	190112.7 ± 11958
673	377±26	865.2 ± 87	567.8 ± 57	200195.3 ± 12592
$\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
298.15	213±7	485.2 ± 49	485.2 ± 49	
323	475±32	510.9 ± 51	486.1 ± 49	8024.9 ± 505
348	513±32	545.9 ± 55	489.1 ± 49	19776.3 ± 1244
373	537±30	582.7 ± 58	494.2 ± 49	33033.0 ± 2078
398	492±28	615.5 ± 62	500.8 ± 50	45672.3 ± 2873
423	545±31	646.7 ± 65	508.5 ± 51	58458.3 ± 3677
448	545±35	678.0 ± 68	517.1 ± 52	72087.5 ± 4534
473	525±33	707.2 ± 71	526.4 ± 53	85559.3 ± 5382
498	514±29	734.2 ± 73	536.1 ± 54	98644.7 ± 6205
523	487±25	758.7 ± 76	546.2 ± 55	111158.4 ± 6992
548	470±32	780.8 ± 78	556.4 ± 56	122949.0 ± 7733
573	441±25	800.3 ± 80	566.6 ± 57	133891.5 ± 8422
598	382±30	817.4 ± 82	576.8 ± 58	143881.8 ± 9050

1	2	3	4	5
623	340±20	832.0 ± 83	586.7 ± 59	152832.4 ± 9613
648	290±59	844.4 ± 84	596.4 ± 60	160669.4 ± 10106
673	279±16	855.1 ± 86	605.8 ± 61	167787.9 ± 10554
$\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$				
298.15	632±15	424.9 ± 42	424.9 ± 42	
323	859±38	484.2 ± 48	427.1 ± 43	18444.6 ± 1160
348	895±40	549.1 ± 55	433.5 ± 43	40209.4 ± 2529
373	868±61	610.7 ± 61	443.4 ± 44	62420.1 ± 3926
398	711±34	661.7 ± 66	455.6 ± 46	82041.5 ± 5160
423	629±25	701.4 ± 70	469.0 ± 47	98331.8 ± 6185
448	557±22	733.5 ± 73	482.9 ± 48	112305.8 ± 7064
473	477±18	760.6 ± 76	496.8 ± 50	124763.7 ± 7848
498	520±37	786.4 ± 79	510.7 ± 51	137297.3 ± 8636
523	574±34	813.3 ± 81	524.6 ± 52	151038.7 ± 9500
548	621±34	841.2 ± 84	538.4 ± 54	165974.0 ± 10440
573	572±23	868.2 ± 87	552.1 ± 55	181123.2 ± 11393
598	417±18	889.7 ± 89	565.8 ± 57	193685.7 ± 12183
623	382±16	857.4 ± 86	575.1 ± 58	175922.6 ± 11066
648	370±16	872.1 ± 87	586.2 ± 59	185229.5 ± 11651
673	365±20	885.9 ± 89	597.1 ± 60	194326.4 ± 12223

Thus, for the first time three ferrites have been synthesized, identified types of syngony, unit cell parameters, the X-ray and pycnometry densities. For the first time in the temperature interval of 298.15–673 K have been investigated the temperature dependences of the heat capacity of ferrites $\text{Yb}_2\text{Li}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. The equations of the temperature dependence of the heat capacity of ferrites have been derived their standard entropy and the temperature dependence of thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$ have been calculated in the interval of 298.15–673 K. During the study of the heat capacity is found that a number of ferrites have sharp λ -shaped jump of heat capacity at the curve $C_p^\circ \sim f(T)$, which is probably related to the presence of II-kind phase transitions and no doubt is of particular interest for inorganic materials science.

References

- 1 Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. — Moscow: MSU Publ., 1976. — 256 p.
- 2 Kivilis S.S. Appliances density measurements of liquids and solids. — Moscow: Standartgiz, 1959. — 191 p.
- 3 Platunov E.S., Burawoy S.E., Kurepin V.V. Thermophysical measurements and instruments. — Leningrad: Engineering, 1986. — 256 p.
- 4 Technical description and user manual ITS400. — Aktobe: Aktobe plant «Etalon», 1986. — 48 p.
- 5 Korobeinikova A.V. The study of the specific heat and phase transformations in some oxides with spinel structure and perovskite: Cand. dis. ... chem. sciences abstract. — Moscow: MSU Publ., 1975. — 25 p.
- 6 Reznitsky L.A. Calorimetry solid. — Moscow: MSU Publ., 1981. — 184 p.
- 7 Pashinkina A.S., Kassenov B.K. Experimental methods of chemical thermodynamics. — Almaty: Gylym, 2003. — 100 p.
- 8 Kumok V.N. The problem of matching methods to assess the thermodynamic characteristics // Direct and inverse problems of chemical thermodynamics. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — P. 108–123.
- 9 Gerasimov Ya.A., Krestovnikov A.N., Shakhov A.S. Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1960. — Vol. 1. — 230 p.
- 10 Kassenov B.K., Pashinkina A.S., Aldabergenov M.K., Abishev D.N. Thermodynamic methods in inorganic chemistry. — Karaganda: KarSU Publ., 1989. — 133 p.
- 11 Kiselev E.V., Karetnikov G.S., Kudryashov I.V. Collection of examples and problems in physical chemistry. — Moscow: Vysshaya shkola, 1983. — 456 p.

Е.С.Мұстафин, Х.Б.Омаров, Д.Хавличек, Р.З.Қасенов, Д.А.Қайкенов,
А.А.Мұратбекова, Д.К.Тулетаев, И.А.Канчер

Yb₂M^I₃Fe₅O₁₂ (M^I — Li, Na, K) қосылыстарының синтезі, рентгенографиялық және термодинамикалық зерттеуі

Литий, натрий, калий, лантан, темір оксидтерінен қатты фазалы әдіс арқылы жаңа қосылыстар Yb₂M^I₃Fe₅O₁₂ (M^I — Li, Na, K) синтезделіп алынды. Рентгенфазалық талдау әдісі арқылы қосылыстардың тетрагоналды сингонияда кристалданатыны анықталды. Қосылыстардың жылу сыйымдылығы 298,15–673 К температуралар аралығында өлшеніп, $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік графиктерінде λ -тәріздес секірулердің болатыны байқалған. Бұл жағдай екінші реттік фазалық ауысуларға байланысты болуы мүмкін деген тұжырым жасалған.

Е.С.Мұстафин, Х.Б.Омаров, Д.Хавличек, Р.З.Қасенов, Д.А.Қайкенов,
А.А.Мұратбекова, Д.К.Тулетаев, И.А.Канчер

Синтез, рентгенографическое и термодинамическое исследования соединений Yb₂M^I₃Fe₅O₁₂(M^I — Li, Na, K)

Твердофазным способом из оксидов лития, натрия, калия, лантана и железа синтезированы новые соединения Yb₂M^I₃Fe₅O₁₂ (M^I — Li, Na, K). Методом рентгенофазового анализа определено, что соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии. В интервале 298,15–673 К измерена теплоемкость соединений и обнаружено, что на графиках зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ наблюдаются λ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҮНАЙ ХИМИЯСЫ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

UDC 66.095:541.128

Zhou Qixiong¹, Niu Ben², Li Zhijuan³, Ma Fengyun⁴, Z.B.Absat⁵, E.V.Kochegina⁵,
A.B.Karimova⁵, N.Zh.Rakhimzhanova⁵, G.K.Mukusheva⁵, J.Bulax⁵

¹*Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals;*

²*Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region;*

³*College of Chemistry and Chemical Engineering;*

⁴*Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China*

⁵*Ye.A.Buketov Karaganda State University*

(E-mail: zaure.absat.76@mail.ru)

Effect of iron-based catalysts on hydropyrolysis behavior of coal

This work determines the effect of hydropyrolysis of coal through a stabilizing reaction by impregnation method using catalysts such as $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. If you add three kinds of catalyst the hydropyrolysis change degree are increases. Adding semi-iron ammonium sulfate of 5 % the tar yield increased from 14.3 % without catalysts to 17.9 %. The preservation of ammonium radical gives the possibility to increase the formation of coal tar and degree of coal pyrolysis.

Key words: coal hydropyrolysis iron-based catalysts, impregnation method.

Typically, the formation of coal tar is the main objective in hydropyrolysis of coal method. Why getting a coal tar using the hydropyrolysis of coal method is the main objective, rather, in the pyrolysis of coal the rate formation and the rate of return of a free radical hydrogen is similar. Assuming that the rate of formation of coal pyrolysis free radicals is a function of the heat, the rapid formation and the stage management depends on the return speed of free hydrogen radical. Previously, scientists pay more attention to the problem of increasing the rate of return of a free radical hydrogen. In the hydropyrolysis as catalysts are used in series metals Fe, Co, Ni, Mo. The last layer and a second layer of metal is not filled with electrons, only one d electron with d orbit, in the chemical absorbed this d electron is connected to the s electron of hydrogen and forms a free hydrogen radical, in which it is possible advantageously to increase the return speed of a free hydrogen radical. In the use of a MoS_2 catalyst, which degree of coke tar formation reaches 60 %, it can compete with direct liquefaction of coal, but this large volume and also difficult catalyst return, which prevents future production. These research works was used the impregnation method for the iron catalyst by stabilization reaction, it determines the impact on the hydropyrolysis properties, along with semi-iron ammonium sulfate which exactly affect to the formation of coal tar during the pyrolysis of coal which makes the first analysis on the influence to pyrolysis [1].

The main raw material in the experiment is — coal, the value of the dimension of coal are 20–60 μm, industrial analysis and elemental analysis are shown in Table 1. All reagents were used in this experiment have been analyzing check. The catalyst is added by impregnation: coal, a catalyst (iron), distilled water at the ratio of 100×200 (quality ratio) mixed in a heated bowl, here X — volume of the mixture, it kept in a water bath at 40°C , at the same time device was stirring, the speed agitation is 200 r/min; at the end of the method of impregnation place the file into a flash dishes, then dried in an oven at 105°C .

As indicated on Figure 1, the pyrolysis reaction is carried out in an apparatus for the pyrolysis, experimental conditions: coal 10 g, temperature 600°C , pressure is constant, the flow of hydrogen 0.4 l/min, the final temperature should be kept for 30 min. The liquid product was stored at a temperature of 15°C in a cool ware, quality determines the difference of initial and final reaction, liquid product is a mixture coal tar

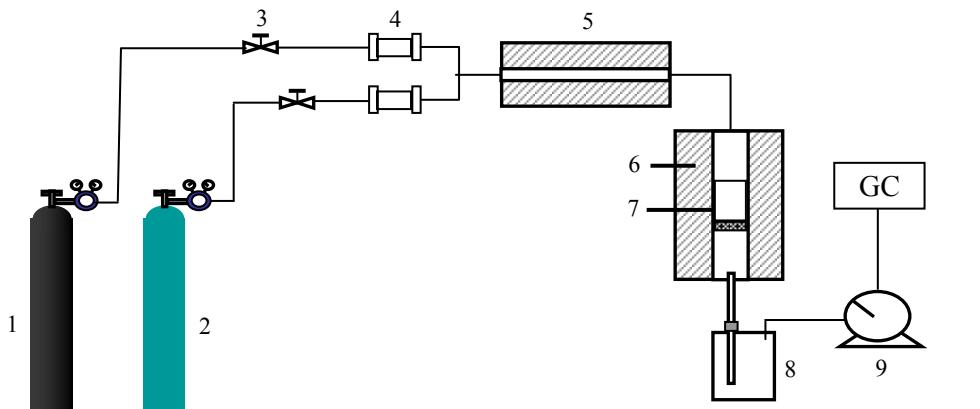
and hydrogen, which used ionization method ASTM D95–05^{el} (2005). The volume of the liquid product is determined by the gas flow by soaking. Weigh the residue solid.

