

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 3(75)/2014
Серия **ХИМИЯ**

Шілде–тамыз–қыркүйек
30 қыркүйек 2014 ж.

1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь
30 сентября 2014 г.

Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

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

Бас редакторы — Главный редактор

Е.К.КУБЕЕВ,

академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

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

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук;
З.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.Мальшев, 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.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор *Ж.Т.Нурмуханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

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

Басуға 29.09.2014 ж. кол койылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 9,5 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 108.

Подписано в печать 29.09.2014 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 9,5 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 108.

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

© Карагандинский государственный университет, 2014

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

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

- Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С.* Дисперстік жүйелердегі адсорбциялық үрдістердің өршуіне уайт-спирит негізіндегі органикалық аминтуындыларының молекулалық-массалық құрамының әсері..... 4
- Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С., Кондратов А.А.* Полярсыз ерітіндідегі титан диоксидінің дисперсияның седиментациялық тұрақтылығына органикалық аминтуындының әсерін зерттеу..... 10
- Ыбышев К.С., Сәрсембаев Б.Ш.* Стационарлық электролизді жоғары кернеулі импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ертіндісінен металдық ренийді электротұнбаға түсіру.. 15
- Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Блялов С.А., Мұратбекова А.А.* $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) құрамды ферриттердің термодинамикалық зерттеулері 21
- Әмерханова Ш.К., Александров В.Д., Соболев А.Ю.* $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің күй диаграммаларын тұрғызу..... 26
- Масалимов А.С., Никольский С.Н., Ральченко Е.А., Пустолайкина И.А., Тур А.А.* Парамагнитті жүйелерде жылдам молекулааралық протондық ауысу реакция механизмін квант-тыхимиялық зерттеу..... 33

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

- Мерхатұлы Н., Әбеуова С.Б., Войтичек П., Омарова А.Т., Балмагамбетова Л.Т.* (+)-Ханфиллиннің транс-эвдесманолідтерінің стереобақыланған синтезі..... 39
- Мерхатұлы Н., Әбеуова С.Б., Омарова А.Т., Балмагамбетова Л.Т.* Ханфиллиннен гваянды сесквитерпенді γ -лактондарды синтездеп алу . 44

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

- Шляпов Р.М., Қалиақпарова А.А.* Күл-коқысты қалдықтарын жою мүмкіндіктерін бағалау 48
- Джоу Чи Шон, Нью Бин, Ли Джи Джуан, Ма Фэн Юн, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Булаш Ж.* Көмір суспензияларын коллоидтық диірмен арқылы дайындау және суспензия бөлшектері мөлшерінің көмірді тікелей сұйылту үрдісіне әсері..... 54

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С.* Влияние молекулярно-массового состава органических аминопроизводных на развитие адсорбционных процессов в дисперсных системах на основе уайт-спирита 4
- Дюрягина А.Н., Островной К.А., Бызова Ю.С., Кондратов А.А.* Исследование влияния органического аминопроизводного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана в неполярном растворителе 10
- Ибишев К.С., Сәрсембаев Б.Ш.* Электроосаждение металлического рения из водных растворов перрената аммония в режиме совмещения стационарного электролиза с высоковольтным импульсным разрядом..... 15
- Musstafin E.S., Kasenov R.Z., Pudov A.M., Blyalev S.A., Kaikenov D.A., Muratbekova A.A.* Thermodynamic study of ferrites $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) 21
- Amerkhanova Sh.K., Alexandrov V.D., Sobolev A.Yu.* Construction of phase diagram in systems $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 26
- Masalimov A.S., Nikolskiy S.N., Ralchenko E.A., Pustolaykina I.A., Tur A.A.* Quantum-chemical investigation of the fast intermolecular proton exchange reactions mechanism in paramagnetic systems 33

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Merkhatuly N., Abeuova S.B., Vojtišek P., Omarova A.T., Balmagambetova L.T.* Stereocontrolled synthesis of trans-eudesmanolides from (+)-hanphilline..... 39
- Merkhatuly N., Abeuova S.B., Omarova A.T., Balmagambetova L.T.* Synthesis of guaian sesquiterpene γ -lactones from hanphilline 44

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

- Шляпов Р.М., Калиақпарова А.А.* Оценка возможности утилизации золошлаковых отходов. 48
- Zhou Qixiong, Niu Ben, Li Zhijuan, Ma Fenqyun, Baikenov M.I., Tateeva A.B., Matayeva A.Zh., Bulash Zh.* Preparation of slurry with colloid mill and influence of its particle size on the direct coal liquefaction..... 54

<i>Қабылов А.Т., Аюпова Н.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Газ-ауалы қоспаларды тазартуда қолданылатын жаңа көміртекті материалдарды зерттеу 59	<i>Кабулов А.Т., Аюпова Н.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Исследование новых углеродных материалов, используемых в очистке газовоздушных смесей..... 59
ХИМИЯНЫҢ ӘДІСТЕМЕСІ	МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ
<i>Көкібасова Г.Т., Жұмагулова К.С., Шибеева С.Р., Жүнісова М.С.</i> Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарды ұйымдастыру тиімділігі 68	<i>Көкібасова Г.Т., Жұмагулова К.С., Шибеева С.Р., Жунусова М.С.</i> Эффективность разработки уроков для формирования компетентности..... 68
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР 75	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... 75

УДК 541.183

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова

*Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: yuliya_sidorenko90@mail.ru)*

Влияние молекулярно-массового состава органических аминокпроизводных на развитие адсорбционных процессов в дисперсных системах на основе уайт-спирита

Исследованы объемно-поверхностные свойства растворов аминокпроизводных в уайт-спирите. Установлено образование ассоциированных структур молекул аддитивов ($C_{\text{ККМ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³). Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента (диоксид титана) в зависимости от разновидности аминоксодержащих аддитивов и концентрационных факторов. Доказано, что всем исследуемым разновидностям аминов в системах «растворитель – аминокпроизводное» и «растворитель – аминокпроизводное – пигмент» присущи поверхностно-активные свойства на межфазных границах с воздухом и твердой поверхностью, усиливающиеся по мере увеличения их молекулярно-массового состава.

Ключевые слова: объемно-поверхностные свойства, ассоциаты молекул, адсорбция, диоксид титана, межфазная граница, аминокпроизводные, молекулярно-массовый состав.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) играют сложную и многообразную роль в процессе получения лакокрасочных материалов (ЛКМ). Это смачивание и диспергирование пигментных агломератов, стабилизация тонкодисперсных состояний в течение длительного времени, регулирование реологических характеристик суспензий [1–3]. Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень концентрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем [4]. Кроме того, ЛКМ, будучи многокомпонентными системами, имеют различные типы межфазных поверхностей. В этой связи нами исследованы бинарные и тройные системы с целью изучения поверхностной активности на границе с воздухом и твердой поверхностью трех разновидностей аминокпроизводных.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись три разновидности аминокпроизводных (АП):

- 1) смесь первичных и вторичных аминов класса АС (молекулярная масса — 283 а.е.м.; аминное число (мг НСl/г) — 30), синтезированная лабораторией ФХМИ СКГУ [5];
- 2) технический продукт конденсации растительных масел с диаминами под торговой маркой «Диспергатор Телаз Д» (молекулярная масса — 2121 а.е.м.; аминное число (мг НСl/г) — 32), производитель — Автоконинвест, Россия;
- 3) технический продукт, смесь высокомолекулярных аминов ПЭПА (молекулярная масса — 2450 а.е.м.; аминное число (мг НСl/г) — 31), производитель — ОАО «УралХимПласт», Россия.

Структуры азотсодержащих аддитивов показаны на рисунке 1.

В качестве растворителя использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78) — смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, полученную прямой перегонкой нефти (плотность 0,790 г/см³

(при 20 °С), массовая доля ароматических углеводородов не более 16 %, содержание механических примесей и воды отсутствует), производитель — ТОО «Фонд-2», Казахстан.

В качестве пигмента применялся диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9804–84) рутильной формы (массовая доля диоксида титана рутильной формы — 95 %), производитель — ЧАО «Крымский титан», Украина.

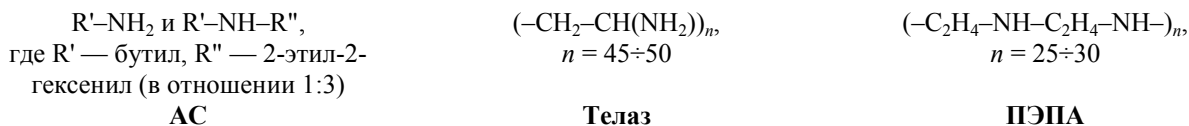


Рисунок 1. Химические структуры азотсодержащих аддитивов

Исследовали поверхностно-активный эффект трех аминокислотных производных в области концентраций: $C_{\text{АП}} = 0 \div 8$ моль/м³ при $T = 293$ К.

Измерение поверхностного натяжения жидкой фазы на границе с воздухом осуществляли на приборе Ребиндера по методу наибольшего давления пузырька. Динамическую вязкость приготовленных растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 ($d = 0,56$ мм) в термостатируемом режиме [6].

Количество адсорбированных аминокислотных производных на твердой поверхности диоксида титана определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до и после адсорбции:

$$\Gamma_{\text{уд}} = \frac{(C_0 - C_i)}{m \cdot V},$$

где Γ — количество адсорбированного АП, моль/г; C_0 — равновесная концентрация АП в растворе, моль/м³; C_i — равновесная концентрация АП в растворе после адсорбции на диоксиде титана, моль/м³; m — навеска пигмента, г; V — объем раствора АП, м³.

Для приготовления суспензий использовали раствор фиксированной концентрации аминокислотного в уайт-спирите ($V = 0,00025$ м³), в который дозировали постоянную навеску пигмента массой 0,5 г. Все опыты проводили в условиях термостатирования и при постоянном перемешивании в течение 60 мин, что, по данным предварительных кинетических исследований, оказалось достаточным для достижения равновесных состояний. По завершении операций суспензии быстро разделяли центрифугированием.

Контроль за содержанием аминокислотных производных в жидкой фазе осуществляли по изменению коэффициента пропускания (T , % при $\lambda = 440$ нм), исходя из калибровочной зависимости $T = f(C_{\text{АП}})$ для каждого образца при заданной температуре.

Результаты и их обсуждение

Система «растворитель – аминокислотное»

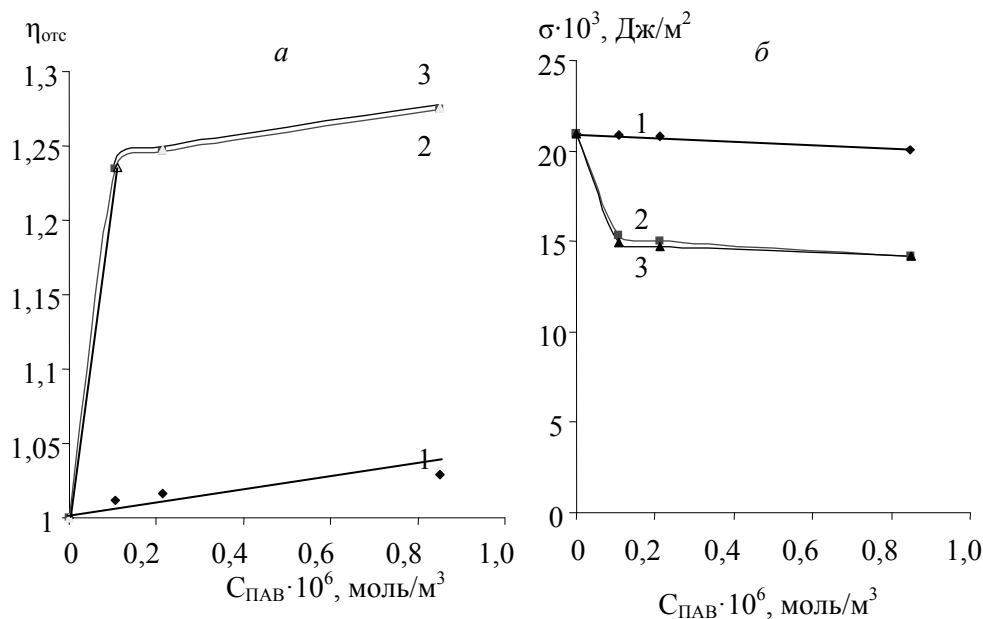
Результаты реологических исследований растворов аминокислотных производных в уайт-спирите представлены на рисунке 2.

Анализ изменения относительной вязкости растворов низкомолекулярного АС показал (рис. 2а), что при постоянной температуре ($T = 293$ К) по мере увеличения концентрации наблюдается прямо пропорциональное увеличение вязкости, характерное для ньютоновских жидкостей. Эти результаты согласуются с противоположной динамикой изменения поверхностного натяжения (рис. 2б), которая контролируется концентрацией истинно растворенного ПАВ, т.е. находящегося в молекулярной форме; повышение $\eta_{\text{отн}}$ в растворах аминокислотных производных сопровождалось уменьшением σ .

Абсолютно иной характер объемно-поверхностных свойств демонстрируют две другие разновидности аминокислотных производных. На изотермах поверхностного натяжения растворов высокомолекулярных Телаз и ПЭПА (рис. 2б, кривые 2 и 3) можно выделить два характерных участка:

1 — линейное уменьшение σ в области малых концентраций ($C \leq 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³);

2 — $\sigma = \text{const}$ ($15 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) за пределами указанного концентрационного порога, что указывает на перестройку системы от молекулярного раствора ПАВ к системе, в которой молекулы ПАВ все в большей степени оказываются в самоассоциированном состоянии, т.е. в форме мицелл.



1 — АС; 2 —Телаз; 3 — ПЭПА

Рисунок 2. Влияние концентрации аминокпроизводных на относительную вязкость растворов (а) и поверхностное натяжение на границе Ж/Г (б) при $T = 293$ К

Образование ассоциированных структур подтверждает существенное отклонение от прямой зависимости $\eta_{отн} = f(C)$ при концентрации свыше $0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³, т.е. после достижения критической концентрации мицеллообразования (рис. 2а, кривые 2 и 3). Сравнение поверхностной активности на границе «раствор–воздух» показывает, что значения $g = -\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc}$ высокомолекулярных аминокпроизводных практически одинаковы ($g = 53,1$ Дж·м/моль) и превышают в 50 раз этот показатель для низкомолекулярного АС.

Система «растворитель – аминокпроизводное – пигмент»

При появлении в системе новой, энергетически более предпочтительной межфазной поверхности (диоксид титана) прослеживается отчетливо выраженная взаимосвязь между молекулярно-массовым составом аминокпроизводных и значениями адсорбции (рис. 3).

Аппроксимированные в области Генри изотермы адсорбции имеют вид: $\Gamma_1 = 1,57 \cdot C_{АС}$; $\Gamma_2 = 3,89 \cdot C_{ТЕЛАЗ}$; $\Gamma_3 = 13,25 \cdot C_{ПЭПА}$.

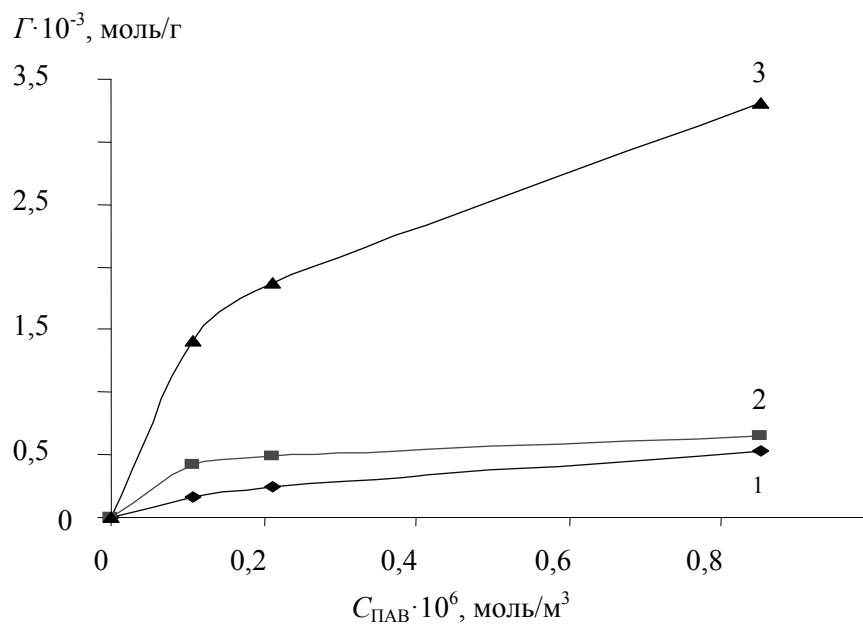
Из сопоставления адсорбционной емкости пигмента, определяемой соотношением $d\Gamma/dC_{ПАВ}$, можно заключить, что этот показатель увеличивается в ряду ПЭПА > Телаз > АС.

Для ленгмюровской зависимости, описывающей монослойное заполнение поверхности TiO_2 аминокпроизводными, характерно отклонение от прямолинейности (рис. 4).

Природу этих отклонений можно объяснить наличием на поверхности энергетических центров, резко отличающихся по своей адсорбционной активности. Поверхностная неоднородность характерна для пигментов, поскольку они, как правило, не являются чистыми химическими соединениями и содержат некоторое количество примесей с определенной микро- и макроструктурой [7].

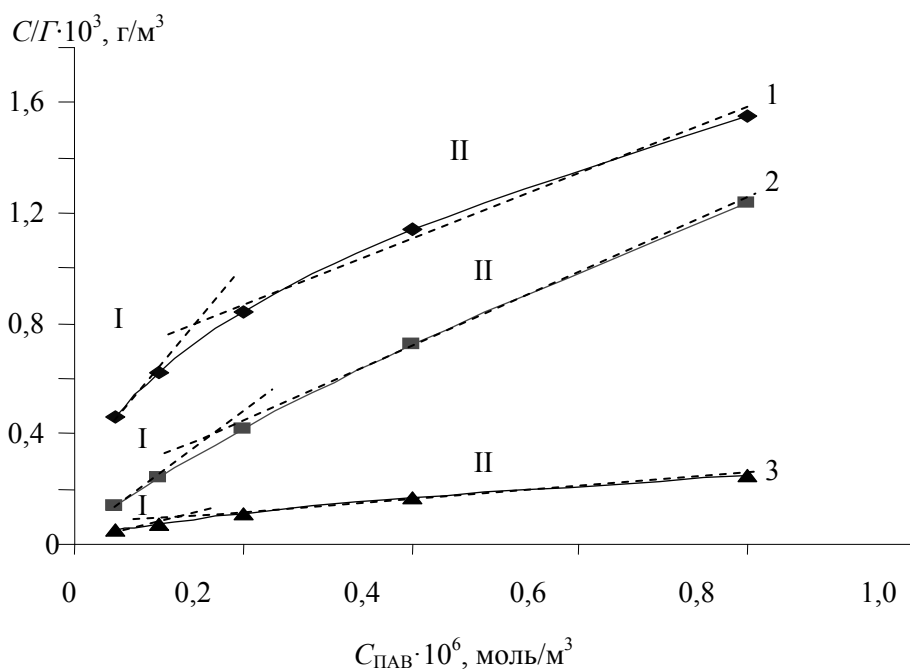
При этом первая ступень (I, рис. 3) отвечает заполнению более активных центров, а вторая (II, рис. 3) — заполнению следующих по активности центров.

Об этом свидетельствуют полученные константы Ленгмюра (K), характеризующие энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом; значение K на I ступени больше в 3,3÷5,8 раз, чем на II ступени (см. табл.).



1 — АС; 2 — Телаз; 3 — ПЭПА; $T = 293$ К

Рисунок 3. Зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ



1 — АС; 2 — Телаз; 3 — ПЭПА; $T = 293$ К

Рисунок 4. Зависимость величины C/Γ от концентрации ПАВ

Параметры равновесной адсорбции при $T = 283 \text{ K}$

I степень				
Наименование ПАВ	A_{∞} , моль/г	$K \cdot 10^6$, м ³ /моль	Степень заполнения, Θ	
			$C_{\text{ПАВ}} = 0,05 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³	$C_{\text{ПАВ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³
АС	0,000398	0,009409	0,356566	0,525689
Телаз	0,000544	0,037297	0,717183	0,835302
ПЭПА	0,002487	0,016280	0,505381	0,671432
II степень				
Наименование ПАВ	A_{∞} , моль/г	$K \cdot 10^6$, м ³ /моль	Степень заполнения, Θ	
			$C_{\text{ПАВ}} = 0,2 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³	$C_{\text{ПАВ}} = 0,8 \cdot 10^{-6}$, моль/м ³
АС	0,000865	0,001812	0,265951	0,591707
Телаз	0,000738	0,008386	0,626486	0,870283
ПЭПА	0,004390	0,003355	0,401520	0,728526

Оценка предельной адсорбции (A_{∞}) и степени заполнения поверхности пигмента (Θ) показала, что доля менее активных энергетических центров превалирует. Так, показатели A_{∞} на второй ступени (в сравнении с первой) примерно в 2 раза выше, а сопоставимые значения Θ ($\Delta\Theta$ не более 0,1) для каждого аминпроизводного достигаются при значительно больших концентрациях ПАВ. Полученные результаты подтверждаются литературными данными [8], согласно которым для рутильного TiO_2 марки Р-02 модифицирование поверхности на стадии его изготовления, помимо соединений Zn, включает также соединения Al и Si. Даже при общем содержании оксидов Zn, Al, Si около 5 % эти адсорбционные центры имеют значительно большую силу, чем поверхность химически чистого TiO_2 .

Таким образом, поверхностно-активные свойства на межфазных границах с воздухом и твердой поверхностью присущи всем трем разновидностям аминов и существенно усиливаются по мере увеличения их молекулярно-массового состава.

В соответствии с классификацией Ребиндера [9] их можно отнести к поверхностно-активным веществам смачивающего и диспергирующего действия. Последнее чрезвычайно важно для любой лакокрасочной композиции, в состав которой входит растворитель уайт-спирит.

Список литературы

- 1 Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев М.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. — Л.: Химия, 1988. — 127 с.
- 2 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1976. — 176 с.
- 3 Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск: Изд. СКГУ, 2005. — 184 с.
- 4 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. — М.: Бином, 2007. — 528 с.
- 5 Патент РК № 14466. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов // Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корыгина О.Г. — 2004.
- 6 Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
- 7 Ермилов П.И. и др. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
- 8 Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. — М.: Пэинт-Медиа, 2005. — 167 с.
- 9 Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. — 348 с.

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова

Дисперстік жүйелердегі адсорбциялық үрдістердің өршуіне уайт-спирит негізіндегі органикалық аминтуындыларының молекулалық-массалық құрамының әсері

Мақалада аминтуындылардың уайт-спириттегі ерітінділерінің көлемдік беттік қасиеттері зерттелді. Аддитив молекулаларының ассоцирленген құрамдарының ($C_{\text{ККМ}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м³) түзілуі және

пигмент (титан диоксиді) бетіндегі адсорбцияның аминді аддитивтердің түрі мен концентрациялық факторларға байланысты тепе-теңдік сипаттамалары анықталды. «Ерітінді – аминтуынды» және «ерітінді – аминтуынды – пигмент» жүйелерінде барлық зерттелген аминдік түрлерге ауамен және қатты бетпен фазааралық шекаларда олардың молекулалық-массалық құрамының үлкею барысында күшейетін беттік-белсенділік қасиеттер тән болатыны дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, K.A.Ostrovnoy, Yu.S.Byzova

Influence of molecular-mass structure of organic amine derivatives on development of the adsorptive processes in disperse systems on the basis of white spirit

Volume and superficial properties of solutions of amine derivatives in white spirit are investigated. Formation of the associated structures of molecules additives is established ($C_{CCM} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ mole/m³). Equilibrium characteristics of adsorption on a pigment surface (the titan dioxide) depending on a version the amine containing additives and concentration factors are defined. It is proved that in «solvent – amine derivative» and «solvent – amine derivative – pigment» systems surface-active properties on interphase borders with air are inherent in all studied kinds of amines.