Table 1

Proximate and ultimate Analysis of coal

Proximate analysis (wt. %)				Ultimate analysis (wt. % daf)						
M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _d ^a	C	H	N	O ^a	S	H/C	O/C
5.20	7.91	43.73	51.81	77.02	4.82	1.01	15.75	1.4	0.75	0.15

Note. a — by difference.



1 — N₂ gas cylinder; 2 — H₂ gas cylinder; 3 — Valve; 4 — Mass flow controller;
5 — Preheater; 6 — Furnace; 7 — Reactor; 8 — Cool trap; 9 — Gas flow meter

Figure 1. Schematic diagram of apparatus

Gravimetric analysis of primary coal is conducted on Swiss analysis apparatus Mettler-Toledo TGA / SDTA851. Test conditions: about 15 mg raw materials, the temperature should be 25–900 °C. Diagram of the primary coke is carried out by nitrogen adsorption at 77 K on a machine Beijing BK-122. Including the surface area is calculated by equation Brunauer-Emmett-Teller (BET). Total volume is the nitrogen liquid absorbed amount in 0.98 hours in a comparative pressure. The volume of the aperture is calculated on the model of Barrett, Joyner and Halenda (BJH). Distillation analysis of coal tar uses the Varian 450-GC of Brooker, test conditions: should be carried out according to standard ASTM D2887.

Figure 2 shows the change in the formation of coal tar and primary coal tar which was formed during the catalysis of Fe(NO₃)₃, FeCl₃ and semi-iron ammonium sulfate of hydropyrolysis of coal.

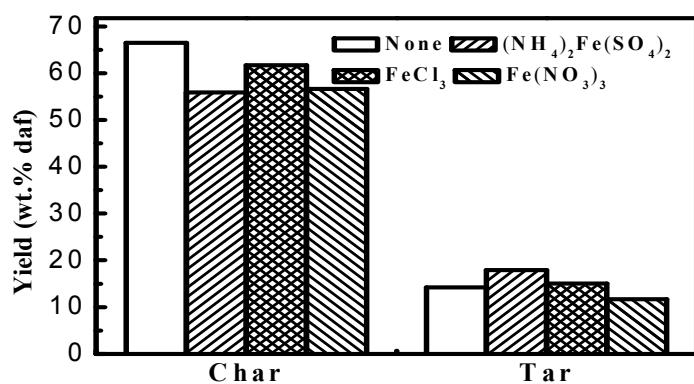


Figure 2. Char and tar yield of coal hydropyrolysis with various iron-based catalysts

From this figure we see the order of the primary coal tar product in the coal pyrolysis: without catalyst > FeCl₃ > Fe(NO₃)₃ > semi-iron ammonium sulfate. In this series the FeCl₃ during the formation of coal tar doesn't give some influence, formation coal tar: semi-iron ammonium sulfate > FeCl₃ > without catalyst > Fe(NO₃)₃. In this series of FeCl₃ during the formation of coal tar gives a certain influence, and Fe(NO₃)₃ gen-

erally useless. When adding: semi-iron ammonium sulfate is the most attractive, and without the catalyst the forming increases from 14.3 % to 17.9 %. This shows that semi-iron ammonium sulfate in the pyrolysis of coal depends on the formation of grooves, increases the spread of free hydrogen radical, in addition to using the absorption of iron to hydrogen is possible the decomposition of hydrogen. These two processes accelerate the return speed of free radical hydrogen, the greatest amount of coal formation tar [2].

Discussing role of the iron ammonium sulfate in pyrolysis of coal. Due to the above studies, have identified that the use of ammonium sulfate iron as a catalyst profitable for change of coal. If the iron content is 5 % formation of the coke resin is the most accurate, without the addition of the catalyst reaches from 14.3 % to 17.9 %. There is made an initial analysis of the role of iron ammonium sulfate during the coal pyrolysis process by comparison of difference of properties of the primary coke under the influence of four different catalysts and difference of propagation of catalysts such as $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

The propagation of different Fe-based catalysts in the hydropyrolysis of coal products. In Figure 3 it is shown the quantity of primary coke res and coke oil which formed during the pyrolysis of coal with different iron sulfates. There are a order of formation of primary coal tar: semi-iron sulfate > without catalyst > iron ammonium sulfate > iron sulfate > semi-iron ammonium sulfate; and order of formation of coal tar: semi-iron ammonium sulfate > iron ammonium sulfate > semi-iron sulfate > without catalyst > iron sulfate. From these conditions we can understand, that from a variety of forms of iron its catalytic effect on the pyrolysis of coal differ, the presence of ammonium radical increases the formation of coal tar and change coal pyrolysis [3].

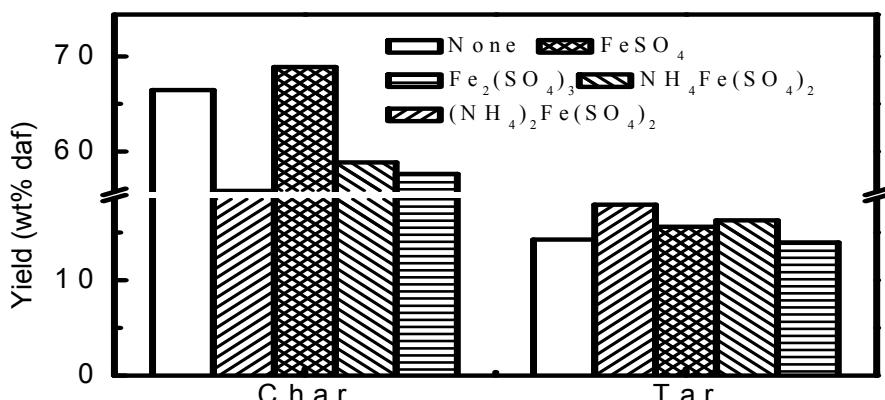


Figure 3. Char and tar yield of coal hydropyrolysis with different Fe-based catalysts

Signs of coal tar recess as different Fe-based catalysts and analysis. Surface area, volume of recess and diameter of the smooth recess of the char formed with as different Fe-based catalysts are shown in Table 2.

Table 2

Pore structure properties of chars from different Fe-based catalysts treating N_2 as balance

Catalyst	Surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Average pore size/nm
None	96.58	0.094	3.88
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	104.07	0.105	4.02
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	106.63	0.108	4.04
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	119.92	0.120	4.01

After adding a few catalysts to surface area volume of recess and diameter of the smooth recess of the char increases, also percent of change. There is no direct connection between increasing of volume and increasing percent of change of pyrolysis.

But if the talk volume surface, offer large or small extent can be associated with crystal water of metal salt, when water rises then coal char surface increases too. Yield crystal water gives char gasification properties, and leads to increasing of the recess. Also carbon structure leads to lack of char recess due to a difference obtained for the output of water through the various catalysts.

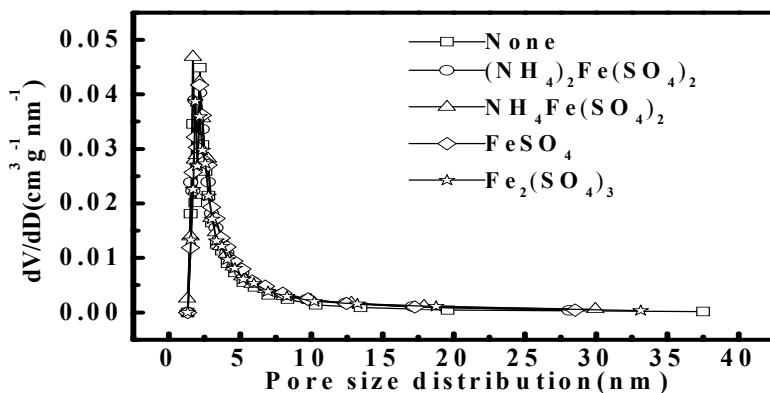


Figure 4. Pore size distribution of chars from different Fe-based catalysts

From the figure 4 we can see the accumulation of char on various catalysts in diameter recess 2.16 nm, the amount of absorption around 2.16 nm is identical to the order of magnitude of the volume of the surface. It shows that these catalysts are influenced by several char forming structure similar manner. In conclusion, the catalyst affects the formation of the structure of recess char, also increases distribution in coal [4].

Analyzing of the weight of the char as different Fe-based catalysts. At the Figure 5 it's noticeable difference of reactivity of coal pyrolysis product with the addition of iron in different states char, but difference isn't too large, char reactivity obtained in presence of ammonium radical higher than the one obtained without ammonium radical. It shows that iron at the separation of hydrogen gives the role of accelerator. For this reason, an increase in density causes free radicals of hydrogen and reduction reaction effectively lowering the body reaction, and increases the amount of distribution in the pyrolysis of coal.

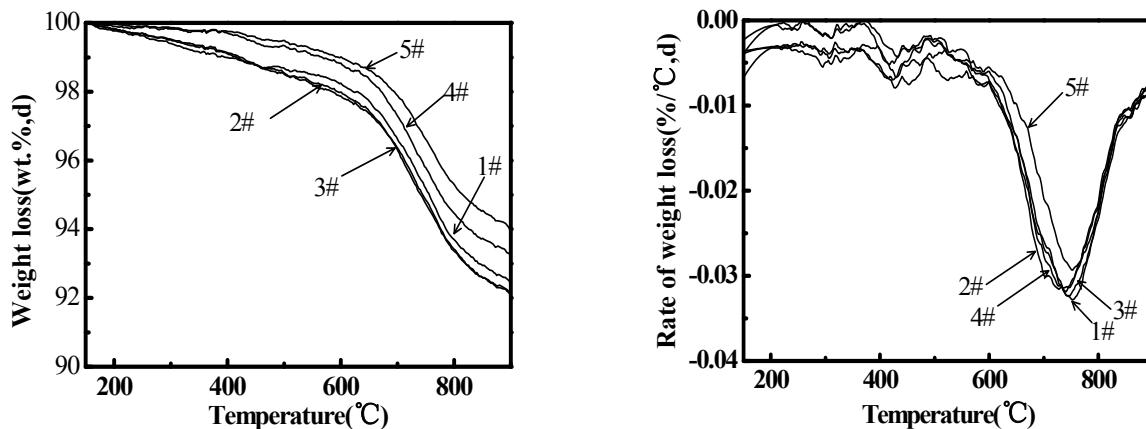
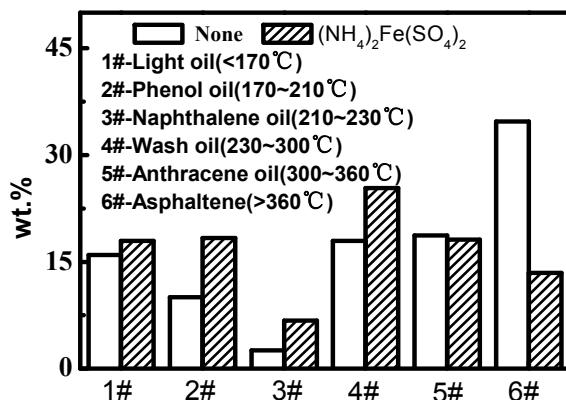


Figure 5. TG-DTG curves of chars with different Fe-based catalysts

Figure 6. Simulating distillate fractions of tar with $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

The Comparing and analyzing of coal tar of pyrolysis in the influence of different Fe-based catalysts. Figure 6 shows the analysis of evaporation of coal tar in the catalytic influence of Fe-based catalyst. in the figure, by comparing coal tar formed in the pyrolysis of coal by means of the catalytic properties of iron ammonium sulfate and coal tar formed in the pyrolysis of coal without a catalyst, it is possible to see an increase in oil phenol, naphthalene and oil residues, reducing the amount of asphalt residue, and also that the amount of anthracene amasla remained unchanged.

Conclusion

By the reaction of stabilize the hydropyrolysis of coal Tiechanggou with three iron nitrate, iron chloride and iron ammonium sulfate it can be shown: addition of iron catalyst is beneficial to change the coal, under the influence of iron ammonium sulfate increase coal tar is the most accurate, quantity increased by 3.6 %. It reaches from 14.3 % to 17.9 % without catalyst.

Was finded the reasons of high content of the formed char with different Fe-based catalysts by analyzing the impact of different Fe-based catalysts in the products of pyrolysis of coal and structure of recess and weight of product char: 1) ammonium radical effect on the formation of coaltar; 2) iron has an important role accelerator at hydrogen eduction, but the ызуув of free radical hydrogen is different depending on distinguish the states of iron.

The analysis of evaporating of coal tar: the coal tar formed with the Fe-based catalysts has better quality than the oil produced without catalyst.

References

- 1 *Snape C.E., Bolton C.* High Liquid Yields from Bituminous Coal via Hydropyrolysis with Dispersed Catalysts // Energy and Fuels. — 1989. — P. 421–425.
- 2 *Wen Li, Na Wang, Baoqing Li.* Product Analysis of Catalytic Multi-stage Hydropyrolysis of Lignite // Fuel. — 2003. — No. 82(5). — P. 569–573.
- 3 *Nelson P.F., Tyler R.J.* Catalytic Reactions of Products from the Rapid Hydropyrolysis of Coal at Atmospheric Pressure // Energy and Fuels. — 1989. — No. 3(4). — P. 488–489.
- 4 *Kouichi Miura.* Review-Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // Fuel Processing Technology. — 2000. — No. 62(2–3). — P. 119–136.

Джоу Киксон, Нию Бен, Лю Джихуан, Ма Фэн Юнь, З.Б.Әбсәт, Е.В.Кочегина,
А.Б.Кәрімова, Н.Ж.Рахымжанова, Г.К.Мұқышева, Ж.Буляш

Құрамында темір бар катализатордың технологиялық көмірдің гидропиролиздік қасиетіне әсері

Макалада көмірдің гидропиролиз процесіне $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ секілді катализаторлардың әсері зерттелген. Катализаторлардың үш түрін қолданған жағдайда, процесс өнімдерінің шығымы артатыны анықталған, бірақ 5 %-ды темір мен аммонийдің кос күкіртқышқылды тұзын қолданған жағдайда кокс шайырының шығымы 14,3 %-дан 17,9 % дейін жоғарлайтыны анықталған. Кос тұздағы аммоний радикальның болуы көмірдің конверсиясына және кокс шайырының шығымына оңтайлы әсерін тигізеді.

Джоу Киксон, Нию Бен, Лю Джихуан, Ма Фэн Юнь, З.Б.Абсат, Е.В.Кочегина,
А.Б.Каримова, Н.Ж.Рахимжанова, Г.К.Мұқышева, Ж.Буляш

Влияние катализатора, содержащего железо, на гидропиролиз технологического угля

Статья посвящена изучению влияния на процесс гидропиролиза угля таких катализаторов, как $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что при добавлении трех видов катализатора выход продуктов процесса повышается, но наибольшее увеличение выхода коксовой смолы с 14,3 % до 17,9 % наблюдается при использовании 5 %-ной двойной сернокислой соли железа и аммония. Наличие иона аммония в двойной соли способствует конверсии угля и увеличению выхода коксовой смолы в процессе гидропиролиза.

А.Н.Дюрягина, Д.Ш.Бакаев, К.А.Островной

Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: dooman230@gmail.com)

Исследование влияния модификаторов на водоотталкивающие свойства битума

В статье изучено воздействие модификаторов на водоотталкивающие свойства битумных пленок. Выявлено, что значения косинуса краевого угла смачивания минимальны при содержании 1 % полизобутилена или 0,25 % хлорида кальция. Влияние других модификаторов на гидрофобизацию поверхности битума при равностепенных концентрациях выражено в меньшей степени.

Ключевые слова: битум, полимерные добавки, неорганические аддитивы, полизобутилен, полистирол, хлорид кальция, хлорид натрия, смачивание, краевой угол.

Низкое качество дорожных битумов является одной из главных причин преждевременного разрушения дорожных асфальтобетонных покрытий. Это приводит к неоправданно высоким затратам на ремонты, а следовательно, сдерживает развитие сети автомобильных дорог в Казахстане с твердым покрытием.

Как свидетельствует мировой опыт [1–3], технологии производства асфальтобетонных покрытий, применение модифицирующих добавок могут принципиально изменить качество автомобильных дорог.

Тонкое регулирование поверхностных свойств битума модифицирующими добавками может обеспечить ему водоотталкивающие свойства, что будет оказывать сопротивление отслаивающему действию воды, резкому перепаду температур в течение всего срока службы дорожного покрытия [4].

Существует множество различных типов добавок, но чаще всего в качестве модификаторов применяют катионные поверхностно-активные вещества, линейные и разветвленные полимеры, а также неорганические соли, синтетические или природные олигомеры [5].

Несмотря на такой широкий спектр используемых синтетических веществ, в Казахстане практически отсутствуют лаборатории и заводы, производящие в промышленном масштабе модифицирующие добавки. Поэтому создание отечественных модификаторов актуально, необходимо и стратегически важно.

Объекты и методы исследования

При проведении исследования использовали:

1. Битум марки БНД 90/130 (ГОСТ 22245–90).

Битумы представляют собой сложную смесь углеводородов и гетеропроизводных соединений (табл.) самого разнообразного строения [6]. Температура размягчения 85 °C, температура вспышки 280 °C.

Таблица

Элементный состав битума

Элемент	C	H	O	S	N	V	Ni	Fe	Ca
% по массе	80–85	8–12,5	0,2–4	0,5–10	0,2–0,4	0,22	0,115	0,110	0,054

Исследования битумов физико-химическими и электрохимическими методами, а также методом рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, ЯМР, ЭПР, ЭСХА и т.п. позволили установить, что они содержат значительное количество ПАВ, имеют мицеллярную структуру (ядро — асфальтены, оболочка — смолы, среда — масло) со сложными межмолекулярными и межфазовыми взаимодействиями [7]. Структурной единицей смолисто-асфальтеновых веществ являются конденсированные бензольные кольца с гетероатомами (азот, кислород, сера), образующие плоскую геометрическую фигуру с боковыми заместителями в виде алкильных цепей и нафтеновых колец. Располага-

ясь параллельно друг другу, такие структуры образуют микроассоциаты (пачки, микромицеллы, глобулы), отделенные масляной прослойкой друг от друга (рис. 1) [8].

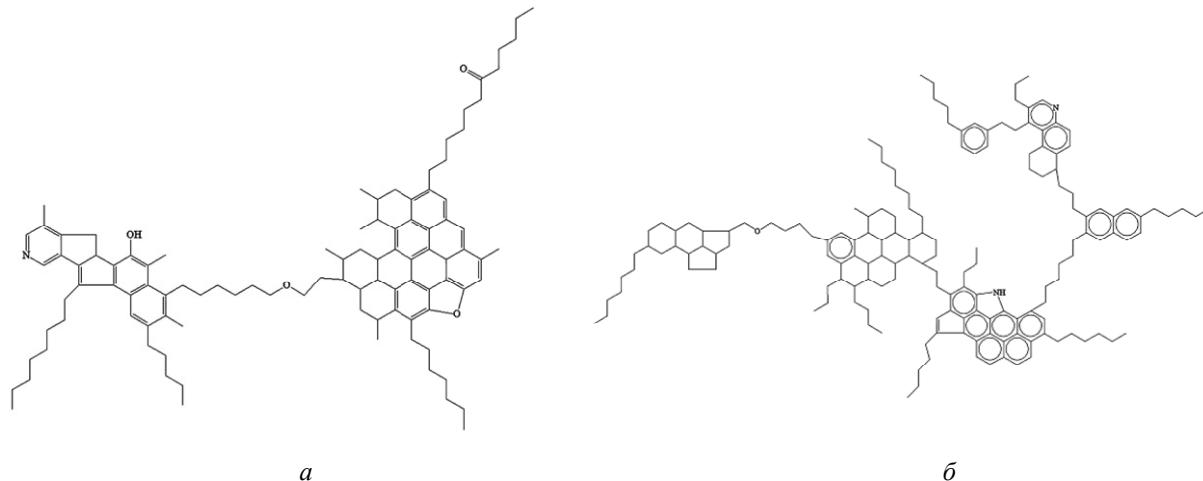


Рисунок 1. Пространственные структуры молекул смол (a) и асфальтенов (б) [9]

2. Модификаторы:

Органические аддитивы:

– полиизобутилен (ПИБ) (рис. 2) в составе отработанной герметизирующей жидкости АГ-4И (ТУ 2602592–83). Температура вспышки не менее 150 °C. Температура стеклования 70 °C. Состав однородный, без комков и сгустков. Плотность при 20 °C не более 900 кг/м³, содержание механических примесей 0,2 %. Растворим в ароматических, алифатических углеводородах, сложных эфирах, жирах, нерастворим в воде;

– полистирол (ПС) (рис. 3) (ТУ 2244–005–86901126–2012). Температура вспышки не менее 310 °C. Температура стеклования 100 °C. Гранулированный состав. Плотность при 20 °C 1060 кг/м³. Насыпная плотность гранул 550–560 кг/м³. Растворим в собственном мономере, ароматических углеводородах, сложных эфирах, ацетоне. Не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах.

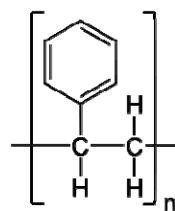
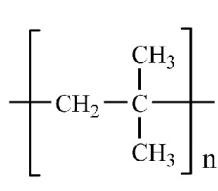


Рисунок 2. Полиизобутилен

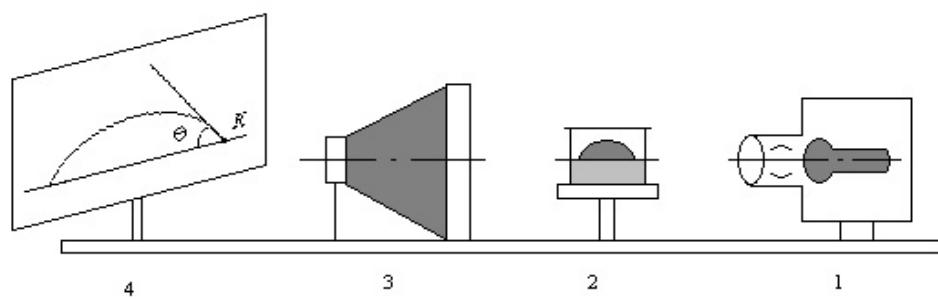
Рисунок 3. Полистирол

Неорганические аддитивы:

- хлорид натрия (ГОСТ 4233–77), Т_{пл}=801 °C;
- хлорид кальция (ТУ 6–09–5077–87), Т_{пл}=306 °C;
- хлорид железа (III) (ГОСТ 4147–74); Т_{пл}=772 °C.