References

- 1 Indeikin E.A., Leibzon L.N., Tolmachev M.A. *Pigmentirovanie lakokrasochnyh materialov*, Leningrad: Khimiya, 1988, 127 p.
- 2 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshhestv v lakokrasochnoj promyshlennosti*, Moscow: Khimiya, 1976, 176 p.
- 3 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. *Modifitsirovanie kompozitov poverhnostno-aktivnymi veshhestvami*, Petropavlovsk: SKGU Publ., 2005, 184 p.
- 4 Holmberg K., Jjonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Poverhnostno-aktivnye veshhestva i polimery v vodnyh rastvorah*, Moscow: Binom, 2007, 528 p.
- 5 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. *Patent RK № 14466. Sposob poluchenija ingibitora kislotnoj korrozii metallov*, 2004.
- 6 Frolov Yu.G., Grodskiy A.S. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoj himii*, Moscow: Khimiya, 1986, 216 p.
- 7 Ermilov P.I. et al. *Pigmenty i pigmentirovannye lakokrasochnye materialy*, Leningrad: Khimiya, 1987, 200 p.
- 8 Skorokhodova O.N., Kazakova E.E. *Neorganicheskie pigmenty i ih primeneniye v lakokrasochnyh materialah*, Moscow: Paint-Media, 2005, 167 p.
- 9 Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A. *Kolloidnaya khimiya*, Moscow: Moscow University publ., 1982, 348 p.

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова, А.А.Кондратов

Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск
(E-mail: yuliya_sidorenko90@mail.ru)

Исследование влияния органического аминокпроизводного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана в неполярном растворителе

Изучено влияние аминокпроизводного (АС) на седиментационную устойчивость частиц пигментированного диоксида титана в уайт-спирите. Установлено, что при увеличении концентрации АС вплоть до $0,005$ моль/дм³ процессы седиментации уменьшаются не менее чем в 3 раза. Определено, что в тех же концентрационных пределах ($C_{AC} \leq 0,0035$ моль/дм³) происходит увеличение удельного количества частиц TiO₂ от 1048 до 1552–1619 и, за счет разрушения агрегатов, соответствующее уменьшение среднестатистического диаметра на 24 %. Доказано, что АС в неполярной среде растворителя проявляет свойства поверхностно-активного вещества смачивающего, дезагрегирующего и стабилизирующего действия по отношению к пигментированному TiO₂.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, АС, седиментационная устойчивость, диоксид титана, стабилизирующее действие, удельное количество частиц, среднестатистический диаметр.

При разработке наполненных лакокрасочных материалов необходимо обеспечить агрегативную и седиментационную устойчивость, что предотвращает образование плотного пигментного осадка при хранении эмали или краски. В связи с этим огромный практический интерес представляют дифильные соединения, играющие роль поверхностно-активных веществ (ПАВ) стабилизирующего действия. При этом эффективность свойств ПАВ определяется структурой и длиной углеводородного радикала, а также природой и содержанием полярных групп [1–2].

В настоящей работе приведены и обсуждены экспериментальные исследования влияния органического аминокпроизводного на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана.

Объекты исследования

Объектом исследования являлось органическое аминокпроизводное — смесь первичных и вторичных аминов класса АС (молекулярная масса — 283 а.е.м.; аминное число (мг HCl/г) — 30), синтезированная лабораторией ФХМИ СКГУ [3].

Структура аминоксодержащего аддитива (АС): R'–NH₂ и R'–NH–R'', где R' — бутил; R'' — 2-этил-2-гексенил (в отношении 1:3).

В качестве растворителя использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78) — смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов, полученную прямой перегонкой нефти (плотность $0,790$ г/см³ (при 20 °С), массовая доля ароматических углеводородов не более 16 %, содержание механических примесей и воды отсутствует), производитель — ТОО «Фонд-2», Казахстан.

В качестве пигмента применялся диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9804–84) рутильной формы (массовая доля диоксида титана рутильной формы — 95 %), производитель — ЧАО «Крымский титан», Украина.

Методика проведения эксперимента

Влияние концентрации аминоксодержащего аддитива на седиментационную устойчивость суспензий диоксида титана в уайт-спирите определяли пипеточным методом. Сущность данного метода заключалась в отборе строго определенного объема оседающей суспензии через различные промежутки времени на высоте h и нахождении массы твердофазных частиц в отобранной пробе.

В опытах варьировали содержание АС ($C_{AC} = 0 \div 0,014$ моль/дм³ на массу пигмента), время отбора суспензии ($\tau = 10 \div 28800$ с). Массу диоксида титана в суспензиях задавали постоянной — 3,86 г. Исследования проводили при комнатной температуре 20 °С.

Для более полного смачивания порошка диоксида титана и стабилизации всех равновесных характеристик суспензию перемешивали 30 мин.

Пробирку с суспензией закрепляли в неподвижный штатив и, через установленные промежутки времени, отбирали 1,5 мл суспензии, опуская пипетку на глубину 2/3 пробирки. Пробу помещали

в фарфоровую чашку, доведенную до постоянной массы, и выпаривали до полного испарения легколетучего растворителя. Остатки нелетучей органической части суспензии сжигали в муфельной печи при 600 °С. Далее находили массу пигмента с точностью до 0,001 г.

На основании полученных данных были построены типичные кинетические зависимости седиментации (рис. 1). На зависимости седиментационного осаждения частиц пигмента изучаемых систем можно выделить два участка: первый участок — последовательное осаждение частиц пигмента TiO_2 ; второй — выход кривых на насыщение к моменту завершения процесса осаждения.

Динамика осаждения частиц пигмента характеризуется скоростью седиментации, которую находили графически. Для этого к первому прямолинейному участку проводили касательную и рассчитывали тангенс угла наклона. Скорость (г/с) определяли по уравнению: $V = \text{tg } \alpha$.

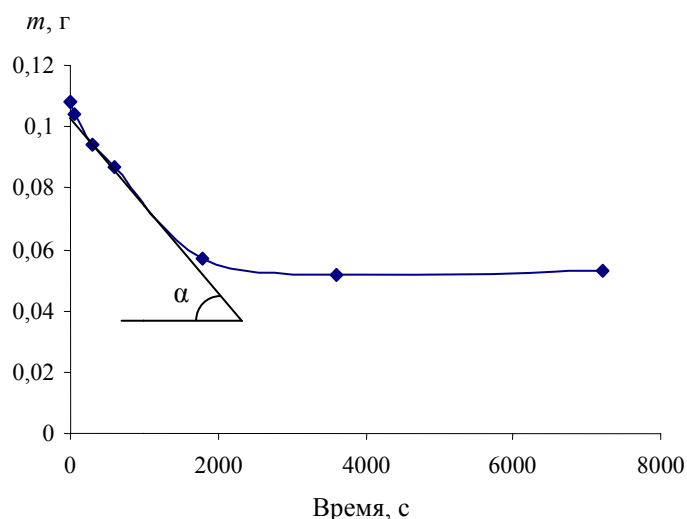
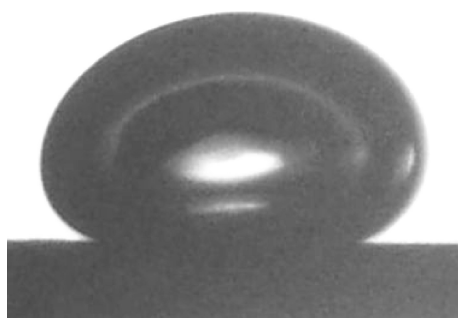


Рисунок 1. Типичная зависимость массы пигмента от времени его осаждения, $C_{ПДВ} = 0 \%$

Дисперсный состав пигментированного диоксида титана в суспензиях определяли компьютерно-оптическим методом по среднестатистическому диаметру d и удельному количеству частиц N [4].

Для измерения краевых углов смачивания использовали метод адгезированного пузырька воздуха. Методика эксперимента была разработана так, чтобы получить изображение газового пузырька (рис. 2), подведенного под нижнюю поверхность кристалла (диоксид титана), погруженного (на незначительную глубину) в исследуемый раствор [5].



$$C_{AC} = 0,0035 \text{ моль/дм}^3; T = 293 \text{ К}$$

Рисунок 2. Краевой угол на границе «раствор АС – воздух – диоксид титана»

Геометрические параметры пузырька — высоту h и диаметр основания d фиксировали на проецируемом изображении. Значения $\cos \theta'$ рассчитывали по формуле

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

Краевой угол θ между твердой поверхностью и касательной к точке соприкосновения трех фаз находили, используя выражение

$$\theta = 180^\circ - \theta'$$

Результаты и их обсуждение

В аминоксодержащих суспензиях диоксида титана в уайт-спирите (рис. 3) при увеличении концентрации АС вплоть до $0,005 \text{ моль/дм}^3$ процессы седиментации уменьшаются не менее чем в 3 раза (в сравнении с базовым вариантом без АС). При дальнейшем повышении концентрации АС скорость осаждения частиц пигмента оставалась неизменной и стабилизировалась на минимальном уровне — $0,0003 \text{ г/с}$.

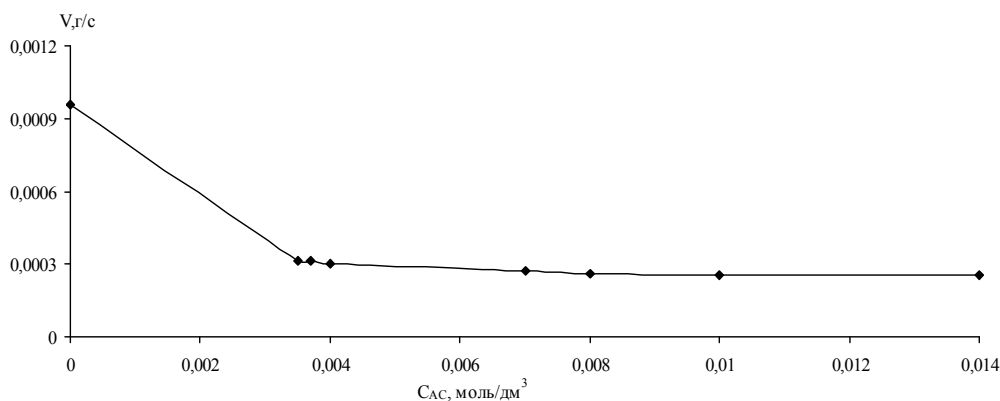


Рисунок 3. Зависимость скорости седиментации частиц пигмента от концентрации АС в уайт-спирите

Установленные закономерности седиментации согласуются с характером изменения дисперсного состава твердой фазы и одновременно находят объяснения с позиции дезагрегирующего и стабилизирующего эффектов вводимого АС (рис. 4).

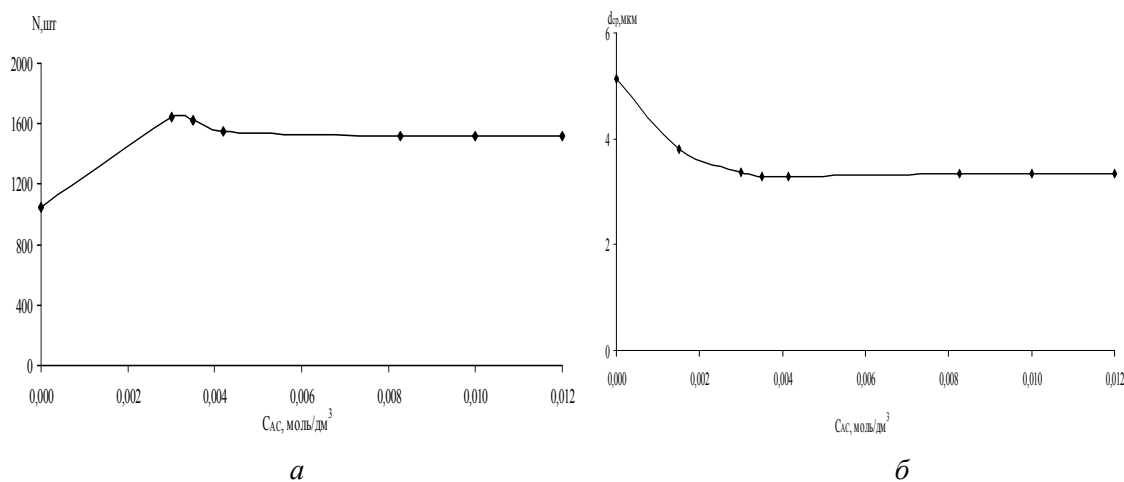


Рисунок 4. Влияние содержания аминоксодержащего на удельное количество частиц TiO_2 (а) и среднестатистический диаметр частиц TiO_2 (б)

В тех же концентрационных пределах ($C_{АС} \leq 0,0035 \text{ моль/дм}^3$) фиксировали увеличение удельного количества частиц TiO_2 от 1048 до 1552–1619 и, за счет разрушения агрегатов, соответствующее уменьшение среднестатистического диаметра на 24 % (от 5,13 до 3,28 мкм).

Таким образом, именно уменьшение размеров частиц пигмента и вызывало снижение скорости их осаждения, происходящее под действием меньшей силы тяжести.

Расклинивающее действие АС (эффект Ребиндера) происходит в результате адсорбционного понижения прочности агрегатов при показателях $\Gamma_{уд} \leq 0,00009 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 5).

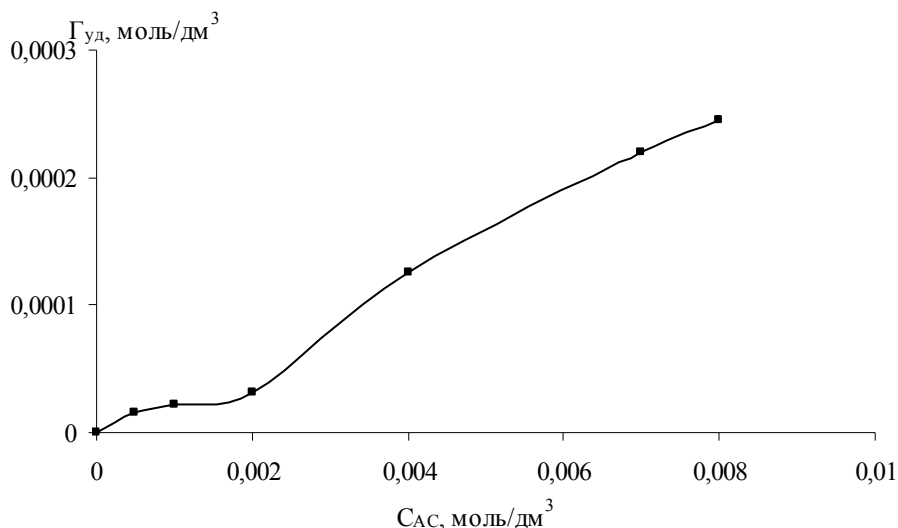


Рисунок 5. Зависимость удельной адсорбции от содержания АС в растворе

Дальнейшее концентрирование ПАВ способствовало формированию на новообразованных поверхностях частиц все более плотных адсорбционно-сольватных оболочек (рис. 6), которые обеспечивают стабилизацию системы. Последнее подтверждает лиофилизация поверхности диоксида титана (уменьшение значений краевых углов смачивания θ), максимум которой ($\Delta\theta$) составляет 10–12° в области концентраций АС от 0,0035 до 0,012 моль/дм³ (в сравнении с базовым вариантом — без ПАВ).

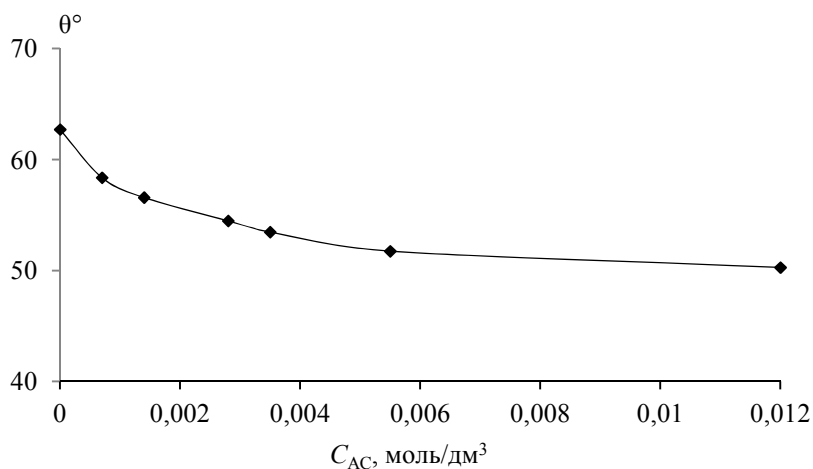


Рисунок 6. Влияние содержания аминокпроизводного в суспензии на величину краевого угла смачивания поверхности диоксида титана

Таким образом, результаты комплекса физико-химических исследований аминокпроизводного в системе «уайт-спирит – диоксид титана» доказывают, что синтезированный нами АС в неполярной среде растворителя проявляет свойства ПАВ смачивающего, дезагрегирующего и стабилизирующего действия по отношению к пигментированному TiO_2 .

Список литературы

- 1 Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. — М.: Химия, 1979. — 176 с.
- 2 Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск, 2005. — 184 с.

3 Патент РК № 14466. Способ получения ингибитора кислотной коррозии металлов // Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Нурушов А.К., Корягина О.Г. — 2004.

4 Дюрягина А.Н., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н., Островной К.А., Кондратов А.А. Использование компьютерных технологий при исследовании процессов дезагрегации пигментов в модифицированных дисперсных системах // Вестн. Караганд. ун-та. — 2013. — № 2(70). — С. 31–37.

5 Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 232 с.

А.Н.Дюрягина, К.А.Островной, Ю.С.Бызова, А.А.Кондратов

Полярсыз ерітіндідегі титан диоксидінің дисперсияның седиментациялық тұрақтылығына органикалық аминтуындының әсерін зерттеу

Мақалада аминтуындының (АС) уайт-спириттегі пигменттелген титан диоксидінің бөлшектерінің седиментациялық тұрақтылығына әсері зерттелді. АС концентрациясын $0,005 \text{ моль/дм}^3$ дейін көбейткеннің өзінде седиментация үрдістерінің 3 еседен кем емес артуы нақтыланды. Сол концентрациялық аралықтарда ($C_{AC} \leq 0,0035 \text{ моль/дм}^3$) TiO_2 бөлшектерінің меншікті мөлшерінің 1048-ден 1552–1619-ға дейін агрегаттардың бұзылуы есебінен орташа статистикалық диаметрдің 24 % азаюына сәйкес артатыны анықталды. Полярсыз ерітінді ортасында АС пигменттелген TiO_2 -ге қатысты суландырғыштық әрекеттер жасайтын беттік белсенді заттардың қасиеттерін көрсететіні дәлелденді.

A.N.Dyuryagina, K.A.Ostrovnoy, Yu.S.Byzova, A.A.Kondratov

Research of organic amine derivative's influence on sedimentation stability of dispersions of the titan dioxide in unpolar solvent

Amine derivative's (AC) influence on sedimentation stability of particles of the pigmented titan dioxide in white spirit is studied. It is established that at increase in concentration the AC up to $0,005 \text{ mole/dm}^3$ processes of sedimentation decrease not less than by 3 times. It is defined that in the same concentration limits ($C_{AC} \leq 0,0035 \text{ mole/dm}^3$) the increase in specific quantity of particles of TiO_2 from 1048 to 1552–1619 and, due to destruction of the units, the corresponding reduction of average diameter by 24 %. It is proved that the AC in the unpolar environment of solvent shows properties of surface-active substance of moistening, dis-aggregating and stabilizing actions in relation to pigmented TiO_2 .

References

- 1 Tolstaya S.N., Shabanova S.A. *Primenenie poverhnostno-aktivnyh veshhestv v lakokrasochnoj promyshlennosti*, Moscow: Khimiya, 1979, 176 p.
- 2 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. *Modificirovanie kompozitov poverhnostno-aktivnymi veshhestvami*, Petropavlovsk, 2005, 184 p.
- 3 Bolatbaev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korygina O.G. *Patent RK № 14466. Sposob polucheniya ingibitora kislotnoy korrozii metallov*, 2004.
- 4 Dyuryagina A.N., Sidorenko Yu.S., Ismagambetova D.N., Ostrovnoy K.A., Kondratov A.A. *Vestnik Karagandinskogo universiteta*, 2013, 2(70), p. 31–37.
- 5 Summ B.D., Goryunov Yu.V. *Fiziko-himicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya*, Moscow: Khimiya, 1976, 232 p.

К.С.Ыбышев¹, Б.Ш.Сәрсембаев²

¹Ж.Н.Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды;

²Қазтұтынуодағы Қарағанды экономикалық университеті
(E-mail: bolat_s@mail.ru)

Стационарлық электролизді жоғары кернеулі импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ертіндісінен металдық ренийді электротұнбаға түсіру

Мақалада математикалық жоспарлау әдісі арқылы металдық ренийдің электролиттік тұнбаға түсуіне әр түрлі факторлардың әсерлері туралы мәліметтер зерттелді. Зерттеу барысында процестің математикалық үлгісі алынды. Электролизді жүргізудің оңтайлы параметрлері анықталды.

Кілт сөздер: металдық рений, электролиз, математикалық жоспарлау, электролиттік тұнба.

Металдық ренийді алудың әдістерінің біріне оның сулы ертінділерінен электролиз арқылы алу әдісін жатқызуға болады. Бұл үрдіс көптеген авторлармен зерттеліп, қазіргі кезде ғылымда едәуір теориялық және практикалық қызығушылық туғызуда [1–4].

Практикалық қызығушылық, бір жағынан, ренийді ертінділерден таза металл түрінде бөліп алуды қамтамасыз етуге негізделсе, екінші жағынан — ренийді арнаулы мақсаттарда қолданылатын гальваникалық жабын ретінде қолдану мүмкіншіліктерін анықтауға негізделген. Ал теориялық тұрғыдан қарастыратын болсақ, электротұнбаға түсіру кезінде рений аниондардан бөлініп шығады, ал металдардың аниондардан тотықсыздану механизмі әлі толық зерттелмеген.

Ренийді электротұнбаға түсіруде мына құрамдағы электролитті ваннаға (рН 0,9–1,0) г/дм³ калий перренаты — 50; аммоний перренаты — 50; күкірт қышқылы — 100; аммоний сульфаты — 60 басымдылық беріледі [5].

Электролиз осы металдың таза ұнтағын алудың бірден бір тәсілі болуына қарамастан, перренат ионын металға дейін электрохимиялық тотықсыздандыру бірқатар қиындықтарға байланысты кең қолданыс таппады.

Осы қиындықтардың біріне бұл металдағы сутегінің асқын кернеулілігінің өте төмендігін жатқызуға болады. Бұл жерде ренийдің ток бойынша шығымдылығы ең ары кеткенде 30 % аспайды [6]. Сондай-ақ бұл процесс баяулығымен, тұнбаны электродтан бөліп алу қиындығымен және электролиттен бөліп алудың толық еместігімен сипатталады. Міне, сондықтан ток бойынша шығымдылығын арттыру мақсатында электролиз процесін қарқындату өте маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Осыған байланысты біз электродтар арасындағы кеңістікте ұшқын разряд түріндегі жоғары кернеулік импульстық әсерді кәдімгі электролиттік тұнбаға түсірумен қосарластыра жүргізу арқылы ерітіндіден электрохимиялық жолмен рений алудың принципті жаңа әдісін ұсындық [7]. Қосарланған электрохимиялық әсердің нәтижесінде процестің жүру жылдамдығы мен толықтығы шұғыл артып, тұнбаның сапасы артады және электродтан тұнбаның бөлінуі жеңілдейді. Мұнда ток бойынша шығымдылық стационарлық электролиздік процесті қарқындату және сутегіні бөлуге кететін ток шығынын азайтуға байланысты айтарлықтай артады.

Қазақстанда металдық ренийді өндіруге жетерліктей шикізат қоры бар, бірақ тиімді технологиялардың жоқтығынан негізінен рений қышқылы тұздарын (аммоний перренаты) шығарумен шектеледі («Жезқазғанредмет» РМК). Міне, осы себептен металдық ренийді алуға бағытталған зерттеулер зор экономикалық басымдықтарға ие.