Исследовали влияние модифицирующих добавок на смачиваемость водой битумной поверхности. Содержание аддитивов в битумных композициях варьировали $C_{\text{аддитивов}} = 0 \div 4 \%$.

Измерения краевых углов смачивания (θ) водой поверхности битума осуществляли по методу лежачей капли (рис. 4) [10]. Качество поверхности битума, который наносили на предметное стекло методом налива, оценивали по параметру шероховатости (Rz) с применением компьютерно-оптического метода (на базе микроскопа МИС-11). Образцы с параметром шероховатости 1,8–2 мкм отбраковывали.



1 — источник света; 2 — испытуемая поверхность; 3 — увеличитель; 4 — экран

Рисунок 4. Схема установки для определения краевого угла

По контуру зафиксированного изображения капли воды (в области её контакта с поверхностью битума) определяли высоту h и диаметр d (рис. 5).

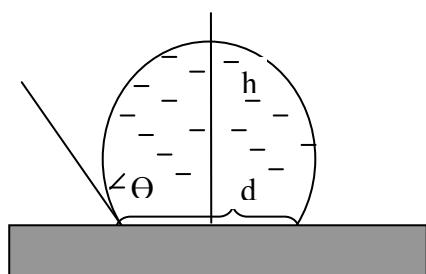


Рисунок 5. Проекция капли на экране

Краевой угол смачивания рассчитывали, усредняя результаты параллельных (не менее 5) измерений, по формуле

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

Анализ и обсуждение результатов

Особенности изменения смачиваемости водой поверхности битума при введении двух разновидностей термопластичных полимеров наглядно отражают различающиеся по интенсивности и вектору экстремумы на зависимостях, представленных на рисунке 6.

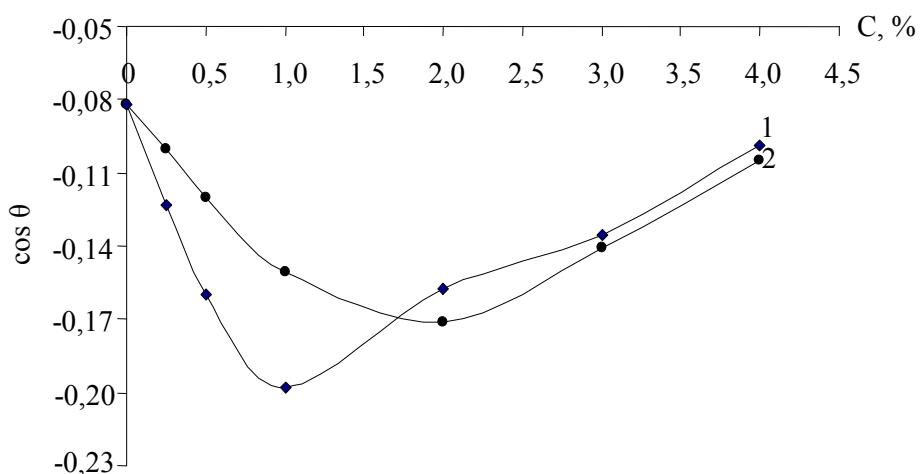


Рисунок 6. Зависимость косинуса угла θ от концентраций полизобутилена (1) и полистирола (2) в битумных системах

Первый экстремум, направленный в область отрицательных значений косинуса краевого угла смачивания θ (рис. 6, 1), демонстрирует усиление гидрофобизации твердой поверхности при увеличении концентрации полизобутилена в системе вплоть до 1 % ($\cos\theta$ уменьшился в 2,5 раза и составил -0,20). Восходящий участок изотермы смачивания показывает противоположную тенденцию — ослабление водовытесняющих свойств при большем содержании ПИБ ($C > 1 \%$) в битуме. Последнее сопровождалось увеличением показателя смачивания до значения $\cos\theta = -0,01$ (при $C_{\text{ПИБ}} = 4 \%$).

В присутствии полистирола (рис. 6, 2) наблюдается меньшая интенсивность гидрофобизации ($\cos\theta$ уменьшился не более, чем в 2,0 раза) и одновременно более широкий концентрационный участок экстремума (от 1,5 до 2,5 %).

С целью выяснения возможности достижения синергетического эффекта провели дополнительную серию опытов с битумными системами, в которые вводили оба полимера одновременно. Полученные результаты показывают (рис. 7), что при совместном содержании полистирола (1 %) и полизобутилена (1 %) гидрофобность уменьшается в сравнении с битумной системой, содержащей 2 % полистирола, т.е. синергизма нет.

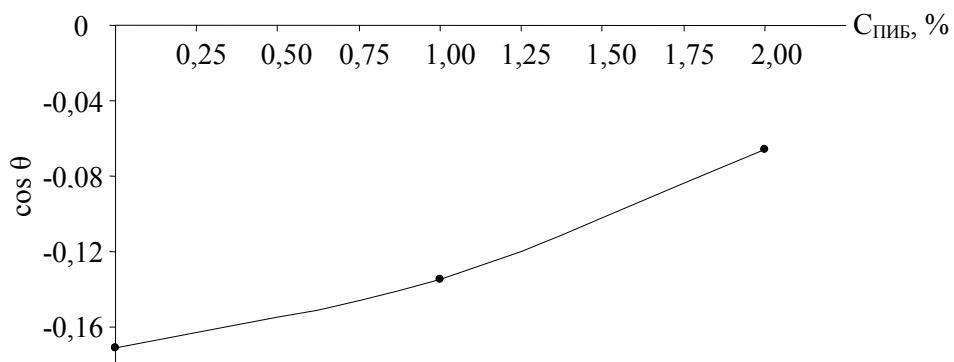


Рисунок 7. Зависимость косинуса угла θ от концентраций полизобутилена и полистирола при совместном присутствии

Влияние неорганических модифицирующих добавок, в зависимости от катионного состава и их количественных содержаний в битуме, на водовытесняющие свойства представлено на рисунке 8.

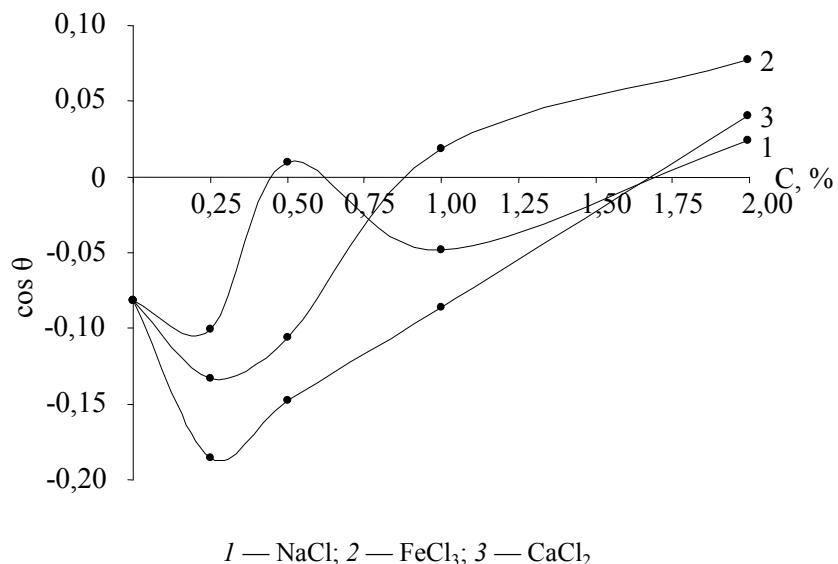


Рисунок 8. Зависимость косинуса угла θ от концентраций неорганических солей

Отметим ряд существенных особенностей, отличающих изотермы смачивания таких композиций от битумно-полимерных.

Во-первых, максимум гидрофобности зафиксирован при меньшем содержании модификатора — 0,25 %. Во-вторых, в противовес битумно-полимерным композициям наблюдается инверсия в показателях смачивания — переход от несмачивания к смачиванию ($\cos\theta = 0$).

Сопоставительный анализ изотерм смачивания композиций битума с неорганическими аддитивами показал, что в присутствии однозарядных, двух- и трехзарядных хлоридов максимальная гидрофобизация возрастает в ряду: $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Na}^+$; показатели смачивания указанного катионного состава соотносятся следующим образом: $\text{Ca}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{Na}^+ = -0,18 : -0,13 : -0,10$.

Таким образом, наибольшим водовытесняющим эффектом обладают добавки хлорида кальция, которые оказывают равностепенное с полизобутиленом воздействие.

Полученные нами изотермы смачивания являются детекторами тех изменений, которые происходят в коллоидной системе битума при введении в нее модифицирующих добавок. Под их воздействием происходит изменение межмолекулярных взаимодействий внутри мицеллярной структуры битума. В соответствии с известным уравнением Дюпре-Юнга [11] уменьшение значений косинуса краевого угла смачивания свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий в области ограниченных содержаний модифицирующих добавок. Дальнейшее увеличение их концентраций дает систему дискретной и сопровождается соответствующим увеличением косинуса краевого угла смачивания. На этих концентрационных участках происходит разрушение битумных макроассоциатов с высвобождением значительного количества ПАВ, концентрирующихся на межфазной поверхности битум–вода, согласно правилу уравнивания полярности Ребиндера: углеводородным радикалом внутрь структуры, а полярной группой в воду. Такая ориентация молекул ПАВ приводит к постепенному уменьшению гидрофобности поверхностного слоя в композициях полимер–битум. В присутствии неорганических модификаторов молекулы ПАВ полностью экранируют поверхность, в результате этого она превращается из гидрофобной в гидрофильтрующую. Гидрофилизация поверхности возрастает в соответствии с величиной заряда: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Согласно литературным данным [3, 8, 12], ответственными за поверхностную активность битума являются порфирины.

Резюмируя изложенное выше, можно констатировать:

1. Для достижения максимальной гидрофобности битума на межфазной границе с воздухом необходимо введение полизобутилена в количестве 1 %; полистирол обеспечивает меньший водоотталкивающий эффект и при больших концентрациях (от 1,5 до 2,5 %).

2. Введение хлорида кальция в количестве 0,25 % обеспечивает равностепенный эффект с полизобутиленом ($\cos\theta = -0,20 \div -0,18$); хлориды железа (III) и натрия менее эффективны.

3. Синергетического эффекта от совместного присутствия полимерных и неорганических модификаторов в битуме не обнаружено.

Список литературы

- 1 Технологические и стабилизирующие добавки в битум и асфальтобетон: плюсы и минусы // URL: <http://nepromek.ru/catalog/duroflex/dobavki-dlya-asfalta/>
- 2 Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. — Изд. 1-4-1/15. — М.: Транспорт, 1973. — 261 с.
- 3 Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. — 1-е изд. — М.: Синтез, 2005. — 154 с.
- 4 Адгезионные добавки для битума // AkzoNobel: Технический бюл. — 2009. — С. 6–7.
- 5 Пособие по строительству асфальтобетонных покрытий и оснований автомобильных дорог и аэродромов (к СНиП 3.06.03–85 и СНиП 3.06.06–88). — М.: СоюзДорНИИ, 1991.
- 6 Гунн Р.Б. Нефтяные битумы. — 1-е изд. — М.: Химия, 1973. — 432 с.
- 7 Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибионные нефтяные составы для защиты от коррозии. — 1-е изд. — М., 1984.
- 8 Сваровская Н.А. Химия нефти и газа: Учеб. пособие. — Томск, 2003. — 111 с.
- 9 Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010. — С. 10–11.
- 10 Дюрягина А.Н. Коллоидная химия: Учеб. пособие. — Петропавловск, 2013. — 94 с.
- 11 Михеева Е.В., Пикулина Н.П. Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие. — Томск, 2009. — 267 с.
- 12 Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. — 1-е изд. — М.: Химия, 1990. — 224 с.

А.Н.Дюрягина, Д.Ш.Бакаев, К.А.Островной

Битумның су тепкіш қасиетіне модификаторлардың әсерін зерттеу

Макалада битум кабыршақтарының су тепкіш қасиеттеріне модификаторлардың әсері зерттелген. Үлгіданудың шеттік бұрышы косинусының мәндері 1 % полизобутилен және 0,25 % кальций хлоридінің мөлшеріндегі минимал болатыны анықталды. Басқа модификаторлардың тен дәрежелі концентрациялардағы битум бетінің гидрофобтандына әсері аз дәрежеде көрінетін белгілі болды.

A.N.Dyuryagina, D.Sh.Bakayev, K.A.Ostrovnoy

Investigation of the effect of modifiers on the water-repellent properties of bitumen

The effects of modifiers on the water-repellent properties of bitumen films is examined. Revealed, that the maximum water repellency is observed when the content of 1 % polyisobutylene or 0.25 % calcium chloride. Influence of other modifiers on a bitumen surface hidrofobization at equipotential concentration is expressed to a lesser extent.

References

- 1 *Technological and stabilizing additives in bitumen and asphalt: the pros and cons.* URL: <http://npo-promek.ru/catalog/duroflex/dobavki-dlya-ASFalta/>
- 2 Kolbanovskaya A.S., Mikhailov V.V. *Road bitumen*, Ed. 1–4-1/15, Moscow: Transport, 1973, 261 p.
- 3 Pokonova Yu.V. *Oil bitumen*, 1st ed., Moscow: Sintez, 2005, 154 p.
- 4 *AkzoNobel: Technical Bulletin*, 2009, p. 6–7.
- 5 *Manual for the construction of asphalt concrete pavements and foundations of roads and airfields* (SNIP 3.06.03–85 and to SNIP 3.06.06–88), Moscow: SoyuzDorNII, 1991.
- 6 Gunn R.B. *Petroleum bitumen*, 1st ed., Moscow: Khimiya, 1973, 432 p.
- 7 Bogdanova T.I., Schechter Yu.N. *Inhibited oil formulations for corrosion protection*, 1st ed., Moscow, 1984.
- 8 Svarovskaya N.A. *Oil and gas chemistry*, Tutorial, Tomsk, 2003, 111 p.
- 9 Dmitriev D.E. *Thermal conversion of tar and asphaltenes heavy oils*: Dis. abstract ... PhD. chem. sciences, Tomsk, 2010, p. 10–11.
- 10 Dyuryagina A.N. *Colloid chemistry*, Manual, Petropavlovsk, 2013, 94 p.
- 11 Mikheev E.V., Pikulina N.P. *Physical and Colloid Chemistry*, Tutorial, Tomsk, 2009, 267 p.
- 12 Syunyaev Z.I., Safieva R.Z., Syunyaev R.Z. *Oil dispersion systems*, 1st ed., Moscow: Khimiya, 1990, 224 p.

А.Н.Дюрягина, Н.С.Максимов, К.А.Островной

Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: maximov_94@gmail.com)

Использование метода вероятностно-детерминированного планирования при оптимизации состава лакокрасочных композиций

В статье с применением метода вероятностно-детерминированного планирования построены обобщенные математические модели процесса диспергирования неорганического пигмента диоксида титана в пентафталевых и алкидно-уретановых лакокрасочных композициях. На основе решения математической модели определены оптимальные составы лакокрасочных компонентов.

Ключевые слова: вероятностно-детерминированное планирование, математическая модель, диспергирование пигмента, диоксид титана, лакокрасочные композиции, аппроксимация, частные зависимости, обобщенное уравнение.

Диспергирование пигментов и наполнителей в вязких средах — одна из основных стадий лакокрасочного производства, так как определяет конечные свойства лакокрасочных материалов (ЛКМ) и их покрытий. Это очень энергоемкая стадия. Поэтому усовершенствованию технологии диспергирования уделяется большое внимание.

Разрушение агрегатов твердофазных частиц (на микроуровне), при совмещении пигмента с пленкообразователем, можно интенсифицировать добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ). Их применение основано на эффекте Ребиндера, заключающемся в адсорбционном понижении прочности при воздействии ПАВ. Дело в том, что часто прочность реальных тел понижена в результате дефектности структуры — наличии микротрещин, дислокаций, местных внутренних напряжений и т.д. Согласно известному уравнению Гриффитса, реальная прочность твердого тела пропорциональна величине поверхностной энергии и обратно пропорциональна длине трещины [1].

Развитие микрощелей под действием внешних деформирующих сил может протекать значительно легче при адсорбции молекулы ПАВ (на частицах, на стенках микротрещин) из среды, в которой ведется диспергирование. Адсорбционный слой ПАВ понижает поверхностное натяжение — уменьшает работу образования новой поверхности, экранирует межатомные силы сцепления твердого тела и стремится расширить микротрещину, тем самым способствуя диспергированию, развитию микротрещин.

Отсюда сущность эффекта Ребиндера заключается в облегчении деформации и разрушении вследствие снижения поверхностной энергии (натяжения) [2, 3]. Для адсорбционного понижения прочности характерно сочетание действия среды и внешних механических напряжений (при производстве ЛКМ в бисерных мельницах). При этом действии ПАВ очень избирательно и определяется, как известно, множеством факторов: природой пигмента и пленкообразователя, соотношением между твердой и жидкой фазами, концентрацией пленкообразователя, структурой и молекулярно-массовым составом самого вводимого аддитива. В этой связи для оптимизации состава ЛКМ необходимо знать, как влияет совокупность всех указанных факторов на процессы диспергирования, что предполагает построение обобщенной математической модели исследуемых систем [4].

Нами, на основе использования принципов вероятностно-детерминированного моделирования, предпринята попытка вывода многофакторной модели процесса диспергирования пигмента — диоксида титана (ГОСТ 9808-84, Марка R-02) в лакокрасочных системах на основе пентафталевого (лак ПФ-060) и алкидно-уретанового (ТУ 2311-023-45822449-2002) пленкообразующих, углеводородного растворителя уайт-спирита (ГОСТ 3134-78), поверхностно-активного вещества ПЭПА (смесь низкомолекулярных аминов ТУ 2413-357-00203447-99) [5].

При проведении опытов использовали видоизмененную план-матрицу четырехфакторного эксперимента на четырех уровнях. В качестве основных факторов, влияющих на показатели дезагрегации пигмента, определили количественное содержание в суспензиях диоксида титана (C_{TiO_2} , %: 1÷12), расход поверхностно-активного вещества ($C_{\text{ПАВ}}$, %: 0÷8 в пересчете на общую массу диоксида титана), содержание пентафталевой смолы или уралкидного лака в суспензии ($C_{\text{По}}$, %: 0÷50), время механического перемешивания (τ , мин: 10÷60).

За функцию отклика принимали общее количество частиц твердой фазы (N), приходящихся на фиксированную площадь подложки ($S = 0,085 \text{ мм}^2$). Значения N в исследуемых образцах определяли при заданной кратности увеличения ($\times 700$) с использованием компьютерно-оптической системы контроля [6].

Анализ и обсуждение результатов

Активный эксперимент проводили согласно матрице, данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные активного эксперимента

Уровень	$C_{ПАВ}$, %	$C_{ПО}$, %	C_{TiO_2} , %	τ , мин	N , шт	
					ПФ	УР
1	0	0	1	10	1502	1502
2	0	10	5	20	2860	5714
3	0	30	10	30	5784	5441,667
4	0	50	12	60	2193	3978,333
5	2	0	5	30	2177	1016,333
6	2	10	10	60	2344	5391
7	2	30	12	10	3941	8712,667
8	2	50	1	20	953	5384
9	4	0	10	10	1242	1274,333
10	4	10	12	20	2086	6332
11	4	30	1	30	3155	7245
12	4	50	5	60	4787	3921
13	8	0	12	30	1725	3280,667
14	8	10	1	60	1109	3921
15	8	30	5	10	2780	7400,333
16	8	50	10	20	3110	8459,333

После реализации активного эксперимента осуществляли выборки экспериментального массива для каждой функции отклика по каждому уровню каждого фактора в рамках двумерной матрицы:

$$Y = \begin{bmatrix} yx_{11}, & yx_{12}, & \dots, & yx_{1z} \\ yx_{21}, & yx_{22}, & \dots, & yx_{2z} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ yx_{m1}, & yx_{m2}, & \dots, & yx_{mz} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где m — число уровней; z — число функциональных выражений для каждого уровня.

Частные зависимости $N=f(C_i)$ по каждому отдельному фактору представлены на рисунке 1. Из анализа частных зависимостей следует закономерное увеличение числа частиц по мере увеличения общей концентрации твердофазных компонентов в лакокрасочной системе (рис. 1a); одновременно положительный вклад концентрации ПЭПА в изменение N (количества частиц) согласуется с его дезагрегирующим эффектом, ранее установленным в отношении других пигментов [4]. Увеличение степени дезагрегации пигмента по мере увеличения концентрации пленкообразователя указывает на положительную (поверхностно-активную) роль функциональных групп (гидрокси-, карбокси-) в составе пентафталевой и уралкидной смолы (рис. 1г).

После аппроксимации частных зависимостей с использованием стандартных программ «Advanced Grapher» и «Microsoft Excel», а также визуально аналитического метода получены однопараметрические уравнения, характеризующие влияние на функцию отклика каждого фактора в отдельности (уравнения 2–9).

Система на основе пентафталевого лака:

$$N = \frac{1400 \cdot e^{0.2 \cdot C_{ПАВ}}}{4,7 + (3,5 - C_{ПАВ})^2} + 2100; \quad (2)$$