Зерттеу жұмыстарын жүргізу үшін біз жоғары кернеулі импульстық разрядты, тұрақты токпен жүргізілетін кәдімгі электролизбен қосарластыра жүргізуге мүмкіндік беретін арнаулы қондырғы жасап дайындадық (1-сур. кара).

Перренат-ионды катодтық тотықсыздандыру үшін тәжірибелік жұмыстарды математикалық жоспарлау әдістемесімен жүргіздік [8, 9].

Металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығына аммоний перренатының концентрациясы, электролиздің жүру ұзақтығы, жоғары вольтты кернеудің мөлшері, катодтық тығыздық және күкірт қышқылының концентрациясының әсері зерттелді (1-кесте).



1-сурет. Қондырғының сыртқы бейнесі

1 - кесте

Зерттелетін факторлар және олардың деңгейлері

Факторлар	Деңгейлер				
	1	2	3	4	5
X_1 — токтың катодтық тығыздығы, кА/м^2	12	14	16	18	20
X_2 — аммоний перренатының концентрациясы, г/дм^3	10	20	30	40	50
X_3 — процестің журу ұзақтығы, мин	15	30	45	60	75
X_4 — электролиттегі H_2SO_4 концентрациясы, г/дм^3	20	40	60	80	100
X_5 — разряд берушідегі кернеу, кВ	4	6	8	10	12

Тәжірибелер жоғары кернеулі разрядты, стационарлық электролизбен қосарластыра жүргізілетіндіктен, өзіміз дайындаған белгілі бір конструкциялық ерекшеліктері бар арнаулы ұяшықта жүргізілді.

Разрядтық блоктағы электродтық материалдар ретінде платина, вольфрам және тантал таңдалынып алынды. Төменгі тізбекті анод — платина және жоғары вольтты анод — вольфрамнан жасалды. Катод екеуіне де ортақ және ол танталдан жасалып, энергия көзінің теріс полюсына жалғанды.

Қолданылған электролит аммоний перренатының күкіртқышқылды ертіндісіне аммоний сульфатын қосу арқылы дайындалды. Электр мөлшерін мыс кулонометрінің көмегімен анықтадық. Электролиз аяқталғаннан кейін катодтық тұнбаны жуып, кептіргеннен кейін идентификациялап, металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығын анықтадық. Жоспарлау матрицасына сәйкес бес факторға әр фактордың бес деңгейіне 25 тәжірибе жүргізілді (2-кесте).

2 - кесте

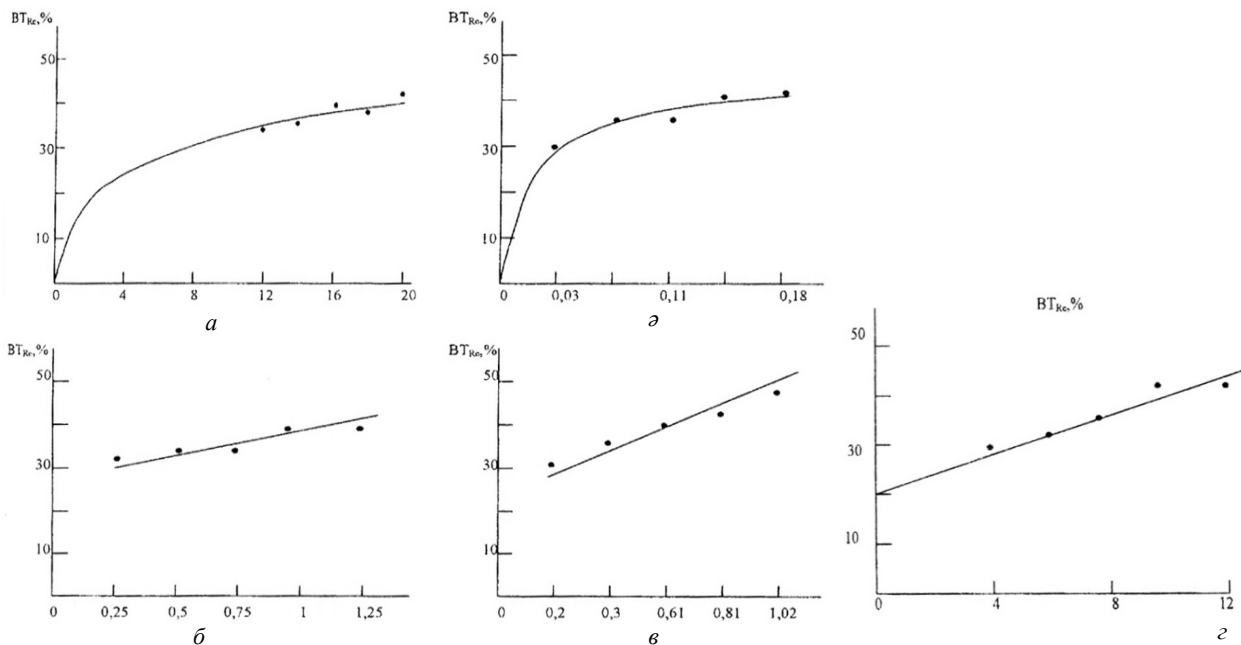
Тәжірибелердің жоспары және нәтижелері

Тәжірибе №	X_1 , А/м^2	X_2 , моль/дм^3	X_3 , сағ	X_4 , моль/дм^3	X_5 , кВ	$Y_{\text{экс}}$	$Y_{\text{п}}$	$Y_3 - Y_{\text{п}}$	$Y_{\text{орт}}$	$Y_3 - Y_{\text{орт}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	12000	10	15	20	4	16,73	16,93	-0,2	16,83	-0,1
2	12000	30	45	60	8	27,05	32,49	-5,44	29,77	-2,72
3	12000	20	30	40	6	23,0	24,55	-1,55	23,77	-0,77
4	12000	50	75	100	12	49,81	50,84	-1,03	50,32	-0,51
5	12000	40	60	80	10	45,37	41,30	4,07	43,33	2,04
6	16000	10	45	40	12	31,43	31,93	-0,50	31,68	-0,25
7	16000	30	30	100	10	47,63	46,16	1,47	46,89	0,74
8	16000	20	75	80	4	32,17	28,13	4,04	30,15	2,02
9	16000	50	60	20	8	35,15	33,03	2,12	34,09	1,06
10	16000	40	15	60	6	34,18	33,86	0,32	34,02	0,16
11	14000	10	30	80	8	29,17	29,75	-0,58	29,46	-0,29

2 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	14000	30	75	20	6	30,13	25,48	4,65	27,80	2,32
13	14000	20	60	60	12	41,75	38,27	3,48	40,01	1,74
14	14000	50	15	40	10	38,12	38,44	-0,32	38,28	-0,16
15	14000	40	45	100	4	30,16	32,27	-2,11	31,21	1,05
16	20000	10	75	60	10	39,85	33,99	5,86	32,92	2,93
17	20000	30	60	40	4	33,0	27,62	5,38	30,31	2,69
18	20000	20	15	100	8	43,12	41,16	1,96	42,14	1,06
19	20000	50	45	80	6	40,50	41,02	-0,52	40,76	-0,26
20	20000	40	30	20	12	41,40	40,99	0,41	41,19	0,21
21	18000	10	60	100	6	30,08	31,12	-1,04	30,6	-0,52
22	18000	30	15	80	12	37,25	48,87	-11,62	43,06	-5,81
23	18000	20	45	20	10	38,38	31,65	6,73	35,01	3,27
24	18000	50	30	60	4	36,26	32,43	3,83	34,34	1,91
25	18000	40	75	40	8	39,29	36,13	3,16	37,71	1,58

Бірдей деңгейлі факторларға қатысты эксперименттік мәліметтерді сұрыптау арқылы жеке нүктелік тәуелділіктерді алдық. Тәуелділік графигі 2-суретте көрсетілген.



a — катодтық ток тығыздығына, кА/м^2 ; $ә$ — NH_4ReO_4 концентрациясына, моль/дм^3 ; $б$ — процестің ұзақтығына, сағ ; $в$ — H_2SO_4 концентрациясына, моль/дм^3 ; z — жоғары вольтты кернеудің мөлшері, кВ

2-сурет. Ток бойынша шығымдылыққа зерттелетін факторлардың жеке нүктелік тәуелділіктері

Оларды сипаттайтын теңдеулер, корреляциялық коэффициенттері және коэффициенттердің маңыздылығы 3-кестеде көрсетілген.

Алынған теңдеулердің барабарлығын сызықтық емес, көптік корреляциялық коэффициенттерінің мәні (R) және маңыздылығы (t_R) бойынша анықтадық.

Бұл нүктелік тәуелділіктердің ішінде маңызсыз болғаны процестің ұзақтығы. Ол тәжірибелік нүктелердің орналасуы жоғарыға қарай өсетін сызықтық теңдеумен сипатталады (2б сур.). Ал мұндай сызықтық тәуелділіктің физикалық мәні жоқ, себебі процестің жүру уақытын созған сайын иондардың (перренат-ионның) концентрациясы төмендейді. Металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығы да азаю керек. Міне, сондықтан бұл функцияның маңызсыздығы толығымен негізді.

Жеке тәуелділіктің, корреляциялық коэффициенттердің теңдеулері

Функцияның теңдеуі	R	t_R	Функцияның маңыздылығы
$Y_1 = 14,68 \sqrt[3]{X_1}$	0,970	33,5	Маңызды
$Y_2 = 17,72 \sqrt[3]{X_2}$	0,957	22,89	Маңызды
$Y_3 = 29,71 + 7,93X_3$	0,533	$1,96 < 2$	Маңызсыз
$Y_4 = 26,57 + 0,147X_4$	0,778	3,41	Маңызды
$Y_5 = 20,3 + 1,88X_5$	0,964	27,37	Маңызды

Ток тығыздығының металдық ренийдің катодтық шығымына графикалық тәуелділігі 2-суретте (а) көрсетілген. Алынған эксперименттік нүктелерді алгебралық мағынада түсіндіру үшін майысқан нүктесі координатаның басынан басталатын кубтық параболаның теңдеуі таңдалып алынды. Алынған тәуелділікте «жоғарыға қарай өсу» тенденциясы байқалады. Мұндай тәуелділікті былайша түсіндіруге болады. Токтың тығыздығын 16 кА/м^2 дейін көтергенде ренийдің ток бойынша шығымы артады, ал ток тығыздығын одан ары көтеру ешқандай оң нәтиже бермеді, шамасы, бұл сутегінің бөліну реакциясының жылдамдығының артуына байланысты болса керек. Сондай-ақ бұл деполяризатор (перренат-ионның) катодпен жанасуы кезіндегі диффузиялық шектеумен де байланысты болуы мүмкін.

Ренийдің катодтық ток бойынша шығымдылығына перренат аммонийдің концентрациясының әсерін айналмалы параболаның теңдеуімен $n = 15$ көрсетімдерімен 2-суретте (ә) сипаттадық. Эксперименттік нүктелердің бытыраңқылығын нақтылап сипаттау үшін сызықты қосымша алтыншы нүкте арқылы координатының басынан бастап жүргіздік. Перренат-ион жоқ болған кезде ток бойынша шығымдылық нөлге тең болғандықтан, бұл заңды нәрсе. Суреттен көріп отырғанымыздай, концентрация $0,18 \text{ моль/дм}^3$ болған кезде тәуелділіктің «жоғарыға қарай өсу» тенденциясы байқалады. Концентрацияны одан әрі өсіру ток бойынша шығымдылыққа ешқандай әсер бермеді.

Тәуелділіктің мұндай сипаты перренат-ионның концентрациясының өсуіне байланысты ертіндінің тұтқырлығының артып, еркін заряд тасудың төмендеуімен байланысты болса керек. Сондай-ақ аммонийдің және калийдің перренатының суда нашар еритіндігін де атап айтуға болады. Атап айтар болсақ, калий перренатының 18°C ерігіштігі — $9,52 \text{ г/дм}^3$, ал 28°C — $17,6 \text{ г/дм}^3$ екен.

Ренийдің ток бойынша шығымдылығының күкірт қышқылының концентрациясына жеке тәуелділігін ең аз квадраттар әдісі бойынша эксперименттік нүктелерді өңдеу арқылы алынған түзудің теңдеуі арқылы сипаттадық (2-сурет (в)).

Қышқылдың концентрациясын арттыру ренийдің ток бойынша шығымдылығын сызықтық өсуге әкеледі. Біздің ойымызша, мұндай тәуелділікті былайша түсіндіруге болады. Электролиттің қышқылдығының өсуіне байланысты заряд тасымалдаушылардың үлесі артады, ал бұл өз кезегінде электрөткізгіштік пен ток бойынша шығымдылықтың өсуіне алып келеді. Күкірт қышқылы ерітіндісінің максималдық электр өткізгіштігі концентрация $250\text{--}300 \text{ г/дм}^3$ болған кезде байқалады.

Сондай-ақ 2-суретте (г) жоғары вольтты кернеудің ток бойынша шығымына әсер етудің сызықтық тәуелділігі көрсетілген. Графикте эксперименттік нүктелердің орналасуында анық түрде тәуелділіктің «жоғарыға қарай өсу» тенденциясы байқалғандықтан, оларды алгебралық сипаттауда түзу сызық теңдеуін қолдандық. Эксперименттік нүктелер арқылы жүргізілген түзу сызықты ордината осімен қиылысқанша создық. Мұндай ауытқу перренат ерітіндісінің стационарлық электролизін жоғарғы вольтты импульсты разрядпен қосарластыра жүргізгендіктен, толығымен заңды деп санауға болады. Электролиз кезінде жоғарғы вольтты разряд болмаған кезде қалыпты жағдайда ренийдің ток бойынша шығымдылығы $15\text{--}20\%$ аспайды, ал бұл түзудің ордината осімен 20% деңгейінде қиылысуымен толығымен сәйкес келеді.

Алынған тәуелділіктерге жүргізілген талдаулар көрсеткеніндей, жоғарғы вольтты импульсты разрядты қосарластыра жүргізгенде ток бойынша шығымдылық артады. Мұны импульсты разряд жүрген кезде, катод, электродтар арасында түзілген толқындардың қарқынды соққысына ұшырайды және бұл электродтың бетінен рений ұнтағының төмен қарай құйылып катодтың бетінің тұрақты түрде жаңарып отыруына алып келуі нәтижесінде деп түсіндіруге болады деп ойлаймыз. Беткі қабатына металдық рений қабаты тұнбаға түскен катод, сутегі бойынша асқын кернеулігі өте төмен

рений электроды сияқты, жұмыс істейтіндігі белгілі. Ал электродтың беткі қабатының тұрақты түрде жаңарып отыруы ток бойынша шығымдылықтың артуына мүмкіндік береді.

Тағы да бір атап өтетін жағдай, жоғарғы вольтты разрядтың электролитке ерекше әсері, жарық және магниттік сәулелену нәтижесінде разряд каналында қысқа уақыттық температуралық плазма түзіліп қысым градиенті өзгеріп, жүйенің тотығу-тотықсыздандыру потенциалы өзгереді [10].

Маңызы бар жеке функциялардың қатысуымен жүргізілген эксперименттік мәліметтер негізінде металдық ренийдің ток бойынша шығымдылығының көп факторлы қорытылған теңдеуін алдық.

$$Y_n = 5,751 \times 10^{-3} \sqrt[3]{X_1} \cdot \sqrt[3]{X_2} \cdot (26,57 + 0,147X_4) (20,3 + 1,88X_5). \quad (1)$$

Алынған математикалық үлгінің барабарлығы сызықтық емес көптік корреляцияның $R = 0,810$ мәнімен және оның маңыздылығымен $t_R = 10,58$ расталады.

Теңдеудің қателігін мына формула бойынша есептедік:

$$G = \sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_{\text{экс}} - Y_{\text{теор}})^2}{N - k - 1}}, \quad (2)$$

бұл жерде N — тексерілетін нүктелердің саны; k — әрекет етуші факторлар саны. Қателік абс. $\pm 4,35$ % құрады.

Қорыта келгенде, математикалық жоспарлау әдісімен стационарлық электролизді жоғары вольтты импульстық разрядпен қосарластыра жүргізу арқылы аммоний перренатының сулы ерітіндісінен электрототықсыздандыру жолымен металдық ренийді алу жолдары зерттеліп, процесті оңтайлы жағдайларда жүргізу шарттарын табу үшін қолданылған ренийдің ток бойынша шығымдылығының көп факторлы теңдеуі алынды. Процесті жүргізудің оңтайлы тиімді жағдайы: ток тығыздығы — 16 кА/м^2 , аммоний перренатының концентрациясы — $0,18 \text{ моль/дм}^3$, күкірт қышқылының концентрациясы — $1,02 \text{ моль/дм}^3$, жоғары вольтты кернеу 12 кВ екендігі анықталды.

Бұл жағдайларда ренийдің ток бойынша есептелген шығымы $53,6$ % құрады. Математикалық үлгінің дұрыстығын тексеру үшін оңтайлы тәртіпте бақылау тәжірибелерін жүргіздік және, бұл тәжірибелер көрсеткендей, ренийдің ток бойынша шығымдылығы $49,81$ % құрап теңдеудің (1) қатесі шегіндегі есептік мәнімен сәйкес келетіндігін көрсетті.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Суворова О.А. Об электроосаждении рения из водных растворов // Рений. — 1961. — С. 81–99.
- 2 Коровин Н.В., Ронжина М.Н. Электроосаждение рения из серноокислого электролита, содержащего сульфат аммония // ЖФХ. — 1961. — Т. 35, № 3. — С. 660–667.
- 3 Салинская З.М., Никитина А.А. Электролитическое выделение рения высокой чистоты // Рений. — 1964. — С. 90–95.
- 4 Суворова О.А., Ипполитова М.В. О выделении рения электролизом // Изв. АН КазССР. Сер. Металлургия. — 1951. — С. 81–103.
- 5 Гвоздева И.И., Журич А.И. Электрохимические свойства рения // Тр. Ленингр. политех. ин-та. — 1957. — № 88. — С. 212–224.
- 6 Сперанская Е.Ф. Электрохимия рения. — 1990. — 142 с.
- 7 Предпатент РК № 55052. Способ электролитического получения порошка металлического рения / Ибишев К.С., Малышев В.П., Бухарицын В.О., Фигуринене И.В., Исабаев С.М., Каримова Л.М., Кузгибекова Х.М. — Оpubл. 16.06.2008. — Бюлл. № 6.
- 8 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. — Караганда, 1977. — 37 с.
- 9 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — Караганда, 1981. — 117 с.
- 10 Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. — 1983. — 268 с.

К.С.Ибишев, Б.Ш.Сарсембаев

Электроосаждение металлического рения из водных растворов перрената аммония в режиме совмещения стационарного электролиза с высоковольтным импульсным разрядом

В статье по методике математического планирования исследовано влияние различных факторов на электролитическое осаждение металлического рения. Получена математическая модель процесса. Определены оптимальные параметры проведения электролиза.

K.S.Ibishev, B.Sh.Sarsembaev

Electro-deposition of metal rhenium from water solutions production of ammonium perrhenate in the mode of combining stationary electrolysis with a high-voltage pulse discharge

The influence of different factors on the electrolytic precipitation of metallic Rhenium was investigated by the method of the mathematical planning. The mathematical model of the process was received. Optimum parameters of carrying out of electrolysis were determined.

References

- 1 Suvorova O.A. *Rhenium*, 1961, p. 81–99.
- 2 Korovin N.V., Ronzhina M.N. *Journal of Physical Chemistry*, 1961, 35, 3, p. 660–667.
- 3 Salinskaya Z.M., Nikitina A.A. *Rhenium*, 1964, p. 90–95.
- 4 Suvorova O.A., Ippolitova M.V. *News of Academy of Sciences of Kazakh SSR, Ser. Metallurgy*, 1951, p. 81–103.
- 5 Gvozdeva I.I., Zhurin A.I. *Proceeding of Leningrad Polytechnic Institute*, 1957, 88, p. 212–224.
- 6 Speranskaya E.F. *Electrochemistry of rhenium*, 1990, 142 p.
- 7 Ibishev K.S., Malyshev V.P., Buharicin V.O., Figurinene I.V., Isabaev S.M., Karimova L.M., Kuzgibekova H.M. *Preliminary patent RK № 55052. Method of electrolytic production of powder metal rhenium*, 16.06.2008, Bull. 6.
- 8 Malyshev V.P. *Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment*, Karaganda, 1977, 37 p.
- 9 Malyshev V.P. *Probabilistic-deterministic planning of the experiment*, Karaganda, 1981, 117 p.
- 10 Malyshevskiy P.P. *Basics of discharge-pulse technology*, 1983, 268 p.

E.S.Musstafin, R.Z.Kasenov, A.M.Pudov, S.A.Blyalev,
D.A.Kaikenov, A.A.Muratbekova

*E.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: a.muratbekova@mail.ru)*

Thermodynamic study of ferrites $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr)

New ferrites $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) were obtained by high-temperature synthesis on ceramic technology. By powder X-ray diffraction established that compounds crystallize in the tetragonal singonia, the parameters of its crystal lattices are determined. The heat capacity of ferrites has been defined by dynamic calorimetric method at 298.15–673 K and detected the presence of phase transitions of type II. The equations describing the dependence in the range 298.15–673 K are derived taking into account the phase transitions.

Key words: heat capacity, temperature dependence of the heat capacity, phase transitions, ferrites, perovskite.

Introduction

Oxides of variable valence metals with the perovskite structure are a class of materials that exhibit a number of interesting and important effects for practical applications: metal-insulator transitions, magnetic ordering of different nature (ferromagnetism and antiferromagnetism), superconductivity. Therefore, they are of interest among scientists around the world, carrying out the theoretical researches aimed to understanding the nature of these physical effects, and applied studies in the field of technology of perovskite oxides. It is possible to create variety of devices based on them due to the electronic properties of oxides. This direction of study has been called oxide electronics [1].

The aim of this work is calorimetric study of ferrites' heat capacity $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) in the range of temperature 298.15–673 K. New ferrites synthesized by solid-phase reaction at high temperature at presence of oxides La_2O_3 , Fe_2O_3 , magnesium carbonate, calcium and strontium.

There were established by the method of radiography that ferrites crystallize in the dimetric system with the next lattice parameters: $\text{LaMg}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; $a = 11,105 \text{ \AA}$; $c = 17,1 \text{ \AA}$; $V^0 = 2109,3 \text{ \AA}^3$; $263,66 \text{ \AA}^3$; 8; $\rho_{\text{roentgen}} = 4,3 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 4,45 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$, $\text{LaCa}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; $a = 11,005 \text{ \AA}$; $c = 16,91 \text{ \AA}$; $2047,89 \text{ \AA}^3$; $255,99 \text{ \AA}^3$; 8; $\rho_{\text{roentgen}} = 4,74 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 4,82 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$, $\text{LaSr}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; $a = 11,1 \text{ \AA}$; $c = 16,98 \text{ \AA}$; $2076,57 \text{ \AA}^3$; $259,57 \text{ \AA}^3$; 8; $\rho_{\text{roentgen}} = 5,58 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 5,61 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$.

Experimental part

Isobaric heat capacity of ferrites was investigated in the temperature range 298.15–673 K on ITS-400 calorimeter. Duration of the measurements over the all temperature range with the processing of the experimental data was not more than 2.5 hours. Maximum permissible error of the instrument on passport data was $\pm 10.0 \%$. Calibration of the device was carried out by determining the thermal conductivity of K_T heat meter [2, 3]. Several experiments carried out with a copper pattern and an empty ampoule for this purpose. Lag time to achieve the desired temperature was recorded using microvoltammeter F136 and digital stopwatch with a step of 25 K. The heat capacities of samples were also measured at 25 K. At each temperature five parallel experiments were carried out, the results were averaged due to method [4], then were calculated random components of error (Δ) for $C_{p(\text{sp})}$ (specific) and C_p° (mol) of the specific heats values.