$$N = 1700 \cdot C_{ПО}^{0,21}; \quad (3)$$

$$N = 1765 \cdot C_{TiO_2}^{0,27}; \quad (4)$$

$$N = 2375 \cdot \tau^{0,04}. \quad (5)$$

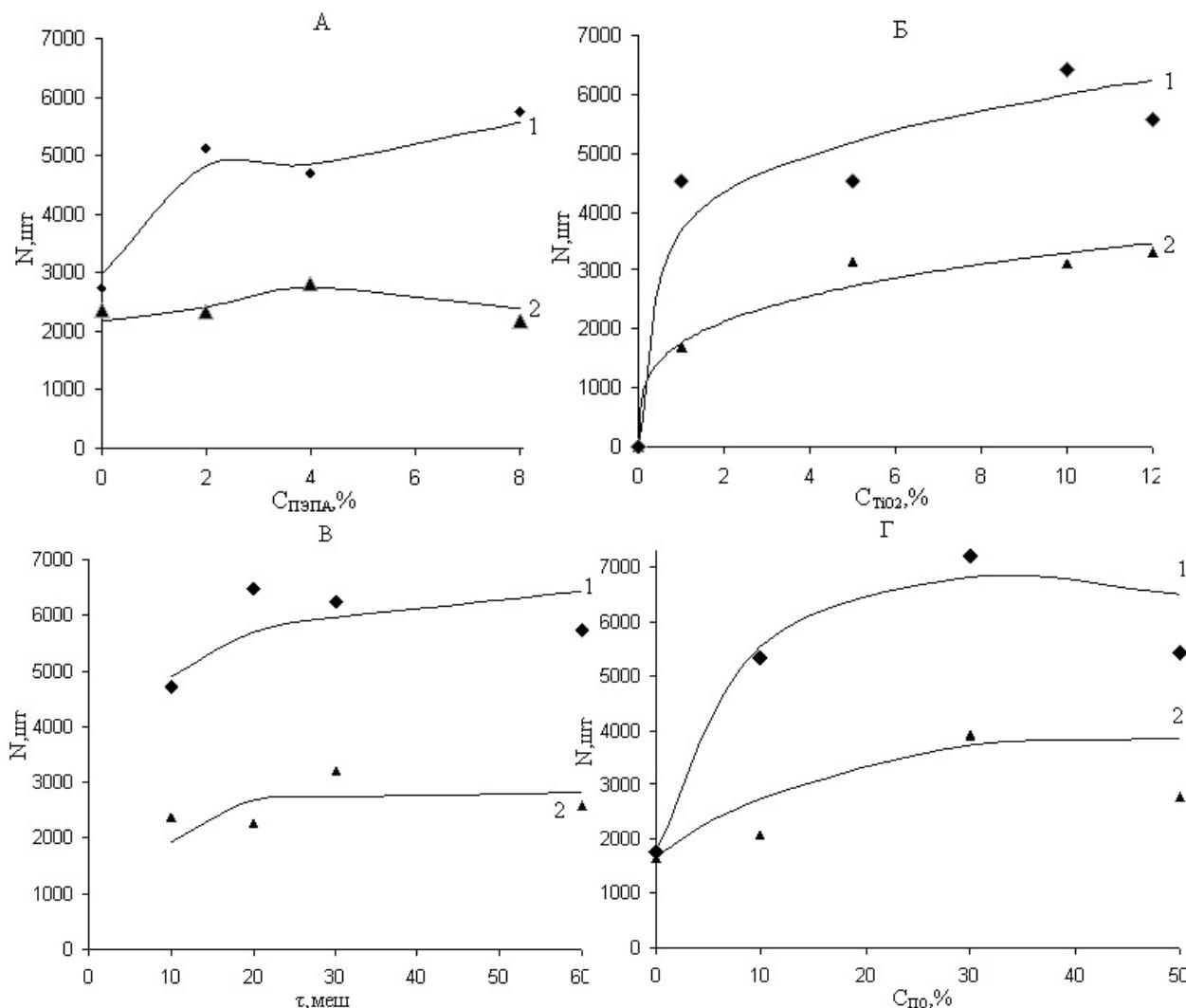
Система на основе алкидно-уретанового лака:

$$N = \frac{3000 \cdot e^{0.5C_{PAB}}}{15 + (22 - C_{PAB})^2} + 4800; \quad (6)$$

$$N = 4400 \cdot C_{PO}^{0.1}; \quad (7)$$

$$N = 3700 \cdot C_{TiO_2}^{0.21}; \quad (8)$$

$$N = 4100 \cdot \tau^{0.11}. \quad (9)$$



1 — в присутствии уралкида; 2 — в присутствии лака ПФ-060

Рисунок 1. Частные зависимости функции отклика по каждому фактору

Для построения обобщенной модели использовали многофакторное уравнение нелинейной множественной корреляции, которое в неявной форме имеет вид

$$Y_{OB} = \frac{f(x_1) \cdot f(x_2) \cdot \dots \cdot f(x_n)}{g^{n-1}}, \quad (10)$$

где x_1, x_2, \dots, x_n — факторы; n — количество факторов; g_{cp} — генеральное среднее.

Значения g_{cp} рассчитывали по формуле

$$g_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^M Y_i}{M},$$

где Y_i — совокупность экспериментальных данных в матрице; M — число строк в матрице.

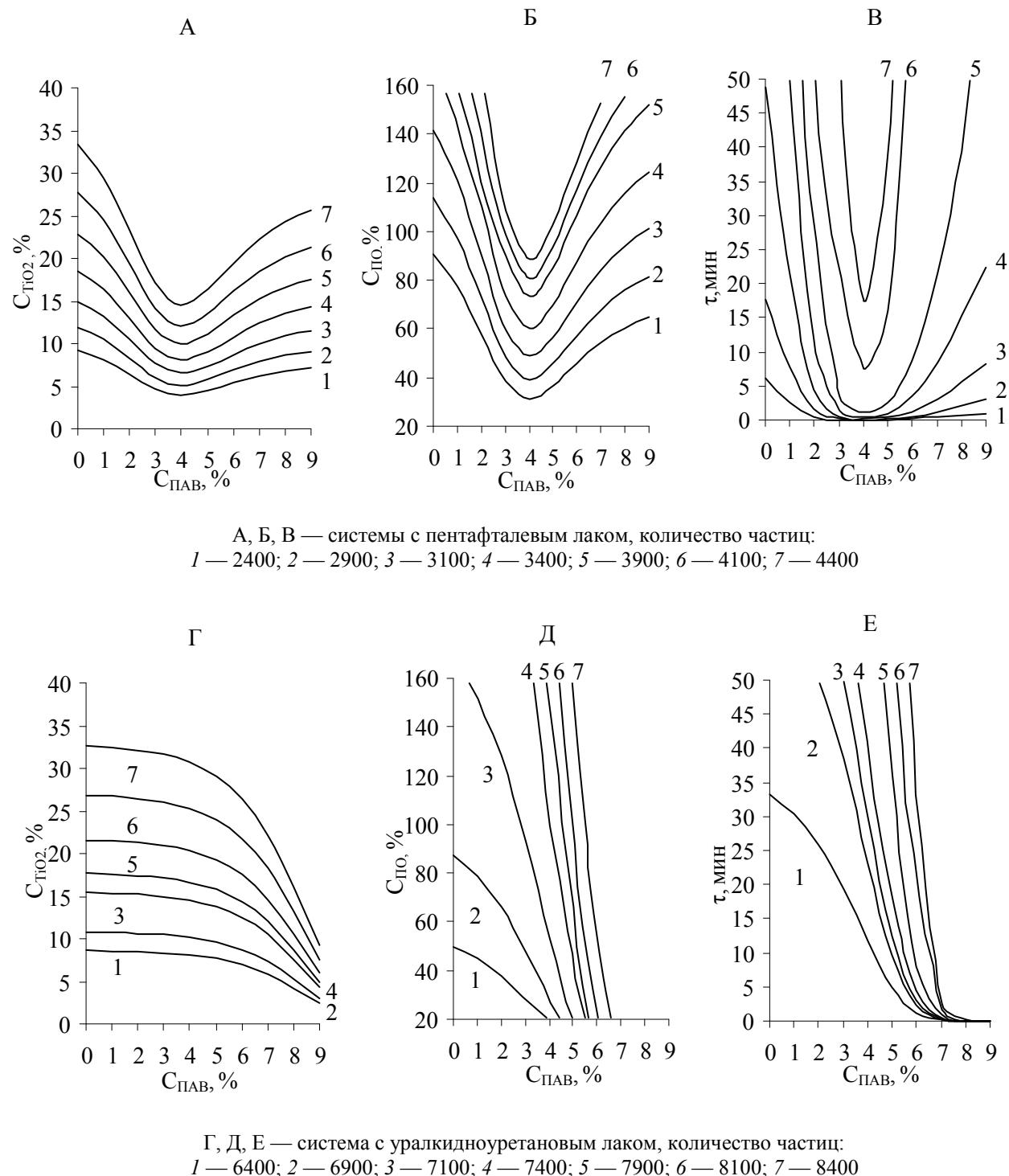


Рисунок 2. Номограммы

Адекватность полученной модели (для 95-го уровня значимости) оценивали на базе коэффициентов корреляции (R) и значимости (t_R), которые рассчитывали по уравнениям

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-2) \cdot \Sigma(y_3 - y_T)^2}{(n-1) \cdot \Sigma(y_3 - \bar{y})^2}}; \quad (11)$$

$$t_R = R \sqrt{\frac{(n-2)}{1-R^2}}. \quad (12)$$

После подстановки аппроксимированных выражений (2–9) в уравнение (10) получили обобщенное уравнение, учитывающее совместный вклад всех факторов.

Расчеты показали удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных значений функции отклика: $R = 0,86$, $t_R > 2$.

На основе решения обобщенного уравнения определили оптимальные расходы поверхностно-активного вещества, растворителя и пигмента в суспензиях ЛКМ, обеспечивающих требуемую степень дезагрегации диоксида титана. Совместный вклад двух факторов на N (общее количество частиц) отражают номограммы (рис. 2), полученные по обобщенным уравнениям. Номограммы, построенные по данным уравнениям, позволяют находить составы лакокрасочных композиций при заданном количестве частиц.

С учетом представленных на рисунке 2 номограмм определили оптимальные составы систем:

Система с уралкидноуретановым лаком: $C_{\text{TiO}_2} = 15\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 3\%$, $C_{\text{ПФ}} = 82\%$ (в растворе), $\tau = 60$ мин — $N = 7100$.

Система с пентафталевым лаком: $C_{\text{TiO}_2} = 20\%$, $C_{\text{ПАВ}} = 3\%$, $C_{\text{yp}} = 77\%$ (в растворе), $\tau = 50$ мин — $N = 3900$.

По результатам балансовых опытов, выполненных с лакокрасочными композициями двух указанных составов, установлена удовлетворительная сходимость в прогнозируемых и практических значениях N ; среднеквадратичное отклонение для двух рассмотренных примеров не превышает 1,2 %.

С учетом проведенных исследований можно заключить:

1. В отсутствие ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} = 0\%$) общее число частиц пигмента в системе с алкидно-уретановым пленкообразующим ($N = 3000$) превалирует над тем же показателем дезагрегации в системе с пентафталевым лаком ($N = 2150$).

2. При одних и тех же расходах ПЭПА ($C_{\text{ПАВ}} = 2\%$) и содержании диоксида титана ($C_{\text{TiO}_2} = 6\%$) наибольшее числовое значение ΔN (изменение N относительно систем без ПАВ) наблюдается в системе с алкидно-уретановым пленкообразующим и составляет 2000 шт.

Таким образом, использование математического моделирования при оптимизации составов лакокрасочных материалов позволяет учесть влияние совокупности всех факторов на процессы диспергирования и подобрать рецептуру ЛКМ, обеспечивающую технологическое качество материалов и формируемых ими покрытий.

Список литературы

- 1 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — 2-е изд. — М.: Высш. шк., 1992. — 414 с.
- 2 Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества. — М.: Знание, 1961. — 231 с.
- 3 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1976. — 176 с.
- 4 Дюрягина А.Н., Болатбаев К.Н., Демьяненко А.В. Изучение адсорбции поверхностно-активных веществ на пигментах в лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2002. — № 10. — С. 36–38.
- 5 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — М.: Наука, 1981. — 115 с.
- 6 Чернюк В.В., Демьяненко А.В., Мутанов Г.М., Болатбаев К.Б., Жданов А.С. Усовершенствование вероятностно-детерминированного метода к изучению кинетики гетерогенных процессов // Вестн. УГТУ-УПИ. — 2000. — № 1(9). — С. 238–243.

А.Н.Дюрягина, Н.С.Максимов, К.А.Островной

Лакпен боялған композиция құрамын оңтайландыру кезінде болжай-детерминирленген жоспарлау әдісін қолдану

Макалада болжам-детерминирленген жоспарлауды қолдану арқылы пентафтальді және алкидти-уретанды лакбояу композицияларында бейорганикалық пигмент титан диоксидінің диспергирлену үрдісінің математикалық үлгісі құрастырылған. Математикалық үлгіні шешу негізінде лак-бояу құрамалардың оңтайлы жұмысы анықталған.

A.N.Dyuryagina, N.S.Maksimov, K.A.Ostrovnoy

Using the method of probable-determined planning at optimisation of a compound of lacquered dye-stuff compositions

With application probabilistic deterministic planning the generalized mathematical models of process of dispersing of an inorganic pigment the titan's dioxide in pentaphthol and the alkid-uretan paint and varnish compositions are constructed. On the basis of the solution of mathematical model optimum expenses of paint and varnish components are established.

References

- 1 Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina Ye.A. *Colloid Chemistry*, 2-nd ed., Moscow: Vysshaya shkola, 1992, 414 p.
- 2 Rebinder P.A. *Surface-active substances*, Moscow: Znaniye, 1961, 231 p.
- 3 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Application of surfactants in the paint industry*, Moscow: Khimiya, 1976, 176 p.
- 4 Dyuryagina A.N., Bolatbaev K.N., Demyanenko A.V. *Coating materials and their application*, 2002, 10, p. 36–38.
- 5 Malyshev V.P. *Probabilistic and deterministic planning of the experiment*, Moscow: Nauka, 1981, 115 p.
- 6 Chernyuk V.V., Demyanenko A.V., Mutanov G.M., Bolatbaev K.B., Zhdanov A.S. *Bull. of the Ural State Technical University — UPI*, 2000, 1(9), p. 238–243.

B.Kh.Mussabayeva, L.K.Orazzhanova, S.E.Kudaibergenov, D.S.Kassymbayeva

*Shakarim State University, Semey
(E-mail: binur60@mail.ru)*

Selection of depressor additives for transportation of high-viscositive Kazakhstan oils

By the «cold finger» method were deposited asphaltene-gum-paraffin deposits (AGPD) of Kumkol oil at different temperatures. Their quantity, composition and also efficiency of inhibition of AGPD by depressor additive Dewaxol TM was determined.

Key words: oil, asphaltene-gum-paraffin deposits, rheological properties, depressor additives.

The problem of fight against the asphaltene-gum-paraffin deposits (AGPD) of oil in world practice arose more than 120 years ago and till today remains actual. Due to the steady reduction of reserves of light crude, come to processing heavy oil, enriched with high-melting paraffin hydrocarbons, gum and asphaltene components now. Got in the territory of Kazakhstan oil are high-paraffinic, along with alkanes of a branched structure also contain a lot of normal structure paraffin. The last are characterized by higher values of temperatures of hardening, as defines deterioration of such properties as mobility and viscosity.

Oil deposits are the complex mixture of the high-molecular hydrocarbon compounds containing alkanes of 12–86 % (paraffin, naphthenes, ceresines), gums (1–20 %) and asphaltenes (0,5–45 %), oil oddments (33–41 %), water (0–80 %) and inorganic inclusions (0–37 %) (salt, sand) [1–4].

The improvement of rheological properties of oil under the influence of an additive allows solving the practical problems of a pipeline transportation. The main advantage of application of additives is stability of improvement of rheological properties of oil on all way of driving from a well face to oil refineries even in the composite climatic conditions. However, depressants and inhibitors, which are used now are not effective enough and do not possess the balanced properties. Besides, there are no generalizing recommendations about their application depending on physical and chemical characteristics and component composition of oils in literature.

The goal of this work is the research of rheological behavior of high-paraffinic oils (HPO) and selection of efficient polymeric depressor additives for prevention of AGPD sediment on internal walls of oil pipelines.

Experimental part

The Kumkol oil is characterized by high content of paraffin, and comparably low content of gum and asphaltenes. Therefore, the temperature of flowability loss (T_{lf}) of Kumkol oil, which is in charge of oil transition from free-dispersible in a bound and dispersible state, is high enough, which is caused by the high content of paraffin (Table 1).

T a b l e 1

Component composition and rheological parameters of Kumkol oil

Density, kg/m ³ (at 20 °C)	T_{lf} , °C	Kinematic viscosity, mm/s ² (at 20 °C)	Paraffin, %	Gum, %	Asphaltenes, %
815–818	+6/+9/+12	8–13	12–14	5–6	to 1

Rheological characteristics of Kumkol oil (shear stress of τ , effective viscosity of η , dynamic ultimate strain of shift of τ_0 , flowability coefficient K_f) are presented in Table 2.

From the data presented in table 2 follows that there is a direct dependence of values of shear stress, effective viscosity, dynamic ultimate strain of shift on temperature which is caused by reducing contents of paraffin in oil. Oil of a field Kumkol in temperature range 20–50 °C keeps the Newtonian behavior though is in a free-dispersible state.

By chromatographic method we determined content of normal alkanes with number of carbon atoms from C₄ to C₄₄. It is revealed that the main share of *n*-alkanes in Kumkol oil is the share of group paraffin

$C_{15}-C_{44}$. Among this group in turn, the greatest percentage is the share of paraffin $C_{15}-C_{19}$ (22,1 %) and $C_{20}-C_{29}$ (32,4 %), and the least — of $C_{30}-C_{44}$ (9,8 %).

Table 2

Rheological parameters of Kumkol oil

$t, ^\circ C$	τ, Pa ($D = 5 s^{-1}$)	$\eta, Pa \cdot s$ ($D = 5 s^{-1}$)	τ_0, Pa	$K_f, Pa \cdot s$
60	0,055	0,011	0	0,011
50	0,100	0,020	0	0,020
40	0,726	0,144	0,760	0,054
30	3,619	0,717	2,800	0,208
25	18,16	3,595	23,17	0,534

The process of selection of AGPD of petroleum crudes and the oil subjected to thermal treatment (TT), was investigated by means of the «cold finger» installation modeling of sedimentation process of AGPD on a long distance pipe line (Fig. 1).

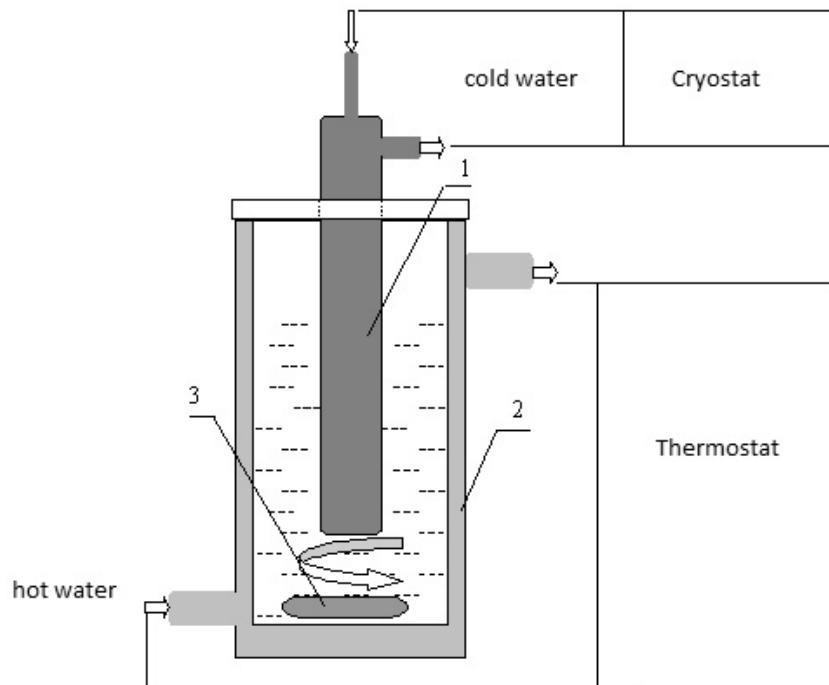


Figure 1. The scheme of the installation modeling of AGPD sedimentation

During the work a steel core cooled up to the temperature which is approximately 3 °C lower than oil T_{lf} . In a glass 350 ml of the oil was poured with a temperature variation from 60 to 20 °C. The AGPD, which have dropped out on a cold steel surface, were removed mechanically and analyzed on a chromatograph.

For a choice of efficient additives the screening of 11 reagents (additives) on ability to depress temperature of loss of flowability of Kumkol oil was carried out.

The experiment made as follows:

Oil of a field Kumkol was heated to the temperature of 60 °C and thermostated within 30 minutes, then entered into oil heated solution of an additive (concentration of the active substance 200, 500 and 1000 ppm) and again thermostated oil within 20 minutes. Then, the oil was cooled on air and the temperature of loss of flowability was measured.

Results and discussion

Results of the researches ASPO allocated from oil without processing and after processing with additives are presented in Tables 3–4 and in Figure 2.

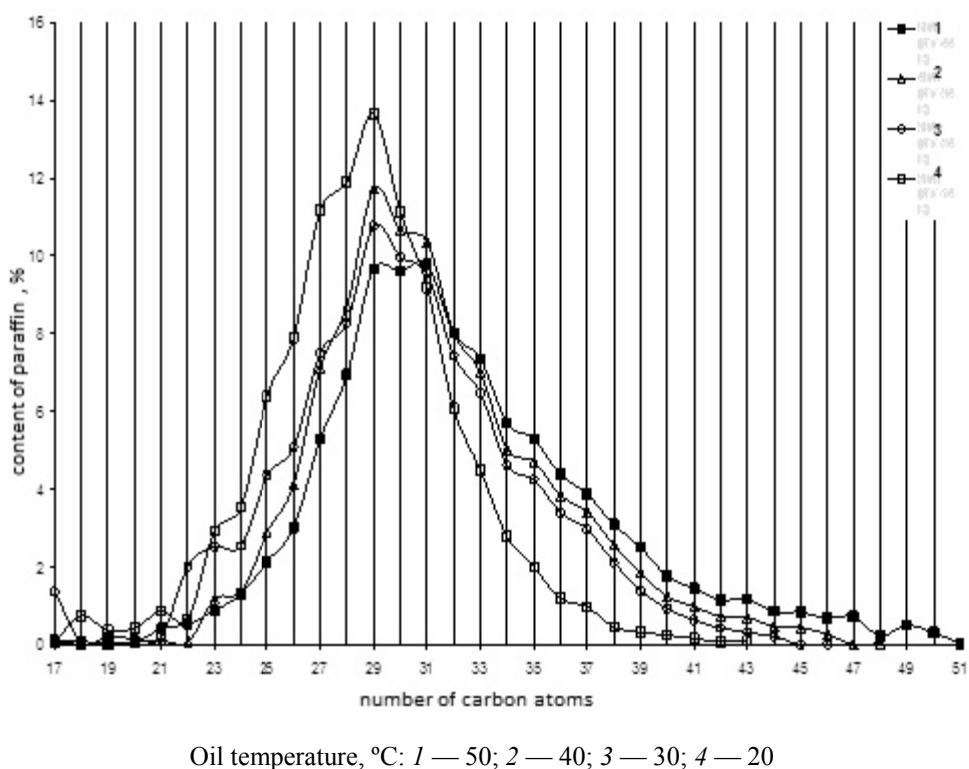


Figure 2. The molecular-mass distribution of paraffin in the allocated AGPD on a «cold» core (core temperature 6°C) from Kumkol oil

Table 3

Quantity of AGPD allocated from Kumkol oil (without processing)

№	T _{oil} , °C	T _{finger} , °C	ΔT, °C	Mass of AGPD, g	Amount of paraffinum durums in AGPD, %	Appearance
1	60	6	54	6,6	23,4	Solid, dense, compact-grained
2	50	6	44	4,8	19,9	Solid, dense, compact-grained
3	40	6	34	7,8	13,7	Solid, friable, coarse-grained
4	30	6	24	7,2	11,1	Solid, coarse-grained
5	20	6	14	7,8	8,6	Friable, fluid at room temperature

The depressor activity of additives was compared to the activity of an additive DMN-2005 (a depressor, copolymer of ethylene with vinyl acetate of production of NPF of «Neftehimtehnology» Kemerovo).