By method of powder radiography there were established that compounds crystallize in the dimetric system, the parameters of their crystal lattices are determined. By method of dynamic calorimeter at 298.15–673 K the heat capacity of ferrites has been defined, wherein the presence of phase transitions of type II revealed. The equations describing the dependence at 298.15–673 K temperature were derived taking into account the phase transitions. There are results of the calorimetric studies in Table 1 below.

Table 1

The experimental values of the heat capacity of compounds $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr)

T, K	$C_p \pm \delta$	$C_p^\circ \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \delta$	$C_p^\circ \pm \Delta$
$\text{LaMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$					
298	0,73±0,01	495,69±4,88	498	0,60±0,03	411,09±21,60
323	0,94±0,06	645,37±38,26	523	0,58±0,04	396,44±25,64
348	0,87±0,05	594,43±36,85	548	0,51±0,03	350,16±17,72
373	0,79±0,05	539,65±34,37	573	0,42±0,02	288,60±14,71
398	0,69±0,14	471,78±96,09	598	0,35±0,02	242,05±14,09
423	0,61±0,04	419,21±24,19	623	0,34±0,03	234,12±17,80
448	0,54±0,03	368,02±21,88	648	0,35±0,02	240,96±14,51
473	0,55±0,03	376,73±20,75	673	0,40±0,03	271,60±17,38
$\text{LaCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$					
298	0,39±0,30	285,62±218,95	498	0,56±0,06	407,69±45,08
323	0,87±0,05	636,52±34,21	523	0,60±0,04	439,24±30,84
348	0,82±0,13	596,31±94,01	548	0,70±0,05	510,10±38,83
373	0,73±0,30	534,79±220,48	573	0,53±0,05	387,46±34,97
398	0,66±0,03	479,87±21,46	598	0,37±0,03	270,55±21,97
423	0,57±0,03	416,94±25,18	623	0,28±0,05	207,94±35,37
448	0,53±0,65	385,18±473,80	648	0,24±0,30	178,86±220,92
473	0,49±0,04	359,00±30,53	673	0,22±0,02	158,54±12,55
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$					
298	0,70±0,00	610,86±3,04	498	0,51±0,02	444,51±17,17
323	0,88±0,05	769,09±47,92	523	0,47±0,02	409,61±18,10
348	0,83±0,05	724,18±45,57	548	0,42±0,12	370,43±103,96
373	0,70±0,04	613,67±31,84	573	0,38±0,02	330,44±13,55
398	0,61±0,03	535,80±22,22	598	0,35±0,02	304,52±13,18
423	0,55±0,04	480,56±33,48	623	0,35±0,02	304,89±17,56
448	0,49±0,03	426,17±25,00	648	0,37±0,16	322,95±143,05
473	0,43±0,03	375,97±24,30	673	0,40±0,18	350,93±159,62

Results and discussion

The equation of temperatures dependence of the heat capacity is derived (Table 2). The dependence heat capacity on temperature is depicted taking into account the experimental data on $C_p^\circ(T)$ (Fig. 1–3).

Table 2

Equations of the temperature dependence of the specific heats of ferrites $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr)

Compounds	Coefficients of the equation $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, J/(mol·K)			$\Delta T, \text{K}$
	a	b	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{LaMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-1500,24	6,45	64,0877	298,15–323,0
	1059,98	-1,70	140,6381	323,0–448,0
	-4617,36	7,34	3407,81	448,0–498,0
	7062,98	-8,89	-5517,27	498,0–573,0
	-6783,18	7,49	9136,514	573,0–673,0
$\text{LaCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-3262,26	12,70	-212,122	298,15–323,0
	718,25	-1,00	250,4178	323,0–473,0
	-933,34	2,46	291,1446	473,0–548,0
	-7580,43	7,67	11675,89	548,0–673,0
$\text{LaSr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	17089,38	-33,06	-5886,57	298,15–348
	46,12	-0,13	876,2147	348,0–473
	20615,07	-26,82	-16894,6	473,0–523,0
	-4252,29	5,01	5590,562	523,0–673,0

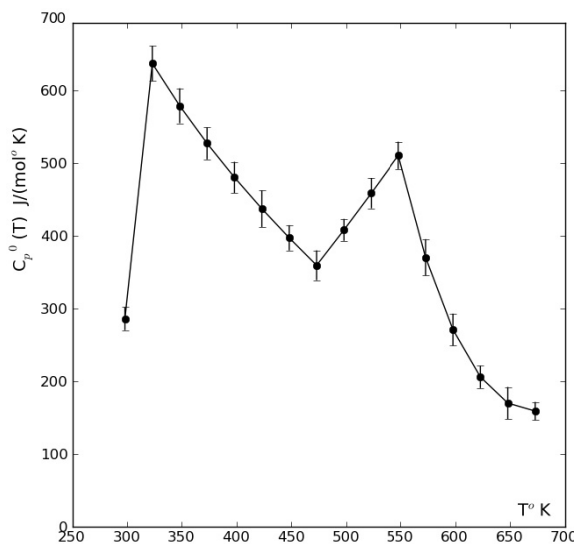


Figure 1. Dependence of the heat capacity $\text{LaCa}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on temperature

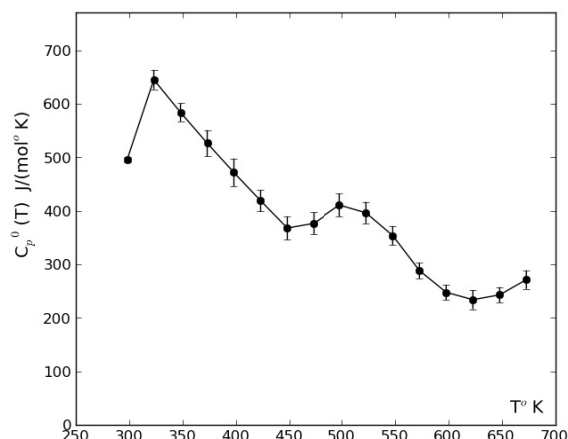


Figure 2. Dependence of the heat capacity $\text{LaMg}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on temperature

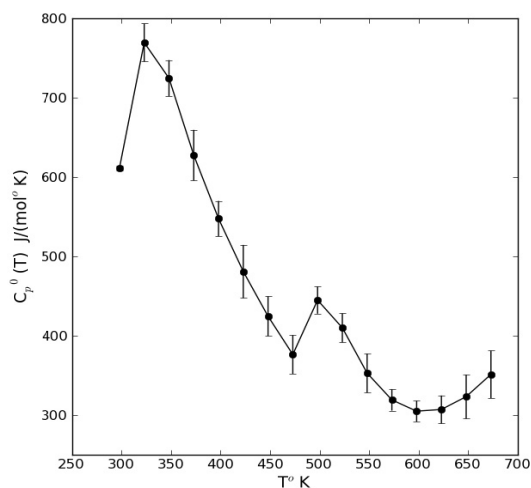


Figure 3. Dependence of the heat capacity $\text{LaSr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on temperature

Data from Table 1 shows that the error of measurement of the heat capacity fit within permissible accuracy of the calorimeter. It is found out that a number of ferrites has a sharp jumps in the dependence curve of the heat capacity $C_p^0 \sim f(T)$. This fact occurs probably due to the presence of phase transitions type-II. These transitions may be caused by cationic redistributions, changes of the coefficients of thermal expansion, the advent of the Curie and Neel [5], etc.

It is known that in compounds containing paramagnetic transition metal ions, often occur heat capacity anomaly connected with the Schottky effect.

Since the possibilities of calorimeter IT-400 do not allow to calculate the standard entropy of the studied ferrites directly from the experimental data on $C_p^0(T)$, it was estimated using the method of ion entropy increments [6]. Also coefficients of the temperature dependence of the heat capacity are determined (Table 2):

$$H^0(T) - H^0(298.15) = \int_{298.15}^T C_p^0 dT ; \quad (1)$$

$$S^0(T) = S^0(298.15) + \int_{298.15}^T \frac{C_p^0}{T} dT ; \quad (2)$$

$$\Phi^{xx}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298.15)}{T} . \quad (3)$$

In continuation of our studies there were calculated temperature dependence of thermodynamic functions ($S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$) using the ratios 1, 2, 3 and the experimental data of $C_p^\circ \sim f(T)$ was applied. $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ ferrites (Table 3).

Table 3

Thermodynamic functions $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr}$). ($C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$)

T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$\Phi^{xx}(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$
LaMg₃Fe₅O₁₂				
298	495,7±4,9	365,3 ± 11	365,3 ± 11	–
323	645,4±38,3	410,9 ± 41	367,0 ± 37	14172,4 ± 891
348	594,4±36,9	456,7 ± 46	371,8 ± 37	29533,0 ± 1858
373	539,7±34,4	495,2 ± 50	378,9 ± 38	43411,2 ± 2731
398	471,8±96,1	527,6 ± 53	387,2 ± 39	55886,0 ± 3515
423	419,2±24,2	554,8 ± 55	396,3 ± 40	67017,8 ± 4215
448	368,0±21,9	577,4 ± 58	405,8 ± 41	76853,3 ± 4834
473	376,7±20,7	597,5 ± 60	415,4 ± 42	86103,4 ± 5416
498	411,1±21,6	617,7 ± 62	425,1 ± 43	95903,2 ± 6032
523	396,4±25,6	637,6 ± 64	434,8 ± 43	106060,9 ± 6671
548	350,2±17,7	655,2 ± 66	444,4 ± 44	115494,2 ± 7265
573	288,6±14,7	669,6 ± 67	454,0 ± 45	123570,8 ± 7773
598	242,1±14,1	681,0 ± 68	463,2 ± 46	130216,6 ± 8191
623	234,1±17,80	690,8 ± 69	472,2 ± 47	136190,7 ± 8566
648	240,9±14,5	700,1 ± 70	480,8 ± 48	142112,4 ± 8939
673	271,6±17,4	709,8 ± 71	489,1 ± 49	148508,9 ± 9341
LaCa₃Fe₅O₁₂				
298,15	285,6±21,9	411,9 ± 12	411,8 ± 12	–
323	636,5±34,2	448,7 ± 45	413,1 ± 41	11517,8 ± 724
348	596,31±94,0	494,0 ± 49	417,3 ± 42	26688,4 ± 1679
373	534,79±22,5	532,3 ± 53	423,8 ± 42	40489,9 ± 2547
398	479,87±21,5	564,9 ± 56	431,6 ± 43	53062,8 ± 3338
423	416,94±25,2	592,9 ± 59	440,4 ± 44	64514,7 ± 4058
448	385,18±47,8	616,8 ± 62	449,5 ± 45	74928,9 ± 4713
473	359,00±30,5	637,3 ± 64	458,9 ± 46	84371,4 ± 5307
498	407,69±45,1	657,0 ± 66	468,4 ± 47	93950,9 ± 5910
523	439,24±30,8	678,2 ± 68	477,9 ± 48	104770,7 ± 6590
548	510,10±38,8	700,8 ± 70	487,6 ± 49	116871,2 ± 7351
573	387,46±34,9	720,3 ± 72	497,3 ± 50	127779,4 ± 8037
598	270,55±21,9	733,9 ± 73	506,9 ± 51	135708,0 ± 8536
623	207,94±35,4	743,5 ± 74	516,2 ± 52	141592,7 ± 8906
648	178,86±22,9	750,8 ± 75	525,2 ± 53	146224,9 ± 9198
673	158,54±12,6	756,9 ± 76	533,7 ± 53	150278,2 ± 9453
LaSr₃Fe₅O₁₂				
298,15	285,6±21,95	444,8 ± 13	444,8 ± 44	–
323	636,5±34,21	501,5 ± 50	446,9 ± 45	17632,9 ± 1109
348	596,3±24,01	558,3 ± 56	452,9 ± 45	36662,8 ± 2306
373	534,8±22,48	605,1 ± 61	461,6 ± 46	53514,1 ± 3366
398	479,9±21,46	643,1 ± 64	471,9 ± 47	68163,7 ± 4287
423	416,9±25,18	674,4 ± 67	482,9 ± 48	80987,5 ± 5094
448	385,2±47,80	700,4 ± 70	494,4 ± 49	92277,6 ± 5804
473	359,0±30,53	722,1 ± 72	505,9 ± 51	102264,0 ± 6432
498	407,7±40,08	743,7 ± 74	517,2 ± 52	112757,9 ± 7092
523	439,2±30,84	765,0 ± 76	528,6 ± 53	123628,9 ± 7776
548	510,1±38,83	782,7 ± 78	539,8 ± 54	133102,5 ± 8372
573	387,5±34,97	797,6 ± 80	550,7 ± 55	141449,3 ± 8897
598	270,6±21,97	810,8 ± 81	561,3 ± 56	149203,2 ± 9385
623	207,9±35,37	823,3 ± 82	571,6 ± 57	156812,2 ± 9863
648	178,9±22,92	835,6 ± 84	581,5 ± 58	164655,1 ± 10357
673	158,5±12,55	848,3 ± 85	591,2 ± 59	173054,5 ± 10885

Errors of the temperature dependence of the thermodynamic functions were calculated based on an average error of the heat capacity and entropy calculation accuracy (3 %).

Conclusion

1. Isobaric heat capacity of iron $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) was measured at temperature 298.15–673 K for the first time.
2. It is revealed a sharp jumps in the heat capacity connected with the presence of phase transitions of type II.
3. Equations of the temperature dependence of the heat capacity have been calculated taking into account the temperatures of phase transitions type II.
4. The functions $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$ and $\Phi^{\text{ex}}(T)$ were calculated in the certain temperature interval.

References

- 1 *Tretyakov Y.D., Lepis W.* Chemistry and technology of solid-state materials. — Moscow: Moscow State University Press, 1985. — P. 256.
- 2 *Platunov E.S., Burawoy S.E., Kurepin V.V., Petrov G.S.* Thermophysical measurements and instruments. — Moscow: Mashinostroenie, 1986. — P. 256.
- 3 Technical description and operating instructions ITS-400. — Aktobe: Aktobe plant «Etalon», 1986. — P. 48.
- 4 *Spiridonov V.P., Lopatkin L.V.* Mathematical processing of experimental data. — Moscow: Moscow State University Press, 1970. — P. 221.
- 5 *Reznitskii L.A.* Calorimetry solid. — Moscow: Moscow State University, 1981. — 184 p.
- 6 *Kumok V.N.* Problem of matching methods to assess the thermodynamic characteristics // Direct and inverse problems of chemical thermodynamics. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — P. 108–123.

Е.С.Мұстафин, Р.З.Қасенов, А.М.Пудов, С.А.Блялов, А.А.Мұратбекова

$\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr) құрамды ферриттердің термодинамикалық зерттеулері

Мақалада керамикалық технология әдісі бойынша жоғары температуралық синтезбен жаңа ферриттер алынған $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr). Қосылыстардың тетрагоналды сингония бойынша кристалданатыны ұнтақты рентгенография әдісі арқылы дәлелденді, олардың кристалл торларының параметрлері анықталды. Ферриттердің жылусыйымдылықтары 298,15–673 К температура аралығында динамикалық калориметрия әдісімен зерттелді және бұл жағдайда 2-ші реттік фазалық ауысу орын алатыны көрсетілді. Фазалық ауысуларды ескере отырып, 298,15–673 К температура аралығында тәуелділікті сипаттайтын теңдеулер қорытылып шығарылды.

Е.С.Мустафин, Р.З.Касенов, А.М.Пудов, С.А.Блялов, А.А.Муратбекова

Термодинамические исследования ферритов состава $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr)

В статье высокотемпературным синтезом по керамической технологии получены новые ферриты $\text{LaM}^{\text{II}}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr). Методом порошковой рентгенографии установлено, что соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии, определены параметры их кристаллических решеток. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К определены теплоемкости ферритов, при этом выявлено наличие фазовых переходов II рода. С учетом фазовых переходов выведены уравнения, описывающие зависимость, в интервале 298,15–673 К.

Sh.K.Amerkhanova¹, V.D.Alexandrov², A.Yu.Sobolev²

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

²*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraine
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Construction of phase diagram in systems $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

The phase diagram in the system of crystalline hydrates $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is constructed with methods of thermal analysis, this diagram is of the eutectic type. Eutectic composition is 66 wt.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 34 wt.% $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Eutectic temperature is of -11 ± 0.7 °C. The enthalpy of melting and crystallization of mixtures relatively to liquidus and solidus lines were measured, which were used for specify the type of phase diagrams. As the eutectic composition is approached, the reduction of supercooling was established. The mixture of eutectic composition was proposed for using as a heat storage material.

Key words: crystalline hydrates, sodium acetate trihydrate, sodium carbonate ten hydrate, thermal analysis, melting, crystallization, phase diagram, liquidus, solidus, eutectic supercooling, enthalpy of phase transition, Tamman triangle, heat storage material.

Crystalline hydrates of sodium acetate trihydrate (AH-3) and sodium carbonate ten hydrates (KH-10) are widely used as a heat storage material (HSM) based on the phase transitions [1–7]. In this case we can predict the compositions, the most satisfying the requirements for HSM. Information about this diagram is not available in the literature. So basic aim of this paper is construction of phase diagrams of crystalline hydrates KH-10 – AH-3, also investigation of super cooling processes and enthalpy of phase transition of mixtures as basic parameters.

Experimental part

Mixtures containing 0 (I), 10 (II), 20 (III), 30 (IV), 34 (V), 40 (VI), 50 (VII), 60 (VIII), 70 (IX), 80 (X), 90 (XI), 95 (XII), 97 (XIII), 100 (XIV) wt. % AH-3 were investigated. These mixtures were prepared from components of KH-10 and AH-3 (model is «pure»). Additional investigations for compositions different from the eutectic at 0.5 % were carried out in the vicinity of the eutectic composition. Samples were prepared according to procedure [6–7]. All samples having the same weight of 0.1 g, were placed in a test tube with ground-glass lid. Heating and cooling of the samples were performed by a resistance furnace in a temperature range from -25 °C to $+80$ °C. For this the furnace was placed in a freezer operating at a temperature of -30 °C. Heating and cooling rates were chosen approximately the same and ranged from 0.1–0.2 K/sec.

Liquidus and solidus temperatures of mixtures were mainly determined by the cyclic thermal analysis (CTA) in coordinates «temperature–time», also endo- and exothermic effects were determined by differential thermal analysis (DTA). All mixtures in the system «KH-10 – AH-3» were investigated under conditions in which the individual crystalline hydrates were enough super cooling. These conditions were achieved after heating mixtures of 10–12 degrees above the corresponding liquidus temperatures. Recording of DTA and CTA curves, also heating-cooling processes was made using meter-regulator TRM-202 from «OVEN» firm and PC. Samples of each composition were prepared not less than 3 times, the number of thermal cycles of each composition consists of at least 10.

The statistical processing was carried out, and the average values of liquidus (T_L), solidus (T_S) and minimum temperatures (T_L^{min}) in cooling at the beginning of crystallization, crystallization enthalpy relatively liquidus (ΔH_L) and solidus (ΔH_S) temperatures were found on the basis of these experiments.

Results and discussion

In a first step the samples were heated and cooled in order to determine the liquidus (T_L) and the solidus (T_S) temperatures. Results of mean values of T_L and T_S are shown in Table 1.

Table 1

Composition of samples and their corresponding average liquidus temperature (T_L), the solidus temperature (T_S), the minimum temperature (T_{min}), cooling ΔT_L and ΔT_S relative to temperature T_L and T_S in system of crystalline hydrates « $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »

Sample №	Amount of AH-3 in KH-10, wt. %	$\langle T_L \rangle$	$\langle T_L^{min} \rangle$	$\langle \Delta T_L \rangle$	$\langle T_S \rangle$	$\langle T_S^{min} \rangle$	$\langle \Delta T_S \rangle$	ΔH_L	ΔH_S
		°C						kJ/kg	kJ/kg
I	0.0	32.5	19	13.5				286	0
II	10.0	20.6	9	11.6	-11.2	-14.0	2.8	247	38
III	20.0	11.2	1	10.2	-11.0	-13.8	2.8	225	59
IV	30.0	-2.5	-9	6.5	-10.8	-14.2	3.4	152	131
V(E)	34.0	-11.5	-14	2.5	-11.0	-14.0	3.0	124	124
VI	40.0	7.1	-3	10.1	-10.0	-14.0	4.0	130	151
VII	50.0	19.5	8	11.5	-10.5	-14.1	3.6	156	124
VIII	60.0	31.0	18	13.0	-11.0	-14.2	3.2	184	95
IX	70.0	38.0	22	16.0	-11.5	-14.0	2.5	200	78
X	80.0	47.0	28	19.0	-11.3	-14.0	2.7	218	59
XI	90.0	54.0	31	23.0	-11.7	-13.8	2.1	245	31
XII	95.0	57.5	22.3	35.2	-10.5	-13.5	3.0	247	28
XIII	97.0	57.8	18	39.8	-11.0	-13.5	2.5	263	12
XIV	100	58.0	-20	78.0				274	0

The liquidus and solidus lines for the system $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were constructed on evidence derived from Table 1. Obtained phase diagram is was eutectic type diagram (Fig. 1).

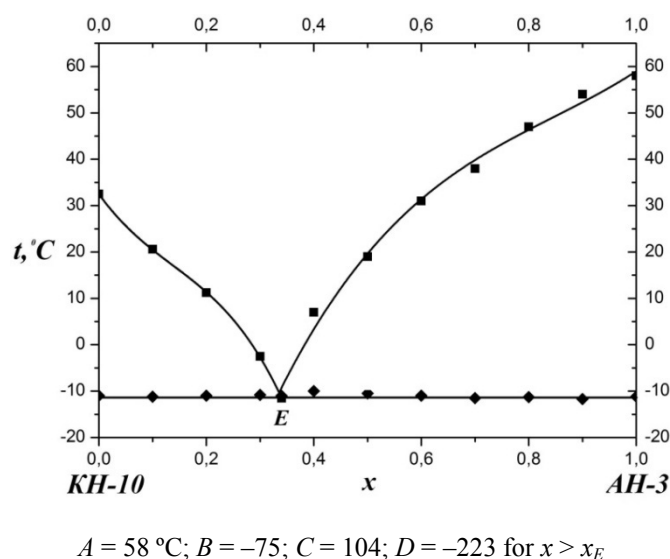


Figure 1. Phase diagram of crystalline hydrates « $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ »

Eutectic composition consists of ~ 66 wt.% KH-10 + 34 wt.% AH-3. Line corresponding to the temperatures T_S , is practically a straight line, corresponding to an average value $-11.0 \pm 0.7 \text{ }^\circ\text{C}$.

Obtained liquidus lines were fairly well described by the equation:

$$T_L = A + Bx + Cx^2 + Dx^3, \quad (1)$$

where $A = 32.5 \text{ }^\circ\text{C}; B = -160; C = 532; D = -1294.7 \text{ for } x < x_E$.

The enthalpy of melting ΔH_{LS} and crystallization ΔH_{SL} were measured by DTA. As has already been intimated that the measured values of melting enthalpy of pure crystalline hydrates KH-10 (286 kJ/kg) and AH-3 (274 kJ/kg) were close to the literature data: it is 286.6 kJ/kg for KH-10 [8, 9], and 280.0 kJ/kg for AH-3 [6].

Bifurcate of exothermic effects of crystallization of mixtures relative to the lines of the liquidus T_L and solidus T_S was established. DTA-curves of compositions with 10 wt.% (II) and 70 wt.% (IX) were given as

examples (Fig. 2). Each curve has two peaks of exo-effects, and the main proportion of the thermal effect in the crystallization occurs in the region near the liquidus temperature.

Investigations have shown that the sum of the enthalpies ΔH_L and ΔH_S approximately equal to the total enthalpy of crystallization, i.e. $\Delta H_L + \Delta H_S \approx \Delta H_{SL}$, which in turn is equal to the melting enthalpy ΔH_{LS} , i.e. $\Delta H_{LS} \approx \Delta H_{SL}$.

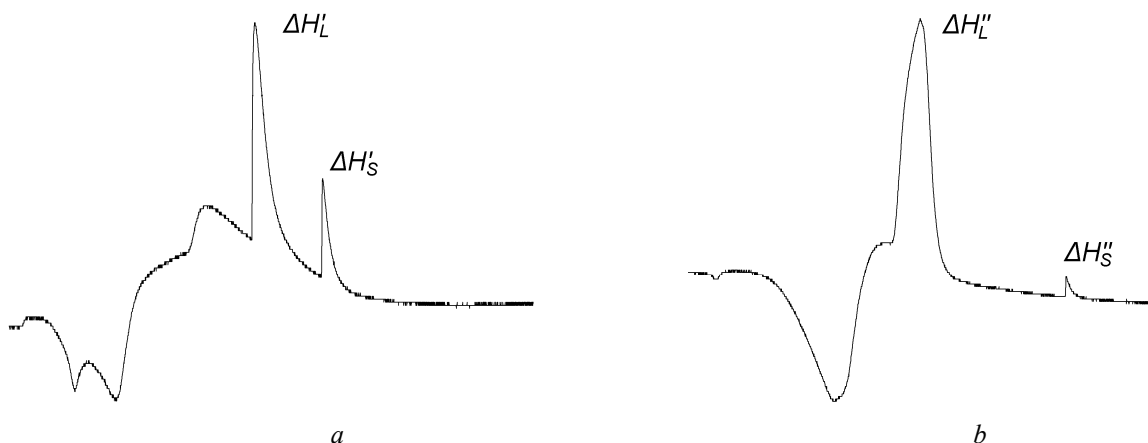


Figure 2. DTA-curves of melting and crystallization for compositions (II) — *a* and (IX) — *b*

Such bifurcating of thermal effects ΔH_{LS} on ΔH_L and ΔH_S may mean that the crystallization mixtures take place in two stages: the first stage is relative to liquidus line when crystals of KH-10 begin to form in the hypoeutectic region, and AH-3 crystals in the hypereutectic region.

Then this process is terminated due to depletion of solutions in molecules Na_2CO_3 and CH_3COONa . And the residues of these molecules in their own water of crystallization form fine mixed crystals of both hydrates in the form of eutectic when approaching the eutectic temperature.

Average values ΔH_L and ΔH_S show in table. Data of ΔH_S were used for refinement of eutectic composition according to Tamman triangle method [8] (Fig. 3).

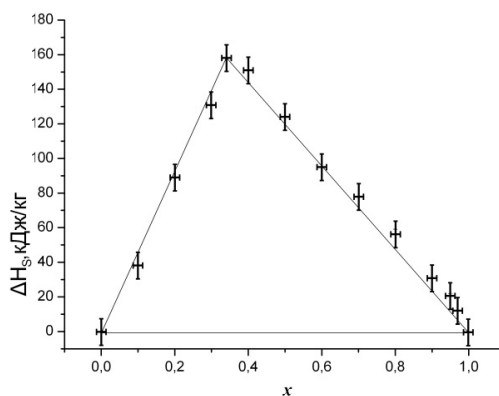


Figure 3. Dependence of the enthalpy ΔH_S of components' concentration in the KH-10 – AH-3

The correlation of eutectic composition with data shown in the diagram (Fig. 1) in the range of 2–3 % is seen from figure 3. Stability of the thermal effects values ΔH_{LS} and ΔH_{SL} to prolonged thermal cycling on a sample of eutectic composition and pure crystalline hydrates KH-10 and AH-3 was checked.

The results showed some decrease in value of ΔH_{SL} after 10 cycles initially, and then almost constant value with further thermal cycling up to 100 thermal cycles. The decrease value of ΔH_{SL} is ~17 % for KN-10 and ~5 % for AN-3, and ~3 % for the eutectic composition. The decrease of enthalpy of crystallization may be due to partial dehydration of aqueous solutions with repeated thermal cycling. It is observed, in this case, that the eutectic composition compares favorably to some crystalline hydrates.

At the third stage the precrystallization hypothermia ΔT_L of samples relatively liquidus temperature (for mixtures) and the melting temperature of pure crystalline hydrates was studied. For this, the minimum temperatures in hypothermia field T_L^{min} , in which the spontaneous crystallization was began, was recorded by CTA method. The average values $\langle T_L^{min} \rangle$ are shown in Table. It also gives the hypothermia relatively to liquidus line $\Delta T_L^- = T_L - T_L^{min}$ and solidus line $\Delta T_S^- = T_S - T_S^{min}$. Dependence of the average hypothermia $\langle \Delta T_L^- \rangle$ from concentration of x in the mixture is shown in Figure 4.

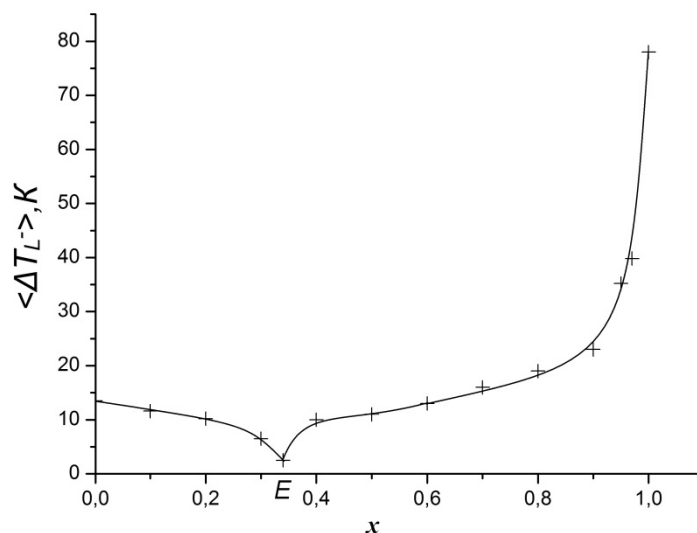


Figure 4. Dependence of average hypothermia of mixture from concentration of AN-3

The figure shows, that as the mixture composition to approach the eutectic (point E), hypothermia regularly reduce: in hypoeutectic field from ~ 13 °C (for pure decahydrate of sodium carbonate), and hypereutectic field from ~ 78 °C (for pure trihydrate of sodium acetate) until $\sim 3\div 4$ °C in eutectic. In addition to all the mixtures the hypothermia ΔT_S^- with respect to solidus temperature T_S were recorded. Average values of $\langle \Delta T_S^- \rangle$ ranged 3.5 ± 0.5 °C and didn't depend on prior overheating of the liquid phase ΔT^+ . Figure 5 provides a comparative graphs of dependence of hydrothermia from pre-overheating of liquid phase to three compositions: (I), (V) and (XV).

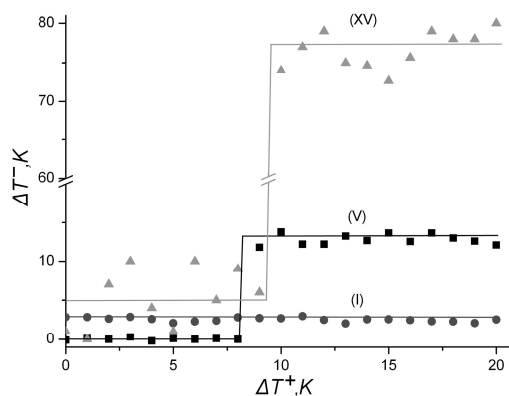


Figure 5. Dependence of hydrothermia from overheating for three compositions KH-10 (I), the eutectic composition (V), AN-3 (XV)

As seen in Figure 4, the eutectic composition has the lowest hydrothermia which doesn't depend on overheating, which makes it more attractive for use as HAM, acting at low temperatures.

Result discussion

The crystal structure of the test substances (Fig. 6) is considered for the interpretation of the results. Both crystalline hydrates have monoclinic type of crystalline lattices [10–11]. According to classical ideas,

mixtures of similar substances should lead to the formation of a continuous series of solid solutions. However, in this case two similar crystalline hydrates form mixtures of eutectic type.

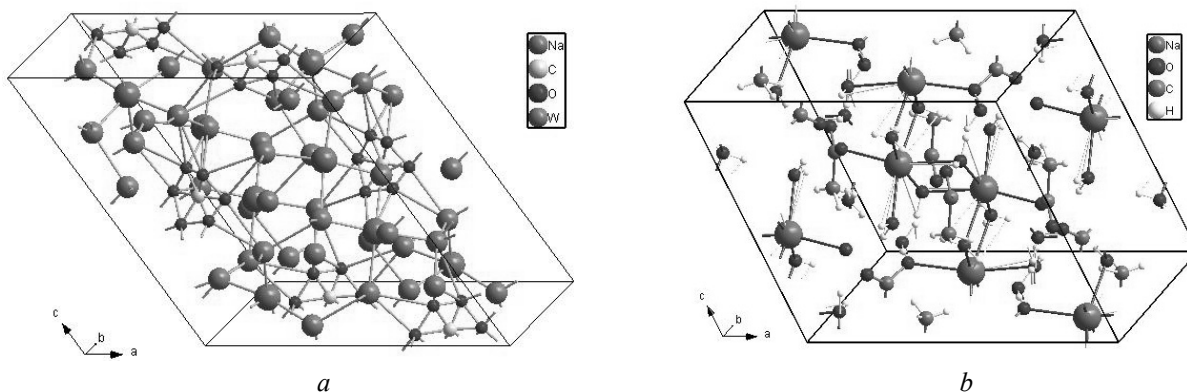


Figure 6. Crystal lattices $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b)

Consider the lattice parameters of the crystalline hydrates KH-10 and AN-3 are given in Table 2.

From data shown in Table 2, the difference between the lattice parameters of the KH-10 and AN-3 is not so great. For example, the volume of cells unit difference is only 4.6 %. Same synergy of crystals with similar ratios of parameters of lattices at best could lead to the formation of limited solubility of the components.

Table 2

Crystal lattice parameters of decahydrate sodium carbonate and trihydrate sodium acetate [10–11]

	Lattice type	Coordination number	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
KH-10	Monoclinic	4	12,83	9,03	13,44	123	1305,31
AH-3	Monoclinic	4	12,34	10,45	10,41	111,65	1247,8
Parameters differences			4,0 %	13,6 %	29,1 %	10,2 %	4,6 %

The possible reason of formation eutectic mixtures in the system of crystalline hydrates $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ can be a significant difference between the structure of molecules, the content of crystallization water in corresponding hydrates, molecular configuration $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and quantities of hydrogen bonds. You can see this if you look at the projections of the lattices of these materials (Fig. 7).

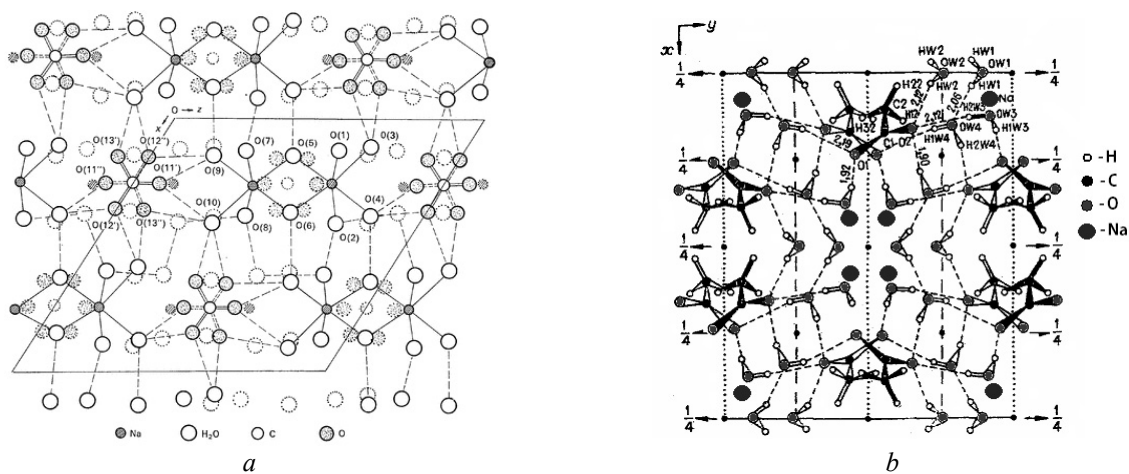


Figure 7. Projections of the crystal lattices on the x - y plane of decahydrate sodium carbonate (a) and trihydrate sodium acetate (b). The dotted lines show the hydrogen bonds [10–11]

By incongruent melting of KH-10 and AN-3, there are saturated salt solution Na_2CO_3 and CH_3COONa in their own crystallization water, i.e. their dehydration is by scheme $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Upon cooling these solutions occurs a reverse process — the water molecules attaching to the respective ions. For solutions in hypoeutectic region dominated Na_2CO_3 molecules, so KH-10 crystals begin to form at the liquidus temperature, and in hypereutectic region AN-3 crystals form, because of the predominance of CH_3COONa molecules. At the same molecules of H_2O in respective crystals form the complex of hydrogen bonds (see dashed lines in Fig. 7). For example, acetate ions form clusters (in the x - y plane, four ion into cluster), and methyl groups are oriented inside the cluster, but carboxyl groups are to outward.

With regard to crystallization water in turn to molecular weights of hydrates M and components: anhydrous salts of M_1 and water M_2 . Their comparison shows (Table 3) that the water amount in the CN-10 is more than water amount of the AN-3 is approximately in 2.6 times. The relative water content in the AN-3 is ~39 %, and RH 10 is ~63 %. The good correlation is observed when comparing these dates with the percentage of AN-3 and KH-10 in the eutectic (~34 wt.% AN-3 + 66 wt.% KH-10).

Table 3

Molecular weights of components of crystalline hydrates, g/mol

Crystalline hydrates	M of hydrate	M_1 of dry salt	M_2 of water	M_1/M	M_2/M	M_1/M_2
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286	106	180	0,37	0,63	1,70
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136	82	54	0,61	0,39	0,66
Eutectic of 66 wt.% KH-10 + 34 wt.% AN-3	236	98,84	137,16	0,42	0,58	1,40

Having a large amount of total crystallization water in mixtures of KH-10 and AN-3 in the range to ~80 %, which facilitates mobility of molecules of Na_2CO_3 , CH_3COONa and H_2O , their association and formation of crystal hydrates, which helps to reduce hypothermia. For example, in the eutectic water content is 58 % in a mixture with crystalline hydrates, and subcooling reaches a minimum value (~3÷4 K). At high concentrations (> 80 %) of AN-3 in the system, the mobility of molecules (especially CH_3COONa) in solution with a low water content creates steric interferences with respect to crystallization and sharply increases supercooling of these solutions, including clean trihydrate sodium acetate.

Conclusion

The phase diagram of two crystalline hydrates: carbonate and sodium acetate is constructed by methods of thermal analysis. The thermal effects of melting and crystallization, and pre-crystallization supercooling of mixtures in the system were investigated. Based on the analysis of the obtained results it is proposed to use a mixture of eutectic composition (66 wt.% of Sodium carbonate + 34 wt % of sodium acetate) as a heat accumulating material.

References

- 1 Бекман Г., Гили П. Тепловое аккумулирование энергии. — М.: Мир, 1987. — 272 с.
- 2 Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумулирование тепла. — Киев: Техника, 1991. — 112 с.
- 3 Данилин В.Н., Долесов А.Г. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия. Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем // Вестн. Кубанс. гос. техн. ун-та. — 2008. — № 6. — С. 5–10.
- 4 Naumann R., Emons H. Crystalline hydrates of salts as heat accumulators // Sitzungsber. Acad. Wiss. DDR. Math-Natur-Wiss.-Techn. — 1986. — № 3. — P. 31–44.
- 5 Naumann R., Fanghiinel Th., Emons H. Thermoanalytical investigation of sodium acetate trihydrate for application as a latent heat thermal energy storage material // Journal of Thermal Analysis. — 1988. — Vol. 33. — P. 685–690.
- 6 Cabeza L.F., Svensson G., Hielier S. Thermal Performance of Sodium Acetate Trihydrate Thickened with Different Materials as Phase Change Energy Storage Material // Applied Thermal Engineering. — 2003. — № 23. — P. 1697–1704.
- 7 Mikko Keinänen. Latent heat recovery from supercooled sodium acetate trihydrate using a brush heat exchanger: Master's thesis ... the degree of Master of Science in Technology. — Helsinki University of Technology, 2007. — 104 p.
- 8 Древинг В.П. Правило фаз. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1954.
- 9 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — М.: Химия, 1977. — 432 с.
- 10 Tooru Taga. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // Acta crystallographica. — 1969. — B. 25. — P. 2656–2658.

11 Efremov V.A., Endeladze N.O., Agre V.M., Trunov V.K. Refinement of the crystal structure of sodium acetate Trihydrate // Journal of Structural Chemistry — Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii. — May–June, 1986. — Vol. 27, No. 3. — P. 177–180.

Ш.К.Әмерханова, В.Д.Александров, А.Ю.Соболев

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің күй диаграммаларын тұрғызу

Мақалада термиялық сараптама әдісімен $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидраттар жүйесінің күй диаграммалары тұрғызылды, олар эвтетикалық типті болды. Эвтетика құрамы: 66 масс.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 34$ масс.% $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эвтетикалық температура $-11 \pm 0,7$ °C. Күй диаграммаларының типін айқындауға қолданылған солидус пен ликвидус сызықтарына қатысты қоспалардың кристалдануы мен балқу энтальпиялары анықталды. Эвтетикалық құрамға жақындау шамасына қарай суытылудың төмендеуі байқалды. Эвтетикалық құрам жылуаккумуляциялық материал ретінде қолданылуға ұсынылды.

Ш.К.Амерханова, В.Д.Александров, А.Ю.Соболев

Построение диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В статье методами термического анализа построена диаграмма состояния в системе кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которая оказалась диаграммой эвтетического типа. Состав эвтектики: 66 масс.% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 34$ масс.% $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Эвтетическая температура $-11 \pm 0,7$ °C. Измерены энтальпии плавления и кристаллизации смесей относительно линии ликвидуса и солидуса, которые были использованы для уточнения типа диаграммы состояния. Установлено уменьшение переохлаждений по мере приближения к эвтетическому составу. Эвтетический состав предложен для использования в качестве теплоаккумулирующего материала.

References

- 1 Beckman G., Gili P. *Thermal energy storage*, Moscow: Mir, 1987, 272 p.
- 2 Levenberg V.D., Tkach M.R., Golstrem V.A. *Heat storage*, Kiev: Tekhnika, 1991, 112 p.
- 3 Danilin V.N., Dolesov A.G. *Bulletin of the Kuban State Technology University*, 2008, 6, p. 5–10.
- 4 Naumann R., Emons H. *Sitzungsber. Acad. Wiss. DDR. Math-Natur-Wiss.-Techn.*, 1986, 3, p. 31–44.
- 5 Naumann R., Fanghiinel Th., Emons H. *Journal of Thermal Analysis*, 1988, 33, p. 685–690.
- 6 Cabeza L.F., Svensson G., Hielier S. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23, p. 1697–1704.
- 7 Mikko Keinänen. *Latent heat recovery from supercooled sodium acetate trihydrate using a brush heat exchanger*: Master's thesis ... the degree of Master of Science in Technology, Helsinki University of Technology, 2007, 104 p.
- 8 Dreving V.P. *Phase rule*, Moscow: Publ. House of Moscow University, 1954.
- 9 Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Concise chemical directory*, Moscow: Chemistry, 1977, 432 p.
- 10 Tooru Taga. *Acta crystallographica*, 1969, B. 25, p. 2656–2658.
- 11 Efremov V.A., Endeladze N.O., Agre V.M., Trunov V.K. *Journal of Structural Chemistry*, 1986, 27, 3, p. 177–180.

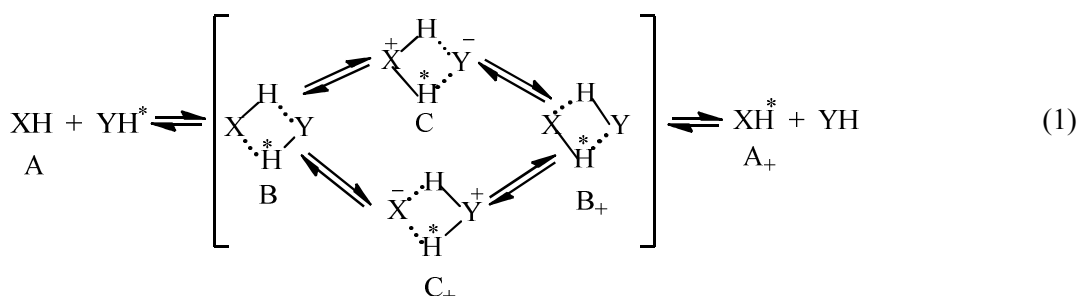
A.S.Masalimov, S.N.Nikolskiy, E.A.Ralchenko, I.A.Pustolaykina, A.A.Tur

*E.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: masalimov-as@mail.ru)***Quantum-chemical investigation of the fast intermolecular proton exchange reactions mechanism in paramagnetic systems**

For a theoretical interpretation of the fast intermolecular proton exchange (IPE) reaction mechanism by ab initio methods of modern quantum chemistry potential energy surface in the oxymethyl – ammonia acid-base free-radical system was investigated. This system an experimental EPR spectroscopic kinetic data for such reactions in the real liquid phase systems was simulated. The role of short lived intermediates as molecular and ionic complex four-center hydrogen bond due to manage the flow of IPE-fast reactions in the acid-base paramagnetic compounds have been established.

Key words: semiquinone radicals, oxymethyl radical, EPR-spectroscopy, intermediate, hydrogen bridge, protolytic reaction, proton exchange reaction, proton transfer proton exchange, quantum chemical calculations, ab initio, potential energy surface.

The using of stable semiquinone radicals (XH) as spin probes for EPR-spectroscopic determination of rates constants of the fast intermolecular proton exchange (IPE) reactions allowed to study the protolytic activity of different organic acids and bases (YH) in solutions [1]. The systematic experimental investigations of kinetic of such acid-base reactions showed that they have the common mechanism described with next scheme:



Here: asterisk denotes the acids proton with another orientation of spin; B, B₊ and C, C₊ are the short-lived intermediates of IPE-reactions.

For example, as spin probes (XH) were used next stable semiquinone radicals: 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl (I), 4,6-di-tert.butyl-3-chlorine-2-oxyphe-noxyl (II) and 4-triphenylmethyl-6-tert.butyl-3-chlorine-2-oxyphenoxyl (III).

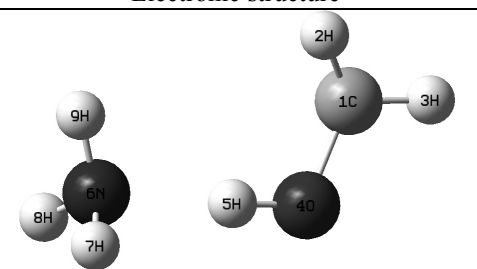
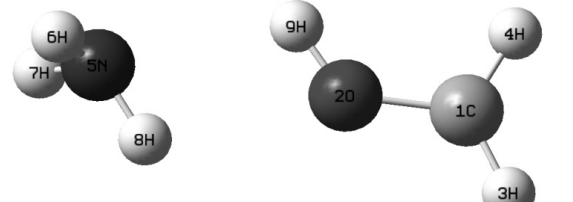
For theoretical calculations of mechanism of the fast IPE reaction illustrated by scheme (1) was used quantum chemical ab-initio method with UHF 3–21G orbital bases, contained in licensed program packet Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA) [2–5]. For modeling of the fast IPE reactions between paramagnetic OH-acids I–III and NH-acids as primary and secondary amines, were taken simple smallish molecular system oxymethyl – ammonia. It should be noted that at the first time oxymethyl-radical was studied as OH-acid with dynamic EPR spectroscopy by H.Fischer in 1964 [6].

The quantum-chemical counts show that small molecule of paramagnetic OH-acid form with base molecule of ammonia two types of complexes with hydrogen bond CHB): linear and cyclic, presented on Table 1.

The computation estimates that value of thermodynamic stability of linear CHB more on $\Delta E = 10,3905$ kcal/mol than total energy of cyclic complex with two hydrogen bridges. This effect may be explain by influence of the high values of ionization potentials: IP = 7.0663 eV for oxymethyl and IP = 8.0530 eV for ammonia [5].

For calculation of the potential energy surface (PES) of modeling protolytic system CH₂OH – NH₃ was used the specific bimolecular structure with three dummy atoms: 3X, 4X and 8X (see Fig. 1). Such approach allow to move two acid protons inside the cyclic CHB from initial to final reaction states with the value of rated step $\Delta = 0.01$ Å.

Electronic structures and the values of total energies for different CHB forming between oxymethyl and ammonia, obtained by ab-initio UHF 3- 21G method

CHB	Electronic structure	$-E_t$, a.u.
Linear complex		169.6672
Cyclic complex		169.6506

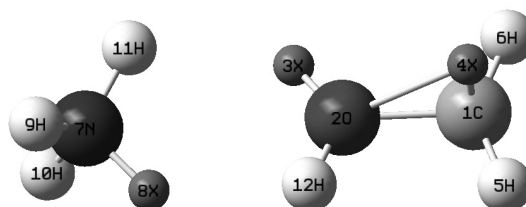


Figure 1. The structure of modeling IPE reaction system used for computation of PES

On the figure 2 presented the PES calculated by ab-initio method with using UHF 3–21G orbital bases and modeling illustrated by figure 1.

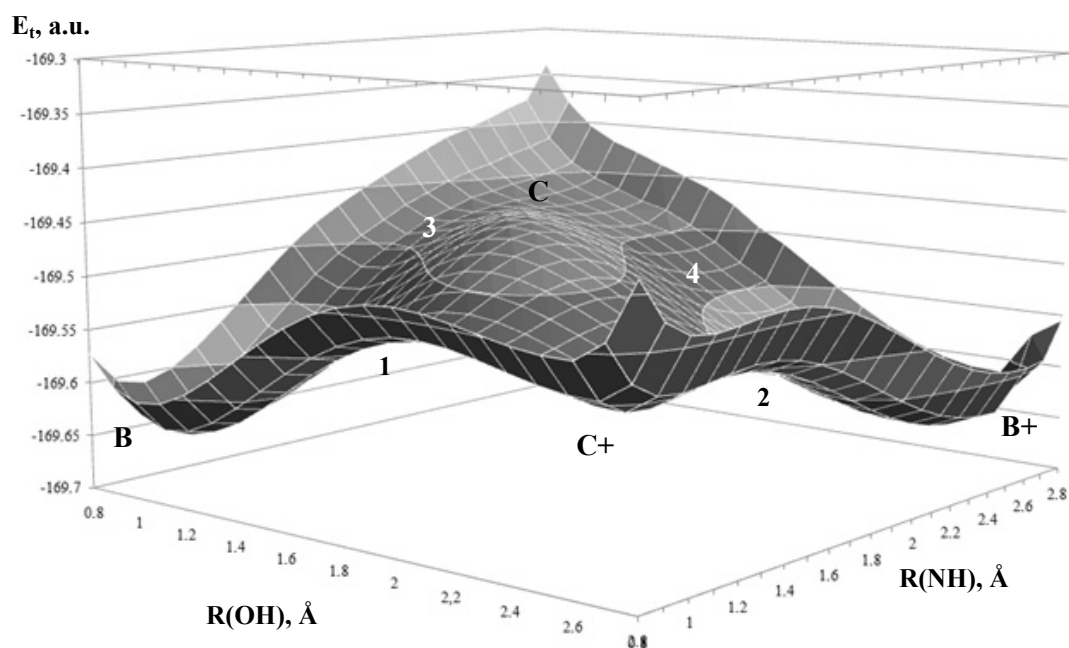


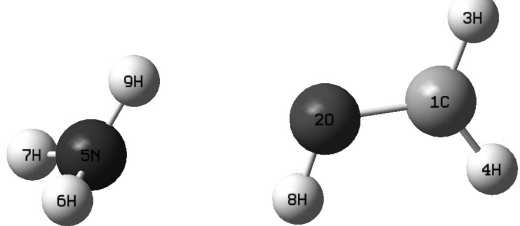
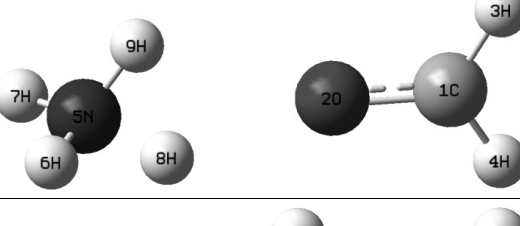
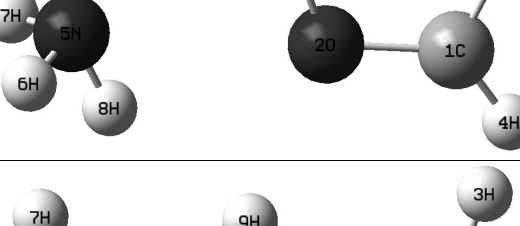
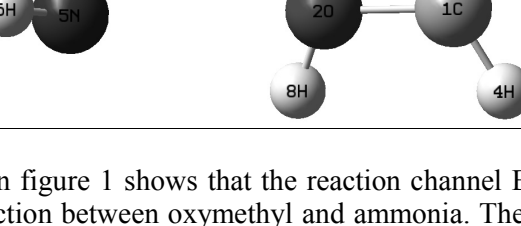
Figure 2. The three-dimensional potential energy surface for modeling protolytic reaction between oxymethyl and ammonia, obtained by ab-initio method with UHF 3–21G orbital bases

The potential energy surface on figure 2 illustrate electron-structural properties of the reversible two-channel fast IPE reaction going on ways: $B \rightleftharpoons C^+ \rightleftharpoons B^+$ and $B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons B^+$. It should be noted that the rates of the initial step of IPE reaction (1) $A \rightleftharpoons B$ controlled by diffusion in investigated liquid system.

The analyses of three-dimensional PES topology for the fast IPE reaction between modeling acid–base small molecules shows on formation of 2 short-lived intermediates C and C^+ that denote in scheme (1) and on existence of 4 saddle points corresponding to 2 channel for reactions: $B \rightleftharpoons C^+ \rightleftharpoons B^+$ and $B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons B^+$. The values of total energies for this 4 intermediates presented on Table 2.

Table 2

Electronic structures and the values of total energies for intermediates of reaction between oxymethyl and ammonia, obtained by ab-initio UHF 3- 21G method

Intermediates	Electronic structure	$-E_t$, a.u.
B		169.6506
C^+		169.5611
B^+		169.6506
C		169.4625

The computed PES on figure 1 shows that the reaction channel $B \rightleftharpoons C^+ \rightleftharpoons B^+$ is the preferred for protolytic acid–base interaction between oxymethyl and ammonia. Thermodynamic stability of intermediate C^+ on the value $\Delta E = 70.8587$ kcal/mol more than value of total energy for intermediate C.

The potential energy surface presented on Figure 2 give yet four saddle point of corresponding transition states which contained on Table 3. It is evidently that initial intermediate of reaction B has the value of total energy on $\Delta E = 56.1559$ kcal/mol lower then ionic CHB C^+ . It should be noted that initial B and final B^+ intermediates of the fast modeling IPE reaction have equal electronic structure and the values of total energy. The values of activation energy for direct $B \rightarrow C^+$ transition received $E_1 = 76.6735$ kcal/mol and for reverse reaction $C^+ \rightarrow B$ $E_{-1} = 20.5163$ kcal/mol. Analogous values for second channel of IPE reaction $B \rightleftharpoons C$ are equal: $E_1 = 99.2680$ kcal/mol and $E_{-1} = 18.7480$ kcal/mol.

Table 3

Electronic structures and the values of total energies for transition states of reaction between oxymethyl and ammonia, calculated by ab-initio UHF 3-21G method

Transition states	Electronic structure	$-E_t$, a.u.
1		169.5284
2		169.5506
3		169.4924
4		169.4935

Table 4

Distribution of atomic charges in ionic intermediates of modeling IPE reaction between oxymethyl and ammonia

Intermediates	Distribution of atomic charges
Intermediate C ₊	
Intermediate C	

It is necessary to say if the four-centered CHB B and B⁺ are molecular intermediates of IPE reaction the another analogous CHB C and C⁺ must be the ionic intermediates. The character of the atomic charges distribution presented on Table 4 confirms our assumption. For example: the value of common positive charge for ammonium cation in ionic CHB C⁺ resulted as $q = +0.847$ and this value for protonated oxymethyl in ionic complex C is equal $q = +0.710$.

Figure 3 illustrates the experimental EPR spectra of the real short-lived particles C⁺ and C registered in toluene mixtures of spin probe I with different acids and bases at low temperatures [6].

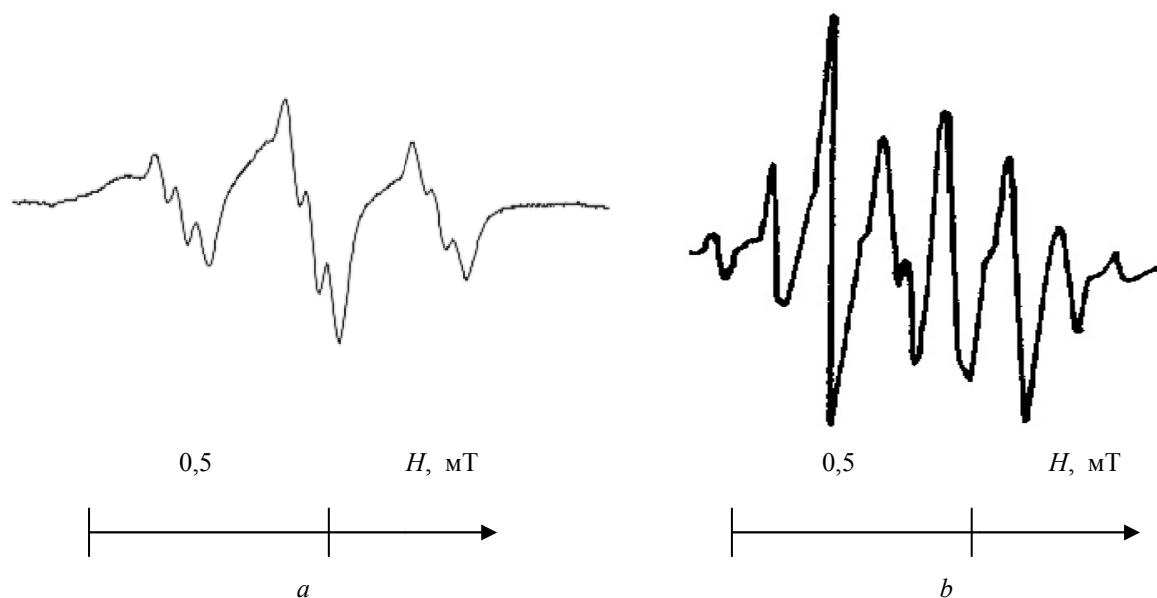


Figure 3. EPR spectra of ionic pair C⁺ and C obtained in toluene solutions of stable radical I and tetrahydronicotine at 294 K (a) and hydrochloric acid at 185 K (b)

EPR spectra 3a present triplet of triplet and concern to contact ionic pair of anion-radical 3,6-di-tert.buthylortosemiquinone with cation of protonated molecule of tetrahydronicotine. The big triplet ($a_H = 0.335$ mT) formed by hyperfine interaction of unpaired electron with 2 magnetic equivalent ring protons of anion-radical 3,6-di-tert.bu-thylortosemiquinone and small triplet ($a_N = 0.030$ mT) formed by splitting on nucleus of nitrogens atom of ammonium cation in contact ionic pair. The EPR spectra 3b concern to ionic pair of the protonated by hydrochloric acid semiquinone radical I.

References

- 1 Masalimov A.S., Kurmanova A.F., Nikolskiy S.N., Ospanov A.U., Tur A.A. EPR spectroscopy of the fast proton exchange reactions in solutions // Bull. of the Karaganda University. Series of chemistry. — 2014. — No. 1. — P. 30–35.
- 2 Foresman J.B., Frish A. Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods. — Second Ed.— Pittsburg: Gaussian Inc., 1996. — P. 302.
- 3 Young D.C. Computational Chemistry. — New York: Wiley&Sons, 2001. — 398 p.
- 4 Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.R., Pople J.A. Ab-initio molecular orbital theory. — NY: John Wiley and Sons, 1986. — 123 p.
- 5 Cook D.B. Handbook of computational Quantum Chemistry. — NY: Dover Publications, Inc., 2005. — 93 p.
- 6 Fischer H. Rapid proton exchange of the free radical CH₂OH as studied by ESR // Mol. Phys. — 1965. — Vol. 9. — P. 149.

А.С.Масалимов, С.Н.Никольский, Е.А.Ральченко, И.А.Пустолайкина, А.А.Тур

Парамагнитті жүйелерде жылдам молекулааралық протондық ауысу реакция механизмін кванттыхимиялық зерттеу

Мақалада қазіргі заманғы кванттыхимиялық эмпирикалық емес әдістермен молекулааралық протондық ауысудың жылдам реакциясы механизмінің теориялық интерпретациялау үшін оксиметил-аммиак жүйесінде потенциалды энергияның беті зерттелді. Бұл жүйе нақты сұйықфазалы жүйелердегі осындай реакциялардың тәжірибелік ЭПР-спектроскопиялық кинетикалық мәліметтердің үлгісі болып табылады. Сутектік байланыс арқылы түзілген молекулалық және иондық төртцентрлі кешендердің аз өмір сүретін интермедиаттардың рөлдері анықталды.

А.С.Масалимов, С.Н.Никольский, Е.А.Ральченко, И.А.Пустолайкина, А.А.Тур

Квантовохимическое изучение механизма реакции быстрого межмолекулярного протонного обмена в парамагнитных системах

В статье для теоретической интерпретации механизма быстрой реакции межмолекулярного протонного обмена (IPE) неэмпирическими методами современной квантовой химии исследована поверхность потенциальной энергии в свободно-радикальной кислотно-основной системе оксиметил – аммиак, моделирующей экспериментальные ЭПР-спектроскопические кинетические данные для таковых реакций в реальных жидкофазных системах. Установлены роли короткоживущих интермедиатов молекулярных и ионных четырехцентровых комплексов за счет водородной связи в управлении протеканием быстрой IPE-реакции в парамагнитной кислотно-основной смеси.

UDC 547.314

N.Merkhatuly¹, S.B.Abeuova¹, P.Vojtíšek², A.T.Omarova¹, L.T.Balmagambetova¹

¹*E.A.Buketov Karaganda State University;*
²*Charles University, Prague, Czech Republic*
(E-mail: merhatuly@ya.ru)

Stereocontrolled synthesis of trans-eudesmanolides from (+)-hanphilline

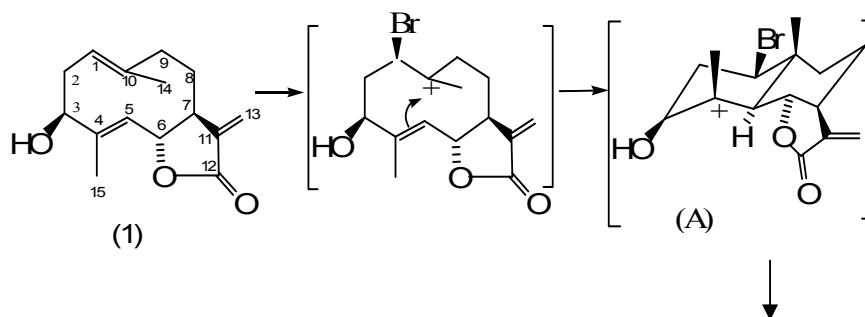
Directed synthesis methods of practically significant eudesmanolides on the basis of germacranolide E,E-hanphilline were presented in this article. Synthesis of obtained trans-eudesmanolides was carried out with stereocontrolled 5,10-cyclization of E,E-germacranolide (+)-hanphilline. The considered mechanism of 5,10-carbocyclization of the E,E-germacranolide (+)-hanphilline consistent with the results of quantum-chemical calculations of the total energies of all cationic intermediates formed during the reaction. It was shown that electrophilic reagents led to different eudesmanolide sesquiterpenoids. The one-step synthetic method of functionalized at C-1 and C-3 trans-eudesmanolides was developed.

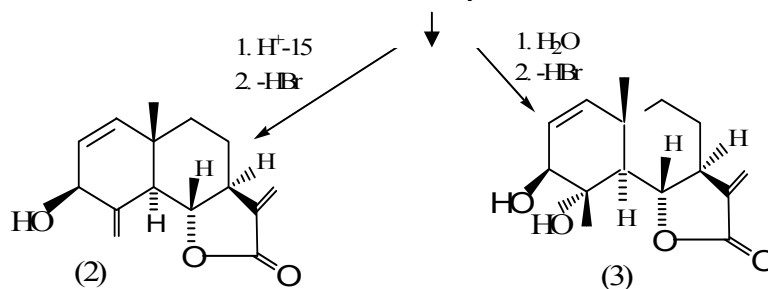
Key words: sesquiterpene lactones, eudesmanolides, germacranolides, stereocontrolled synthesis, hanphilline, cyclization, electrophilic reagents, quantum-chemical calculations.

Sesquiterpene γ -lactones, in particular trans-eudesmanolides and E,E-germacranolides, are widespread in flowering plants of the family *Asteraceae* (*Acteraceae*). They are valuable natural compounds for studying various reactions and synthesis of new biologically active derivatives [1–3].

Stereocontrolled synthesis methods of eudesmanolides on the basis of germacranolide E,E-hanphilline were presented in this work. Hanphilline is a characteristic component of the Noble Yarrow (*Achillea nobilis* L.), which is widespread in Central Kazakhstan [4].

Interaction of hanphilline (1) with N-bromosuccinimide in aqueous acetone at temperature 25–30 °C led to formation of trans-condensed 5(α),10(β)-eudesmanolides (2) and (3) with 30 and 40 % yields. Synthesized eudesmanolides are chiral diastereomers. Specific rotation of (2) is $[\alpha]_D^{18} + 50^\circ$ (c 0,02; CHCl₃) and specific rotation of (3) is $[\alpha]_D^{18} + 46^\circ$ (c 0,01; CHCl₃). Apparently, reaction started with regioselective electrophilic bromination of the most electron-donor and space available double bond at C₁–C₁₀ in molecule of hanphilline (1). And then intramolecular 5,10-carbocyclization (Markovnikov's rule) with the assistance of second skeletal $\Delta^{4,5}$ -double bond (in the capacity of nucleophile) was initiated. In the end, an intermediate 1-bromeudesman cation (A) was formed:





Further stabilization occurred through ejection of protons from the C-15 (Hofmann's rule) and cleavage of HBr from the C₁-C₂. It gave eudesman allyl alcohol (2). Nucleophilic attack of hydroxyl ion (or water) with simultaneous β-dehydrobromination formed diol (3). Moreover, the cyclization was realized through low-energy conformation of hanphilline (4) — chair-chair (Fig.1) with configuration ${}^1D^{14}$ and ${}^{15}D_5$ leading to the formation of trans-condensed eudesmanolides. 1H -NMR spectrum data of obtained compounds are shown in Table 1.

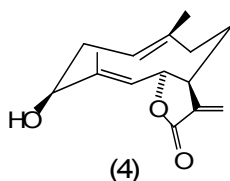


Figure 1. The conformation of hanphilline — chair-chair

Table 1

**Chemical shifts (δ , ppm), spin-spin interaction constants (in Hz)
of hanphilline and its derivatives (2) and (3)**

Protons	Compounds		
	(1)	(2)	(3)
Me-4	1,68 broad singlet	–	1,26 singlet
Me-10	1,43 singlet	0,9 singlet	0,94 singlet
H-1	5,24 broad doublet (3)	5,28 doublet (11)	5,29 doublet (11)
H-2	–	5,40 quartet (11;9)	5,41 quartet (11;9)
H-3	4,90 broad doublet of doublets (10;5)	4,40 broad doublet (9)	4,45 doublet (9)
H-5	4,86 broad doublet (8,5)	2,24 broad doublet (11)	2,18 doublet (11)
H-6	4,12 quartet (10;8,5)	3,98 triplet (11)	4,21 triplet (11)
H-13a	5,52 doublet (3,5)	5,40 doublet (3)	5,35 doublet (3)
H-13b	6,26 doublet (3,5)	6,06 doublet (3)	6,14 doublet (3)
H-15a	–	5,25 doublet (1)	–
H-15b	–	5,90 doublet (1)	–

1H NMR spectra of all obtained compounds were registered on a spectrometer Bruker Avance-400 (operating frequency 400,13 MHz), solvent $CDCl_3$, internal reference TMS.

Treatment of hanphilline (1) with formic acid at room temperature led to stereocontrolled products of 5,10-carbocyclization — optically active keto,hydroxy-5(α),10(β)-trans-eudesmanolides (5) and (6) with 68 and 20 % yields (Fig. 2). Reaction occurred more rapidly than with N-bromosuccinimide. Apparently, acid-catalyzed 5,10-carbocyclization occurred by the same mechanism as with NBS through regiospecific protonation of the most electron-donor and space available $\Delta^{1,10}$ -double bond of hanphilline (1) with configuration ${}^1D^{14}$ and ${}^{15}D_5$. Following nucleophilic attack of $\Delta^{4,5}$ -double bond (Markovnikov's rule) led to only trans-condensed eudesmanolides (5) and (6). 1H -NMR spectrum data of obtained compounds are shown in Table 2.

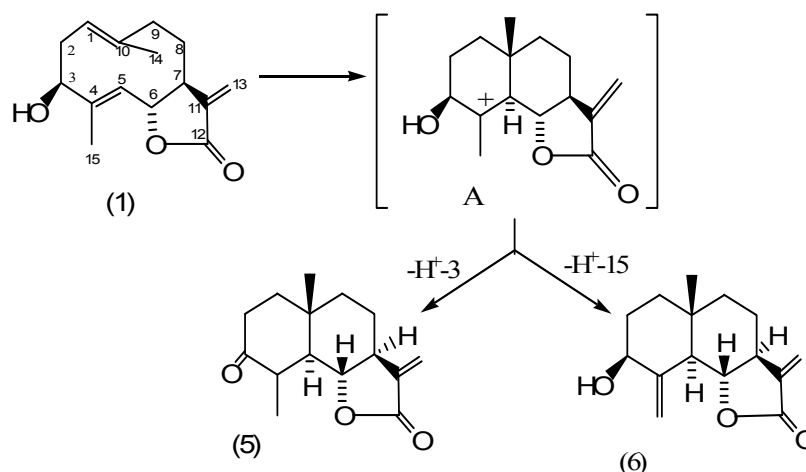


Figure 2. The obtaining of eudesmanolides (5) and (6)

Table 2

Chemical shifts (δ , ppm), spin-spin interaction constants (in Hz) of hanphilline and its derivatives (5) and (6)

Protons	Compounds		
	(1)	(5)	(6)
Me-4	1,68 broad singlet	1,22 doublet (7,5)	–
Me-10	1,43 singlet	0,63 singlet	0,63 singlet
H-1	5,24 broad doublet (3)	–	–
H-3	4,90 broad doublet of doublets (10;5)	–	4,0 broad doublet of doublets (10;6)
H-5	4,86 broad doublet (8,5)	–	–
H-6	4,12 quartet (10;8,5)	4,04 broad triplet (10,5)	3,98 broad triplet (11)
H-13a	5,52 doublet (3,5)	5,43 doublet (3)	5,43 doublet (3)
H-13b	6,26 doublet (3,5)	6,10 doublet (3)	6,10 doublet (3)
H-15a	–	–	4,95 broad singlet
H-15b	–	–	5,24 broad singlet

^1H NMR spectra of all obtained compounds were registered on a spectrometer Bruker Avance-400 (operating frequency 400,13 MHz), solvent CDCl_3 , internal reference TMS.

Treatment of hanphilline (1) with perbenzoic acid in chloroform at room temperature led to trans-condensed β -hydroxyeudesmanolides: 4-epiartekalin (7) and andridentin B (8) with 42–45 and 51–53 % yields (Fig. 3). These eudesmanolides were isolated from plant sources. ^1H -NMR spectrum data of obtained compounds are shown in Table 3.

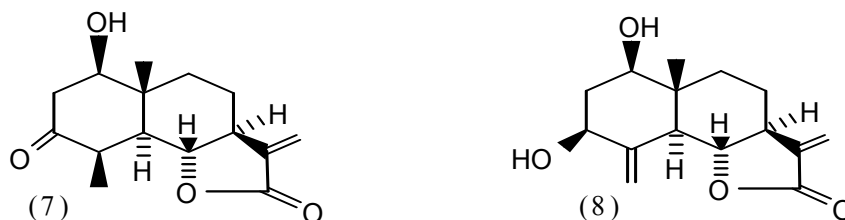


Figure 3. 4-epiartekalin (7) and andridentin B (8)

Quantum-chemical (semiempirical methods AM1, PM3, MINDO-3 by MOPAC-7) calculations of the total energies of all cationic intermediates formed during the reaction were carried out in order to confirm the proposed mechanism of electrophilic 5,10-carbocyclization of hanphilline [5].

Chemical shifts (δ , ppm), spin-spin interaction constants (in Hz) of hanphilline and its derivatives (7) and (8)

Protons	Compounds		
	(1)	(7)	(8)
Me-4	1,68 broad singlet	1,26 doublet (7,5)	–
Me-10	1,43 singlet	1,14 singlet	1,05 singlet
H-1	5,24 broad doublet (3)	3,71 broad triplet (8,5)	3,79 broad doublet of doublets (11,5;4)
H-2a	–	2,65 broad doublet (8,5)	2,32 multiplet
H-2b	–	2,74 broad triplet (7,5)	2,68 multiplet
H-3	4,90 broad doublet of doublets (10;5)	–	4,40 broad doublet of doublets (11;5)
H-4	–	2,10 multiplet	–
H-5	4,86 broad doublet (8,5)	2,10 multiplet	2,23 broad doublet
H-6	4,12 quartet (10;8,5)	4,04 triplet (10,5)	4,23 triplet (11)
H-13a	5,52 doublet (3,5)	5,43 doublet (3)	5,35 doublet (3)
H-13b	6,26 doublet (3,5)	6,09 doublet (3)	6,14 doublet (3)
H-15a	–	–	5,26 doublet (1)
H-15b	–	–	5,92 doublet (1)

^1H NMR spectra of all obtained compounds were registered on a spectrometer Bruker Avance-400 (operating frequency 400.13 MHz), solvent CDCl_3 , internal reference TMS.

The acid-catalyzed cyclization of hanphilline was investigated (Fig. 4). According to generally accepted ideas, acid-addition to unsymmetrical alkene (for example to $\Delta^{1,10}$ -double bond of hanphilline) could form two carbocation: secondary (A) and tertiary (B). Calculations showed an energy preference for carbocation (A) ($E_{\text{tot}} = -68566$ kcal/mol) than (B) ($E_{\text{tot}} = -68555$ kcal/mol) — the difference in energy was 11 kcal/mol. Subsequent cyclization of carbocation (B) by nucleophilic attack of $\Delta^{4,5}$ -bond could lead to two bicyclic cations (C) and (D). Calculations (particularly by PM3 method) showed a greater energy stability for the carbocation (C) ($E_{\text{tot}} = -68584$ kcal/mol) than (D) ($E_{\text{tot}} = -68570$ kcal/mol). The energy difference was 14 kcal/mol. Carbocation (C) was identical to the intended tertiary cation (A) (see scheme of cyclization with formic acid). In this case, stabilization of this cation by deprotonation could form eudesmanolides (5) and (6). In this way, quantum-chemical calculations confirmed the proposed mechanism of trans-eudesmanolides formation.

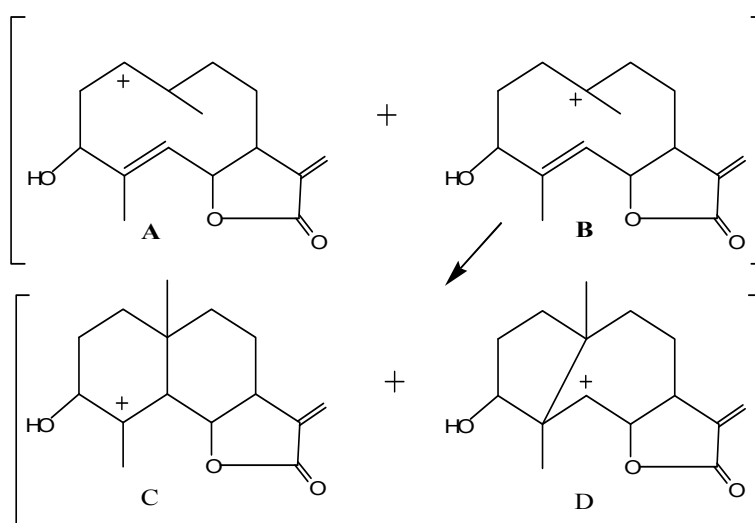


Figure 4. Basic carbocations of acid cyclization of hanphilline

Practically significant eudesmanolides were synthesized with hanphilline electrophilic carbocyclization reactions. It was found that double bond at $\text{C}_4\text{-C}_5$ did not react in the electrophilic addition reaction. Obvi-

ously, this was in consequence of steric difficulty or electronic factors (otherwise, we would have other types of skeletal sesquiterpenoids). It was shown that the variation of electrophilic reagents led to synthesis of different functionalized at C-1 and C-3 trans-eudesmanolides and well-known natural trans-eudesman sesquiterpenoids. It allowed for us to develop the one-step method for the synthesis of practically significant heteroatomic trans-eudesmanolides.

References

- 1 Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. — М.: Медицина, 1978. — 320 с.
- 2 Адеkenов С.М., Кагарлицкий А.Д. Химия сесквитерпеновых лактонов. — Алма-Ата: Ғылым, 1990. — 187 с.
- 3 Гафуров Н.М., Адеkenов С.М. Химия и биологическая активность сесквитерпеновых γ -лактонов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2002. — 90 с.
- 4 Адеkenов С.М., Мухаметжанов М.Н., Кагарлицкий А.Д., Турмухамбетов А.Ж. Химическое исследование *Achillea nobilis* // Химия природ. соед. — 1984. — № 5. — С. 603–607.
- 5 Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Адеkenов С.М. Квантовохимическое исследование трансаннулярной циклизации Е,Е-гермакранолида ханфиллина // Развитие фитохимии и перспективы создания новых лекарственных препаратов. Кн. 2. Биологически активные вещества из растений, их химическая модификация и биоскрининг. — Алматы: Ғылым, 2004. — С. 170–177.

Н.Мерхатулы, С.Б.Әбеуова, П.Войтичек, А.Т.Омарова, Л.Т.Балмағамбетова

(+)-Ханфиллиннің транс-эвдесманолидтерінің стереобақыланған синтезі

Мақалада ханфиллин Е,Е-гермакранолидтердің тәжірибелік маңызды транс-конденсацияланған эвдесманолидтерінің бағытталған синтезі қарастырылды. Алынған транс-эвдесманолидтердің синтезі (+)-ханфиллин Е,Е-гермакранолидтің стереобақыланған 5,10-карбоциклденуімен жүргізілді. Ол 5,10-карбоциклдену механизмдері кванттыхимиялық есептеулер нәтижелерімен сәйкес келді. Электрофильді реагенттерді қолданып, әр түрлі эвдесманды сесквитерпеноидтарды синтездеп алуға болатыны көрсетілді. Транс-эвдесманолидтердің С-1 және С-3 бойынша бірсақтылы синтездеп алу әдісі ұсынылды.

Н.Мерхатулы, С.Б.Абеуова, П.Войтичек, А.Т.Омарова, Л.Т.Балмағамбетова

Стереоконтролируемый синтез транс-эвдесманолидов из (+)-ханфиллина

В статье рассмотрены подходы к направленному синтезу практически значимых эвдесманолидов из гермакранолида Е,Е-ханфиллина. Синтез полученных транс-эвдесманолидов был осуществлен стереоконтролируемой 5,10-циклизацией Е,Е-гермакранолида (+)-ханфиллина. Рассмотренные механизмы 5,10-карбоциклизации ханфиллина согласуются с результатами квантовохимических расчетов величин полных энергий всех образующихся в ходе реакции катионных интермедиатов. Показано, что электрофильные реагенты могут синтезировать различные эвдесмановые сесквитерпеноиды. Разработан одностадийный метод синтеза функционализированных при С-1 и С-3 транс-эвдесманолидов.

References

- 1 Rybalko K.S. *Natural sesquiterpene lactones*, Moscow: Meditsina, 1978, 320 p.
- 2 Adekenov S.M., Kagarlitskiy A.D. *Chemistry of sesquiterpene lactones*, Alma-Ata: Gylim, 1990, 187 p.
- 3 Gafurov N.M., Adekenov S.M. *Chemistry and biological activity of sesquiterpene γ -lactones*, Karaganda: KarSU Publ., 2002, 90 p.
- 4 Adekenov S.M., Mukhametzhano M.N., Kagarlitskiy A.D., Turmukhambetov A.Zh. *Chemistry of natural compounds*, 1984, 5, p. 603–607.
- 5 Merkhately N., Zhokizhanova S.K., Adekenov S.M. *The development of Phytochemistry and prospects for new drugs*, B. 2, *Biologically active substances from plants, their chemical modification and bioscreening*, Almaty: Gylim, 2004, p. 170–177.

N.Merkhatuly, S.B.Abeuova, A.T.Omarova, L.T.Balmagambetova

*E.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: merhatuly@ya.ru)*

Synthesis of guaian sesquiterpene γ -lactones from hanphilline

Synthetic methods of guaianolides on the basis of germacranolide E,E-hanphilline were presented in this article. Hanphilline is a characteristic component of the Noble Yarrow (*Achillea nobilis* L.), which is widespread in Central Kazakhstan. Synthesis of obtained guaianolides were carried out with stereocontrolled 1,5-cyclization of E,E-germacranolide (+)-hanphilline. The one-step stereospecific syntheses of guaianolides on the basis of available germacradienolide E,E-hanphilline were developed and carried out. The mechanism of 1,5-carbocyclization was considered. Scheme of biogenetic interdependence of guaianolides in *Achillea nobilis* L. was offered. It allowed a deeper understanding of a very complex process of biosynthesis of sesquiterpene lactones in the plant body.

Key words: sesquiterpene lactones, guaianolides, germacranolides, stereocontrolled synthesis, hanphilline, carbocyclization, biogenetic interdependence, quantum-chemical calculations.

Sesquiterpene γ -lactones, in particular guaianolides and germacranolides, are widespread in flowering plants of the family Asteraceae (Acteraceae). They are valuable natural compounds for studying various reactions and synthesis of new biologically active derivatives [1].

Synthesis methods of guaianolides on the basis of germacranolide E,E-hanphilline were presented in this work. Hanphilline is a characteristic component of the Noble Yarrow (*Achillea nobilis* L.), which is widespread in Central Kazakhstan [2].

Reaction of electrophilic cyclization of hanphilline (1) occurred through $\Delta^{1,10}$ -double bond. Investigation of cyclization by activation of second $\Delta^{4,5}$ -double bond arouse interest for us (because other skeletal types of sesquiterpenoids could be formed) [3, 4]. It was necessary to induce allyl cation (in the molecule, namely the carbon C₃-C₄-C₅) by cleavage of the hydroxyl group at C₃.

In connection with it, reactions of hanphilline with dehydrating reagents were investigated. Selective and widespread in chemistry of natural compounds p-toluenesulfonyl chloride (TsCl) and methyl sulfochloride (MsCl) were used in the capacity of dehydrating reagents.

Treatment of hanphilline (1) with tosyl chloride in pyridine at 80 °C gave chiral cis-condensed 5(α),10(α)-guaianolides — (2) and (3) with 55 and 30 % yields (Fig. 1). ¹H-NMR spectrum data of obtained compounds are shown in Table 1.

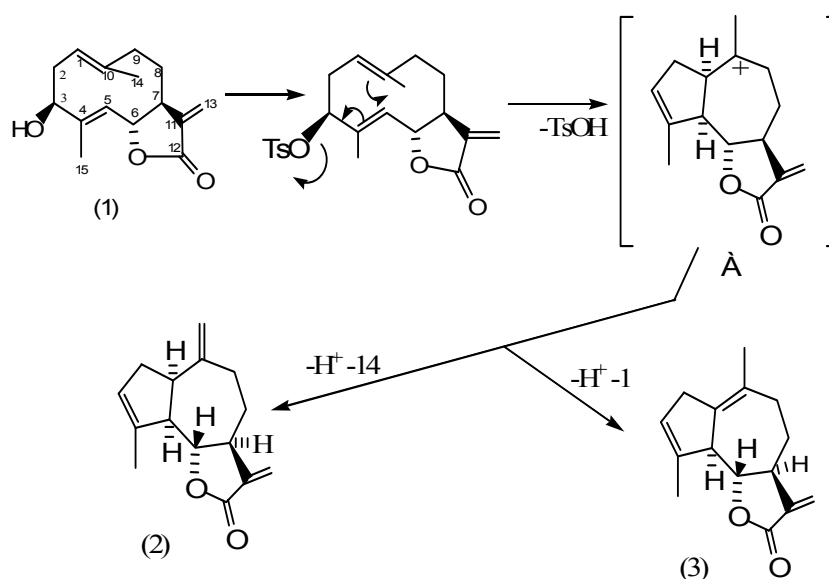


Figure 1. The obtaining of guaianolides (2) and (3)

Table 1

**Chemical shifts (δ , ppm), spin-spin interaction constants (in Hz)
of hanphilline and its derivatives (2) and (3)**

Protons	Compounds		
	(1)	(2)	(3)
Me-4	1,68 broad singlet	1,61 broad singlet	1,60 broad singlet
Me-10	1,43 singlet	–	1,81 singlet
H-1	5,24 broad doublet (3)	–	–
H-3	4,90 broad doublet of doublets (10;5)	4,87 broad doublet (3)	4,87 broad doublet (3)
H-5	4,86 broad doublet (8,5)	2,15 multiplet	2,15 multiplet
H-6	4,12 quartet (10;8,5)	3,97 triplet (10, 5)	4,10 triplet (10, 4)
H-13a	5,52 doublet (3,5)	5,44 doublet (3)	5,44 doublet (3)
H-13b	6,26 doublet (3,5)	6,15 doublet (3)	6,15 doublet (3)
H-14a	–	4,78 broad singlet	–
H-14b	–	4,78 broad singlet	–

¹H NMR spectra of all obtained compounds were registered on a spectrometer Bruker Avance-400 (operating frequency 400,13 MHz), solvent CDCl₃, internal reference TMS.

As we can see from the scheme, cleavage of intermediate sulfoester C₃-OH group initiated stereocontrolled electrophilic rearrangement (a resonantly stabilized allyl cation could be formed). It led to 1,5-cyclization by Markovnikov's rule and formation of the most stable guaian carbocation (A). Further stabilization of carbocation (A) through regioselective deprotonation (Hofmann's rule) led to final guaianolides (2) and (3). A similar result was obtained by treatment (1) with mesyl chloride in pyridine under reflux, which also led to the stereocontrolled formation of isomeric cis-guaianolides (2) and (3) with 54 and 31 % yields.

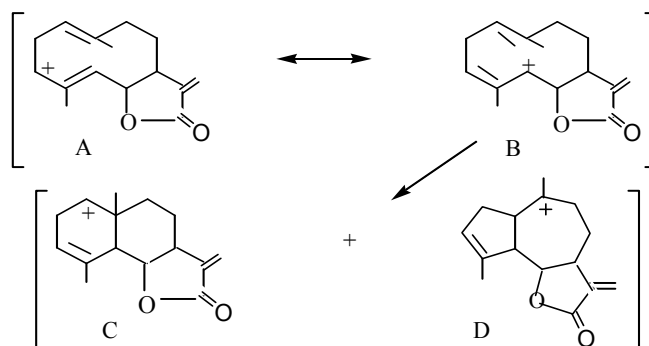
Quantum-chemical calculations (Table 2) of the total energies of all cationic intermediates formed during by cleavage of hydroxyl group did not reveal an energy preferableness of one of the two resonant structure of allyl cation (A, B). It was found that they had the same total energy ($E_{\text{tot}} = -61057$ kcal/mol) [5].

Table 2

Quantum-chemical calculations of the total energies of all cationic intermediates

Compound	E_{tot} , kcal/mol				
	1	A	B	C	D
PM3	-68400,984	-61056,932	-61056,965	-61062,342	-61081,231

Further cyclization of the most preferable (from the viewpoint of structure) allyl cation (B) could lead to bicyclic cation (C) and (D). The guaian cation (D) (identical to carbocation (A)) was the most energetically stable than (C). The difference in energy was 19 kcal/mol. Therefore the further cyclization by deprotonation led to guaianolides (2) and (3). Thus, quantum-chemical calculations of the total energies of all cationic intermediates confirmed the proposed mechanism of cis-guaianolides formation.



Thus, it was found that the cleavage of the C₃-OH group of hanphilline activated $\Delta^{4,5}$ -double bond and initiated intramolecular 1,5-carbocyclization which led to only cis-condensed guaian structures. The cyclization was stereospecific and completely controlled by conformation of chiral hanphilline.

Namely the stereocontrolled synthesis of cis-guaianolides (2) and (3) allowed us to develop a scheme of biogenetic interdependence of guaian sesquiterpene γ -lactones in Noble Yarrow (*Achillea nobilis* L.), (Fig. 2).

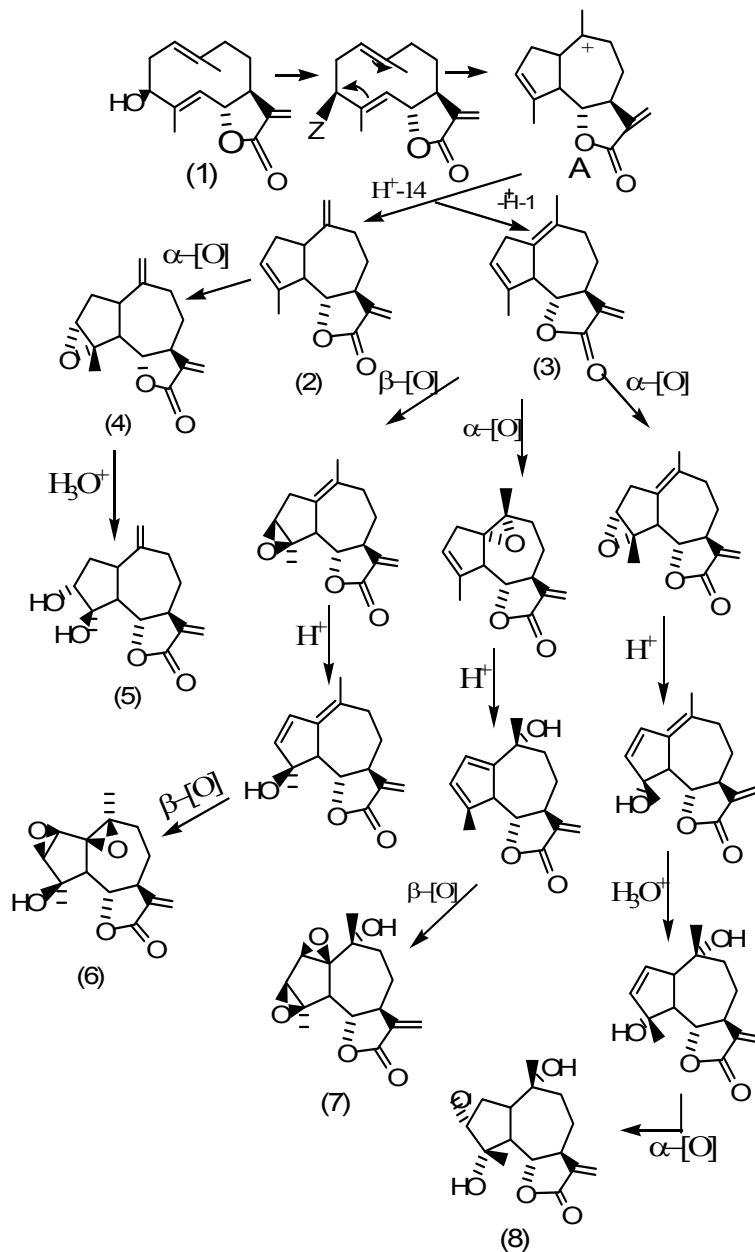


Figure 2. Scheme of biogenetic interdependence of guaianolides in *Achillea nobilis* L.

As we can see, reaction of 1,5-carbocyclization of hanphilline (key stage) led through bicyclic cation (A) to guaianolides (2) and (3). In further successive regio- and stereoselective reaction of epoxidation, isomerization and hydrolysis led to guaianolides: estafiatin (4), anolide (5), anobin (6), canin (7) and khризартемин A (8). The epoxidation reaction was an important step for the introduction of the oxygen atom in the molecular structure. Proposed way of biogenetic interdependence confirmed fact that guaianolides (4), (5), (6), (7) and (8) were isolated from the aboveground part of Yarrow Noble. Furthermore, it became apparent that hanphilline was a biogenetic predecessor of these guaianolides in the plant organism. Because, it was isolated from the Noble Yarrow by water extraction method, too [2].

Thus, the one-step stereospecific syntheses of cis-guaianolides were carried out and developed. We chose germacradienolide hanphilline, easily available sesquiterpene, as the starting material. The key stage was the dehydration reaction. In addition the scheme of biogenetic interdependence of guaianolides in *Achillea nobilis* L. was developed. It allowed a deeper understanding of a very complex process of biosynthesis of sesquiterpene lactones in the plant body.

References

- 1 Рыбалко К.С. Природные сесквитерпеновые лактоны. — М.: Медицина, 1978. — 320 с.
- 2 Адеkenов С.М., Мухаметжанов М.Н., Кагарлицкий А.Д., Турмухамбетов А.Ж. Химическое исследование *Achillea nobilis* // Химия природ. соед. — 1984. — № 5. — С. 603–607.
- 3 Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Балмагамбетова Л.Т., Адеkenов С.М. Трансаннулярная карбоциклизация ханфиллина N-бромсукцинимидом // Журнал общей химии РАН. — 2006. — Т. 76(138), Вып. 8. — С. 1403–1404.
- 4 Мерхатулы Н. Реакции внутримолекулярной карбоциклизации ханфиллина // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2008. — № 2(50). — С. 46–51.
- 5 Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Адеkenов С.М. Квантовохимическое исследование трансаннулярной циклизации E,E-гермакранолида ханфиллина // Развитие фитохимии и перспективы создания новых лекарственных препаратов. Кн. 2. Биологически активные вещества из растений, их химическая модификация и биоскрининг. — Алматы: Ғылым, 2004. — С. 170–177.

Н.Мерхатулы, С.Б.Әбеуова, А.Т.Омарова, Л.Т.Балмагамбетова

Ханфиллиннен гваянды сесквитерпенді γ -лактондарды синтездеп алу

Мақалада сесквитерпенді γ -лактон E,E-ханфиллиннен гваянолидтерді синтездеп алу әдістері қарастырылды. Бұл қосылыс Орталық Қазақстанда кенінен таралған асыл мыңжапырақтан (*Achillea nobilis* L.) бөлініп алынды. Алынған гваянолидтердің синтезі (+)-ханфиллиннің E,E-гермакранолидің стереобакыланған 1,5-циклденуімен жүргізілді. Ханфиллиннен цис-гваянолидтердің бірсағылы стереоспецификалық синтездеп алу әдістері ұсынылып, жүргізілді. 1,5-карбоцикленудің механизмі зерттеліп, *Achillea nobilis* L. өсімдігінде гваянолидтердің биогенетикалық өзара байланысының сызбасы ұсынылды.

Н.Мерхатулы, С.Б.Абеуова, А.Т.Омарова, Л.Т.Балмагамбетова

Синтез гваяновых сесквитерпеновых γ -лактонов из ханфиллина

В статье представлены методы синтеза гваянолидов из сесквитерпенового γ -лактона E,E-ханфиллина. Ханфиллин является характерным компонентом широко распространенного в Центральном Казахстане растительного сырья тысячелистника благородного (*Achillea nobilis* L.). Синтез полученных гваянолидов был осуществлен стереоконтролируемой 1,5-циклизацией E,E-гермакранолида (+)-ханфиллина. Были разработаны и осуществлены одностадийные стереоспецифичные синтезы цис-гваянолидов, исходя из доступного гермакранолида ханфиллина. Рассмотрен механизм 1,5-карбоциклизации и предложена схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в *Achillea nobilis* L., которая позволяет глубже понять весьма сложные процессы биосинтеза сесквитерпеновых лактонов в растительном организме.

References

- 1 Rybalko K.S. *Natural sesquiterpene lactones*, Moscow: Meditsina, 1978, 320 p.
- 2 Adekenov S.M., Mukhametzhonov M.N., Kagarlitskii A.D., Turmukhambetov A.Zh. *Chemistry of natural compounds*, 1984, 5, p. 603–607.
- 3 Merkhately N., Zhokizhanova S.K., Balmagambetova L.T., Adekenov S.M. *Russian Journal of General Chemistry*, 2006, 76(138), 8, p. 1403–1404.
- 4 Merkhately N. *Bulletin of Karaganda University, Chemistry ser.*, 2008, 2(50), p. 46–51.
- 5 Merkhately N., Zhokizhanova S.K., Adekenov S.M. *The development of Phytochemistry and prospects for new drugs*, B. 2, Biologically active substances from plants, their chemical modification and bioscreening, Almaty: Gylym, 2004, p. 170–177.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 541.49:541.132+546.56

Р.М.Шляпов¹, А.А.Калиакпарова²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Средняя общеобразовательная школа № 65, Караганда

(E-mail: rshljap-22@mail.ru)

Оценка возможности утилизации золошлаковых отходов

Основными техногенными отходами ТЭС являются золошлаковые материалы и различные газы. Они являются источником загрязнения окружающей среды и тем самым оказывают пагубное действие на близлежащие населенные пункты. В статье определены физико-химические свойства золошлаковых отходов угля Майкубенского месторождения. На основании результатов дифференциально-термического анализа рассчитаны термодинамические характеристики связывания золы с цементом. Установлено, что реакционная способность золы определяется наличием гидроксокомплексов щелочно-земельных металлов и кремния. Данный факт служит основанием к применению золошлаков в качестве строительных материалов.

Ключевые слова: золошлаки, строительные материалы, цемент, термодинамические характеристики.

Введение

В настоящее время широко развито производство строительных материалов из переработанного природного сырья, необходимых при возведении различных строительных конструкций и зданий. Потребность в использовании отходов переработки природного сырья возникла в связи с нехваткой природного сырья, выработкой большинства месторождений, а также большими затратами на расходы топлива и других вспомогательных материалов.

С другой стороны, загрязнение окружающей среды принимает угрожающий характер, поскольку золоотвалы приводят к загрязнению водных и почвенных ресурсов, в частности, изменяют химико-минеральный и химический состав объектов. Также наличие в воздухе больших концентраций пыли приводит к ухудшению здоровья населения, снижению продуктивности сельскохозяйственных посевов. Особенно это сказывается в регионах с повышенной подвижностью воздушных масс.

Наличие золоотвалов отрицательно сказывается на гидрохимическом режиме стока воды, изменяет рельеф местности, загрязняет поверхностные и подземные воды тяжелыми металлами. Огромный вред окружающей среде причиняется при аварийных ситуациях на объектах хранения отходов ТЭС. В связи с этим замена некоторых компонентов строительных материалов на золы и шлаки благоприятно сказывается на экологической обстановке региона, а в долгосрочном режиме способствует ликвидации золоотвалов.

Согласно литературным источникам, большое число работ направлено на поиск оптимальных режимов использования (утилизации) при разработке технологии производства строительных материалов, в частности, силикатного кирпича. При этом основной акцент сделан на использовании отходов ТЭС (многозольных смесей) с последующим дожиганием несгоревшего угля и помолом. Установлено, что использование зол и шлаков с низким рН водной вытяжки либо содержащих кислотные оксиды от сжигания каменного угля рассмотрено в 70-х годах XX в. [1].

Большинство золошлаковых отходов образуется при сжигании твердого топлива в печах ТЭС при температуре 1200–1700 °С. В то же время выход золошлаковых отходов находится в прямоли-

нейной зависимости от вида топлива. Так, в бурых углях золошлаковые отходы составляют 10–15 %, в каменных — 3–40, при сжигании горючих сланцев — 50–80, мазута — около 0,15–0,20 %. Наиболее распространенным способом улавливания золы является применение воды в гидроциклонах и транспортировка в виде пульпы на золоотвалы. Шлаки подвергают грануляции водой, удаляют в отвалы как сухим, так и мокрым способом. Следовательно, продукт помола представляет собой материал с крупностью частиц 0,1–0,005 мм (зола) и 20–30 мм (шлак) [2, 3]. Поэтому весьма важным вопросом является химическое сродство наполнителя и основы, причем показатели химической активности золы определяются количеством оксидов кремния, щелочных металлов.

Цель работы — определение реакционной способности золошлаковых отходов угля Майкубенского месторождения по отношению к цементной основе.

Экспериментальная часть

Определение насыпной плотности проводилось по методике, соответствующей ГОСТу 19440–94 [4]. Определение водопоглощения осуществлялось по методике, описанной в [5] (ГОСТ 7025–91). Атомно-абсорбционный анализ образцов проводился согласно методике [6] на приборе AA 140 фирмы Varian (Австралия). ДТА — на приборе Q-Derevatograph, МОМ, 1985 г. Масса исходного образца — 500 мг (ТГА), температурный интервал — 0–1000 °С, скорость нагрева — 10 °С/мин, $v = 2$ мм/мин.

Обсуждение результатов

Определен химический состав золы угля Майкубенского месторождения атомно-абсорбционным методом, %: SiO_2 — 75,3; Al_2O_3 — 18,7; Fe_2O_3 — 3,3; CaO — 2,5. По результатам анализа зола является кислой, состоит из тонкой сферической дисперсной пыли и способных к реакциям диоксида кремния и оксида алюминия. Такая зола может применяться для производства звуко- и теплоизоляционных материалов с высокой устойчивостью к нагреванию, для получения пуццоланового цемента, обладающего устойчивостью к коррозии, сульфатным водам и морозостойкостью [7].

Т а б л и ц а 1

Физические свойства золы угля Майкубенского месторождения

Крупность частиц, мм	Масса золы, оставшейся в сите, г	Фракционный состав, %	Насыпная плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Удельный вес, г/см ³
0,25	133	92	0,5	40	2,81
3	117	80	0,1	58	2,36
5	112	77	0,07	60	2,09
7	108	75	0,06	61	2
10	72	72	0,04	63	1,82

Из таблицы 1 видно, что наибольший выход золы фракции наблюдается при частицах 0,25 мм. Главным физическим свойством является частичный состав. Мелкая фракция улучшает свойства летучих углей. Они обладают высокими пуццолановыми свойствами и характеристика материалов на их основе имеет отличные результаты.

Зола такого фракционного состава добавляется в цемент в качестве добавки, поскольку обладает сферическим составом, пуццолановыми свойствами и содержит меньшее количество щелочи. Использование золы мелкой фракции в производстве бетона не требует большого количества воды, дает возможность получения самотвердеющего бетона. Высокая удельная поверхность золы способствует тому, что материалы на ее основе будут прочными и стойкими.

Водопоглощение бетона влияет на твердость внешних слоев. Асфальтобетоны с золой обладают высокими показателями водопоглощения, смачивания и набухания. Эти показатели у асфальтобетонов с ПАВ выше, чем у битумных минеральных материалов.

Результаты расчета энергии активации процесса термической деструкции смеси цемент-зола (10 %)

Стадия	E_a	$\ln A$
1	7420,74	-0,729
2	27592,2	0,384
3	1541,55	-1,55
4	204462	9,363

Как видно из таблицы 2, процесс термической деструкции соединений кальция, алюминия, кремния и железа протекает в несколько стадий. На первой стадии в интервале температур от 140 до 200 °С происходит выделение кристаллизационной и химически связанной воды, с низкой энергией активации, достигая максимума при 260 °С. Затем в интервале температур от 300 до 490 °С имеют место процессы разложения сложных гидроксидов с образованием оксидов кальция, алюминия, железа. В интервале температур от 490 до 700 °С заканчиваются процессы формирования сложных оксидных соединений, обусловленные диффузией продуктов реакции. Далее в интервале температур от 700 до 950 °С протекает процесс кристаллизации оксидов.

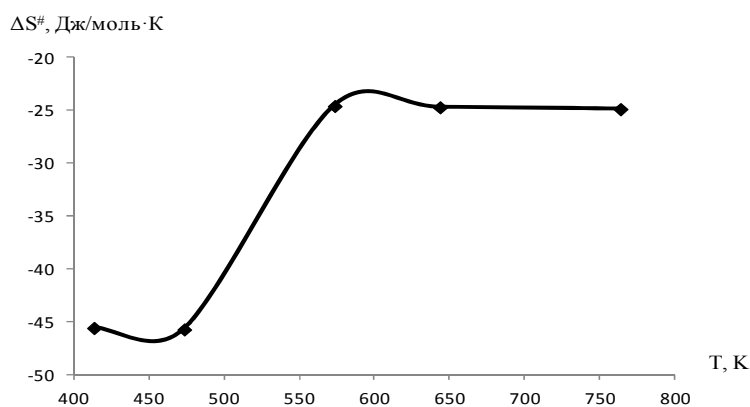


Рисунок 1. Изменение энтропии активации процесса термической деструкции цементного камня в интервале температур 413–763 К

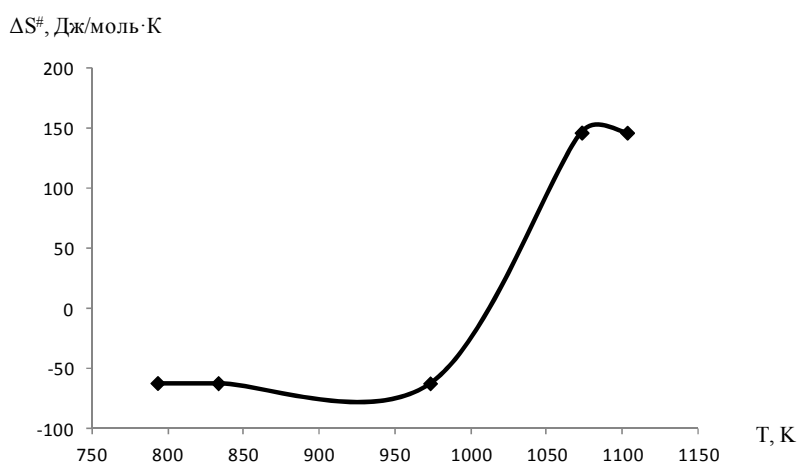


Рисунок 2. Изменение энтропии активации процесса термической деструкции смеси цемента с золой в интервале температур 793–1103 К

Как видно из рисунка 1, энтропия активации увеличивается при повышении температуры, вследствие перегруппировок, включающих процессы отрыва молекул воды, следовательно, переходное

состояние является менее компактным по сравнению с исходными веществами. Повышение температуры с 763 К до 793 К способствует уплотнению цементной смеси, что сопровождается снижением энтропии активации. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению энтропии активации (см. рис. 2), что позволяет судить о преобладании реакций деструкции (основной период 793–1103 К) сложных оксидных соединений, причем переходное состояние имеет более рыхлую структуру.

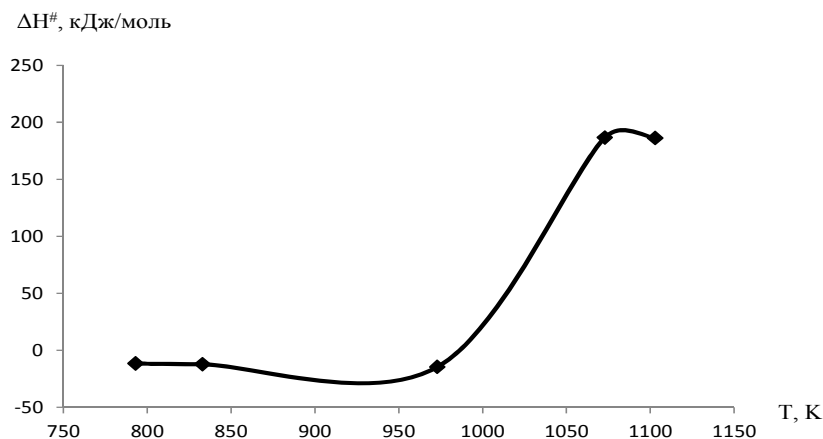


Рисунок 3. Изменение энthalпии активации процесса термической деструкции цементного камня в интервале температур 413–763 К

Изменения энthalпии активации отражают степень прочности связей по сравнению с исходными соединениями, переход в отрицательную область говорит об упрочнении связей, а в положительную, наоборот, об ослаблении (рис. 3). Наблюдаемое увеличение эндотермичности в области высоких температур свидетельствует о том, что молекулы в переходном состоянии находятся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому образование продуктов реакции идет с высокой скоростью. Аналогичные процессы протекают в интервале температур 793–1103 К.

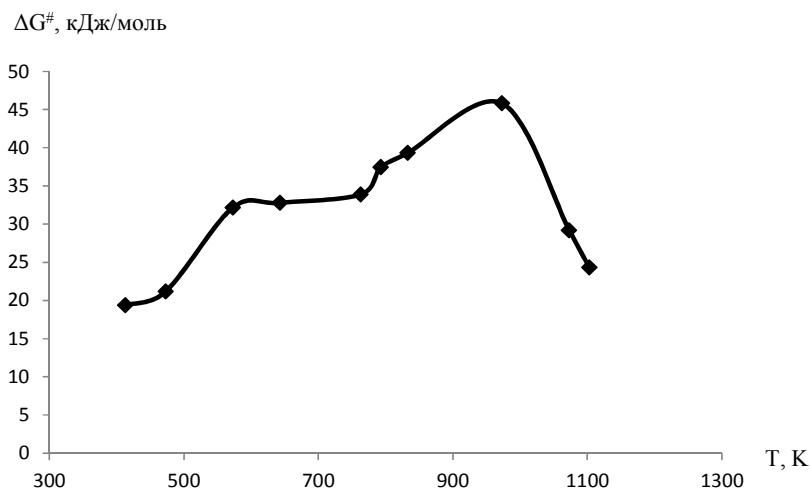


Рисунок 4. Изменение энергии Гиббса процессов взаимодействия оксидных соединений в составе смеси цемент-зола (10 %)

В подтверждение данного факта говорят высокие положительные значения энергии Гиббса активации (рис. 4). Известно, что именно энергия Гиббса активации служит характеристикой протекания реакции, относительно которой необходимо определять скорость реакции, а не энергия активации, т.е. переходное состояние является нестабильным и высокореакционноспособным [3]. Золошлаковые отходы (ЗШО) угля Майкубенского месторождения можно использовать в производстве различных бетонов, строительных растворов, что находит подтверждение в литературе [8, 9].

Заклучение

Таким образом, в работе определены химический состав и физико-химические свойства золы Майкубенского месторождения. Согласно данным по ДТА образцов цемента с добавкой золы, процесс формирования цементного камня протекает более интенсивно, возрастают энтропийный и энтальпийный вклады в общую энергию системы, что способствует увеличению прочности цементного камня, а следовательно, эксплуатационных характеристик.

Список литературы

- 1 Овчаренко Г.И., Фок Н.А., Гильмияров Д.И., Баландин И.С. Переработка кислых зол и золошлаков ТЭЦ в силикатный кирпич // Ползуновский вестн. — 2011. — № 1. — С. 149–152.
- 2 Стольберг Ф.В. Экология города. — Киев: Либра, 2004. — 408 с.
- 3 Янчев В.К. Гидрохимические особенности использования золошлаков тепловых электростанций // Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2000. — С. 233–235.
- 4 ГОСТ 19440–94. Межгосударственный стандарт. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. — 16 с.
- 5 ГОСТ 7025–91. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. — 19 с.
- 6 Путьшев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
- 7 Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. — 68 с.
- 8 Цыльковский Ю.К. Некоторые проблемы использования золошлаковых отходов ТЭС в России // Энергетик. — 1998. — № 7. — С. 29–34.
- 9 Цыльковский Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. — 2000. — № 2. — С. 22–31.

Р.М.Шляпов, А.А.Қалиақпарова

Құл-қоқысты қалдықтарын жою мүмкіндіктерін бағалау

Жылу электр стансаларының негізгі техногенді қалдықтарды құл-қоқыс материалдары мен түгінді газдар болып табылады. Олар қоршаған ортаны ластау көздері болып есептеледі және халық денсаулығы мен жақын орналасқан өсімдік пен жануар дүниесі үшін қауіптілік тудырады. Мақалада Майкөбен кен орын көмірі қалдықтарының физикалық-химиялық қасиеттері анықталды. Дифференциалды-термиялық талдау нәтижелері негізінде құлдің цементпен байланысудың термодинамикалық сипаттамасы келтірілді. Құлдің реакциялық қабілеті сілтілі-жер металдардың гидрокешені мен кремнийдің болуымен сипатталды. Өз кезегінде бұл құл-қоқыс құрылыс материалдары ретінде қолданылуына негіз болды.

R.M.Shlyapov, A.A.Kaliakparova

Evaluation of disposal ash waste

The main technological waste TPP ash and slag are materials and various gases. They are a source of pollution and thus have a detrimental effect on the surrounding population. It was determined the physicochemical properties of coal ash waste Maikuben deposits. Based on the results of differential thermal analysis calculated thermodynamic binding characteristics ash cement. Found that the reactivity of the ash is determined by the presence of hydroxocomplexes of alkaline earth metals and silicon. This fact serves based to use ash as a construction material.

References

- 1 Ovcharenko G.I., Fok N.A., Gilmiyarov D.I., Balandin I.S. *Polzunovskiy Bull.*, 2011, 1, p. 149–152.
- 2 Stolberg F.V. *Urban ecology*, Kiev: Libra, 2004, 408 p.
- 3 Yanchev V.K. *Problems of data collection, processing and recycling: Collection of scientific articles*, Odessa: OTSNTETI, 2000, p. 233–235.
- 4 *GOST 19440–94. Interstate standard. Metal powders. Determination of bulk density*, 16 p.
- 5 *GOST 7025–91. Methods for determination of water absorption, density and frost control*, 19 p.

- 6 Pupyshv A.A. *Atomic absorption spectral analysis*, Moscow: Technosphere, 2009, 784 p.
- 7 Borisenko L.F., Delitsyn L.M., Vlasov A.S. *Prospects for the use of coal ash thermal electric station*, Moscow: CJSC «Geoinformmark», 2001, 68 p.
- 8 Tselykovsky Yu.K. *Energetic*, 1998, 7, p. 29–34.
- 9 Tselykovsky Yu.K. *New in the Russian energy sector*, 2000, 2, p. 22–31.

Zhou Qixiong¹, Niu Ben¹, Li Zhijuan¹, Ma Fenqyun¹,
M.I.Baikenov², A.B.Tateeva², A.Zh.Matayeva², Zh.Bulash²

¹Xinjiang University, Urumqi, China;
²E.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: mataeva_aisha@mail.ru)

Preparation of slurry with colloid mill and influence of its particle size on the direct coal liquefaction

The coal object was obtained from Jiangjunmiao in Xinjiang; the coal slurry was prepared with colloid mill by wet milling. Influence of grinded time on particle size of coal slurry was investigated. Particle size distribution was measured by Laster granulometer. The result showed that particle size distribution was 8000 ~ 10800 nm (2000 ~ 1000), 2400 ~ 2900 (6000 ~ 5000), 800 ~ 1200 nm (18750 ~ 12500) and 500 ~ 1250 nm (30000 ~ 12000) grinded at 1h, 2h, 3h, 4h, respectively. Results of the direct coal liquefaction carried out under low pressure showed that oil yield would decline with decreasing of coal particle size. With the same liquefaction condition, oil yields of 200 and 1340 samples were 75.24 % and 59.96 %, respectively. The oil yield of sample 1340 treated by ultrasonic treatment rose significantly to 80.04 % and increased almost 20 %.

Key words: colloid mill, particle size, direct liquefaction, oil yield.

The content of water in the composition of dry coal slurry needs to be less than 4 %, but in case of atmospheric air, it is over than 5 %. The content of water with 50 % in the wet coal prevents slurry to dust off from coal. In the case of wet coal slurry with the high oxidation degree, the diameter of coal decreases and area increases. These provide the possibility of mixing, transporting and storing. In conclusion, the wet coal slurry is widely used than dry coal slurry [1]. Usually there are two methods of direct liquefaction such as heating and adding of hydrogen. During the heating of coal particles, the heating rate, dissolution velocity and gassing phenomena are different [2, 3]. In addition, the different size of particles influence on adding of hydrogen. That is why the area of contact between hydrogen and coal slurry are different in the presence of catalyst [4]. In the end, it affects on oil separation degree. In this research the liquefaction of Jiangjunmiao coal is carried out using milling and high intensive ultrasound processing. The use of ultrasound processing provides better coal liquefaction [5]. Afterwards under the low pressure the influence of particle size on coal liquefaction was investigated [6].

1. Experimental part

1.1 *Types of coal.* The Jiangjunmiao coal coal. Dry coal 200.

1.2 *The conditions of coal liquefaction.* As initial experiments showed, in the case of 1.5:1 the liquid of coal does not flow, and in the case of 2.5:1 one flows. The frictional force between molecules in the granules of coal decreases, grinding time prolongs, as a result, it needs more energy. The temperature of grinding machine increases, coal oxidizes, tetralin vapors. The optimal ratio is 2:1.

The control of grinding degree of colloid mill.



Figure 1. JML-50 Colloid mill



Figure 2. Adjustable pointer of colloid mill

1.3 *The particle size of coal slurry.* The 0.2 g coal slurry and 13 % ethanol were put in retort and closed by glass and the particle size was measured [7].

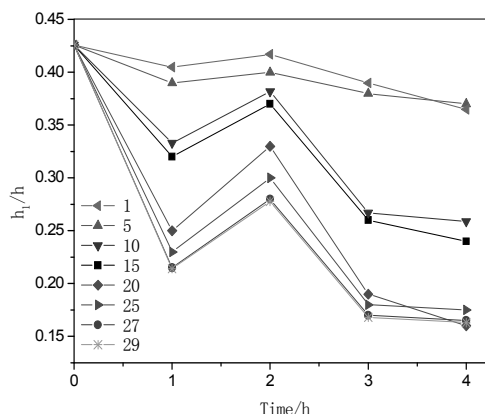


Figure 3. The connection between grinding time and liquid height

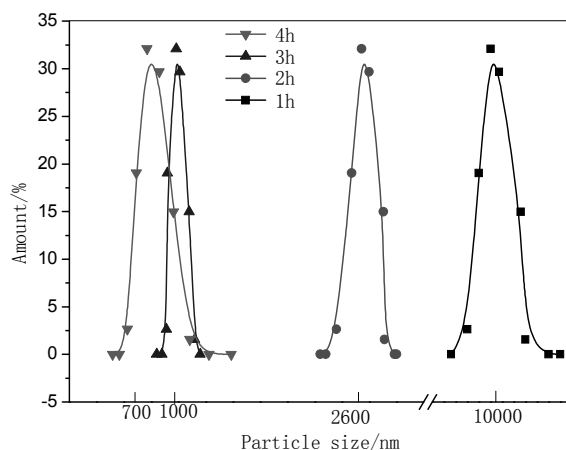
$$\eta_{\text{Oil}} = \frac{m_0 - m_1 - m_{\text{solvent}} - m_s}{m_{\text{daf, coal}}} \times 100\%,$$

m_0 — the liquefaction of solid after autoclave; m_1 — mass of ethanol; m_{solvent} — mass of solvent; $m_{\text