From the number of studied reagents the Dewaxol TM can be distinguished as a depressor additive. Its 200 ppm input in Kumkol oil was accompanied by fall of temperature of loss of flowability of oil to 0 and -3 °C.

The selection of AGPD of Kumkol oil, wrought at 60 °C with addition of the depressor additives DMN-2005 and Dewaxol TM, investigated by means of the «cold core» installation.

Results of research are presented in Table 4.

Table 4

Change of AGPD quantity from Kumkol oil after processing by additives

Sample	Change of AGPD quantity, g				
	1 day	3 day	5 day	10 day	20 day
Kumkol oil TT 60°C (500 ml) + DMN (0,1 ml or 200 ppm of active substance)	4,7	4,7	5,0	5,3	5,5
Kumkol oil TT 60°C (500 ml) + Dewaxol TM (0,1 ml or 200 ppm of active substance)	4,9	5,0	5,5	5,5	5,8

These additives showed the following values of inhibiting power:

Depressor additive DMN-2005: $I_{DMN-2005} = 27\%$.

Depressor additive Dewaxol TM: $I_{Dewaxol\ TM} = 25\%$.

Therefore, the additive Dewaxol TM on value of inhibiting power slightly concedes to the additive DMN-2005.

Thus, the usage of depressor additive Dewaxol TM (produced by Mirriko company, Kazan), consisting of nonionic surface-active substances and polymeric compounds in alcohol-aromatic solvent can be suggested. Inhibiting action of this additive is explained by blocking of crystal growth of paraffin in phase boundary model system — a «cold» core at the expense of what considerably decreases quantity of paraffin sediments, chill point and improvement of rheological behavior.

The molecular-mass distribution of paraffin in the allocated AGPD studied by method of the gas chromatography is presented in Figure 2. From the presented schedules correlation between results of chromatography and laboratory analyses is visible. For investigated oils the following tendency is characteristic — reduction of a difference between oil temperature and temperature of a steel surface of a core in the course of allocation of AGPD on a «cold» core leads to change of the contents long-chain and short-chain paraffin in AGPD. So, the contents in AGPD is short-chain (to C_{30}) alkanes increases with reduction of temperature of investigated oil. In samples of AGPD allocated from oil at high temperature long-chain paraffin prevails (C_{30} above).

Visual supervision and the analysis of component composition showed that the sample of AGPD is non-uniform on a consistence and is divided into firm and friable components. The firm part which is densely linked to a core differs in lack of mechanical impurity and the low maintenance of asphaltenes and gums.

The content of paraffin in firm part of AGPD is lower, in comparison with a friable component. However, according to a chromatogramm, in firm part the greatest content of long-chain C_{27} – C_{48} paraffin is observed. This paraffin also drops out first of all on a core surface, forming the firm, difficult deleted layer. AGPD samples which are dropping out on an internal steel surface of the pipeline consist from dense it is difficult for the deleted part and more friable and easily deleted part.

Conclusion

Thus, if to consider the obtained data within real process of transportation of oil, it is possible to draw the following conclusions:

Loss the long-chain paraffin crystallizing at high temperatures happens at the initial stage especially in case of a big difference between temperature of oil and a wall of a pipe. Thus the quantity of AGPD will be small, but these deposits will represent dense hard-to-remove mass.

For the prevention and decrease in loss of such AGPD it is possible to recommend, not to allow receipts in the oil pipeline with high temperature (50–60 °C) without having achieved decrease in temperature to 30–40 °C.

At a small difference between temperature of oil and a wall of a pipe there is a loss of bigger quantity of AGPD. Data of AGPD will represent more friable easily deleted deposits (owing to the high contents the of short-chain paraffin and asphaltene-gum substances and rather low content of long chain paraffin). For the prevention and decrease in loss of such AGPD the depressor additive combining qualities of inhibitor of paraffin deposits [5] can be used.

It is established that application of the depressor additive Dewaxol TM by quantity of 200 ppm allows reducing the quantity of AGPD by 25 %, and allows Kumkol oil to behave as the Newtonian liquid at sub-zero temperatures. It is defined that the effect from the additive Dewaxol TM remains the for long time after the input. It is also observed both for values of temperature of loss of flowability, and for rheological parameters. Effectiveness of an additive remains 10 days, then, the slight deterioration of cold-fluid properties is observed. The high difference between temperature of oil and temperature of a steel surface (more than 30 °C) promotes the formation of dense, difficult deleted APPD on a metal surface. For decreasing the mass of AGPD formed at transportation of high-paraffinic oils on steel pipelines, and increasing of a share in them friable, easily deleted sediments, it is recommended to support a difference between temperature of oil and a pipeline wall no more than 20 °C and a turbulent mode of a current.

References

- 1 *Kayumov M.Sh., Tronov V.P., Gus'kov I.A., Lipaev A.A.* The accounting of features of formation the asphaltene-gum-paraffin deposits at a late stage of development of oil fields // Oil industry. — 2006. — No. 3. — P. 48–49.
- 2 *Sharifullin A.V., Baybekova L.R., Suleymanov A.T.* Features of composition and structure of oil deposits // Petroleum engineering and gas. — 2006. — No. 6. — P. 19–24.
- 3 *Sharifullin A.V., Baybekova L.R., Hamidullin R.F.* Composition and structure of asphaltene-gum-paraffin deposits of Tatarstan // Petroleum engineering and gas. — 2006. — No. 4. — P. 34–41.
- 4 *Hohlov N.G., Vagapov R.R., Shagitov Z.M., Mustafin A.S.* Removal of asphaltic substances and parafinization of NGDU Yuzharlanneft oil pipelines // Oil industry. — 2006. — No. 1. — P. 110–111.
- 5 *Bogomolov A.I., Gayle A.A., Gromov V.V.* Chemistry of oils and gases. — Moscow: Khimiya, 2007. — 389 p.

Б.Х.Мұсабаева, Л.К.Оразжанова, С.Е.Құдайбергенов, Д.С.Қасымбаева

Жоғары тұтқыр қазақстан мұнайын тасымалдау үшін депрессорлық қосымдар тандау

Мақалада «суық ши» әдісімен Құмкөл кен орны мұнайының құрамындағы асфальтен-шайыр-парафинді шөгінділердің (АШПШ) мөлшері мен құрамы әр түрлі температурада зерттелді. Сондай-ақ Dewaxol ТМ депрессорлық қосымының АШПШ ингибируеу тиімділігі анықталды.

Б.Х.Мұсабаева, Л.К.Оразжанова, С.Е.Кудайбергенов, Д.С.Қасымбаева

Подбор депрессорных присадок для транспортировки высоковязкой казахстанской нефти

В статье методом «холодного стержня» были осаждены асфальтено-смоло-парафиновые отложения (АСПО) нефти месторождения Кумколь при различных температурных режимах. Были определены их количество и состав, а также эффективность ингибирования АСПО депрессорной присадкой Dewaxol ТМ.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Abdraimova, M.R. — PhD doctorate of department of chemistry, Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty.

Absat, Z.B. — Lecturer, Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Bakayev, D.Sh. — Student, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.

Batyrbekova, Zh.D. — Master student of department of chemistry, Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty.

Bayeshov, A.B. — Professor, Doctor of chemical sciences, D.V.Sokolsky Institute of the Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty.

Bekturgenova, A.Zh. — PhD doctorate of Inorganic and technical chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Bulax, J. — Engineer, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Faizullina, I.K. — Master of Chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Fomin, V.N. — Associate Professor of Inorganic and technical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Dik, A.V. — 3rd-grade student, Chemistry faculty, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Dyuryagina, A.N. — Lecturer, Candidate of chemical sciences, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.

Dyusekeeva, A.T. — Associate Professor of Inorganic and technical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Gorbach, D.Yu. — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Havliček, D. — Professor of Department of inorganic chemistry, Charles University, Prague, Czech Republic.

Kakolina, G.M. — Director of Science Research Centre of Polymer Materials of «EICG» LLP, Saran.

Kancher, I.A. — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Karimova, A.B. — Lecturer, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kasenov, B.K. — Chef of the «Laboratory of the thermochemical processes», Professor, Doctor of chemical sciences, Zh.A.Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda.

Kassenov, R.Z. — Leading researcher of Laboratory Engineer Profile «Physico-chemical methods of investigation», Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kassymbayeva, D.S. — Master student of Department of Chemistry, Shakarim State University, Semey.

Kaykenov, D.A. — Specialist of of Laboratory Engineer Profile «Physico-chemical methods of investigation», PhD doctorate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kenzhetayeva, S.O. — Lecturer of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Khassenova, G.T. — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kochegina, E.V. — Lecturer, Associate Professor, Candidate of technical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

- Kudaibergenov, S.E.** — Professor of Department of Chemistry, Doctor of chemical sciences, Shakarim State University, Semey.
- Li Zhijuan** — Researcher of College of Chemistry and Chemical Engineering, China.
- Ma Fengyun** — Professor, Doctor of chemical sciences, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China.
- Makhatova, N.A.** — Master student of Inorganic and Technical Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Maksimov, N.S.** — Student, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Mangystauova, R.T.** — Student of Faculty of natural sciences, Kh.Dosmukhamedov Atyrau State University.
- Matayev, M.M.** — Professor of Department of chemistry, Doctor of chemical sciences, Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty.
- Mukusheva, G.K.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Muratbekova, A.A.** — Lecturer of Chair of Chemical Technology and Petroleum chemistry, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Mussabayeva, B.Kh.** — Head of Department of Chemistry, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Shakarim State University, Semey.
- Mustafin, Ye.S.** — Head of Laboratory Engineer Profile «Physico-chemical methods of investigation», Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Nasirov, R.** — Professor of Department of chemistry, Doctor of chemical sciences, Kh.Dosmukhamedov Atyrau State University.
- Niu Ben** — Ministry of Education, Xinjiang Uyghur Autonomous Region, China.
- Nurdillayeva, R.N.** — Lecturer, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.
- Omarov, H.B.** — Vice-rector, Doctor of technical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Orazzhanova, L.K.** — Associate Professor of Department of chemistry, Candidate of chemical sciences, Shakarim State University, Semey.
- Ostrovnoy, K.A.** — Master of Chemistry, North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Panshina, S.Yu.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Lecturer, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rustembekov, K.T.** — Professor of Inorganic and technical chemistry department, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Salkeeva, A.K.** — Lecturer of Physics chair, Candidate of physical-mathematical sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeeva, L.K.** — Head of Chair of organic chemistry and polymers, Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sarsembayeva, A.Sh.** — Master of chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shambilova, G.K.** — Director of the department of science and innovations, Associate Professor, Doctor of chemical sciences, Kh.Dosmukhamedov Atyrau State University.
- Stoev, M.** — Doctor of chemical sciences, Associate professor, South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria.
- Sugralina, L.M.** — Lecturer of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Associate Professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Taishibekova, Ye.K.** — PhD Doctorate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tuletaev, D.K.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tursinova, Zh.I.** — Master of natural sciences of Department of chemistry, Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty.

Сведения об авторах

Zhou Qixiong — PhD, Researcher of Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, China.

Zhylysbayeva, A.N. — Lecturer, Associate Professor, Candidate of technical sciences, Regional Social Innovative University, Shymkent.

Zhylysbayeva, G.N. — Lecturer, Associate Professor, Candidate of technical sciences, K.A.Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan.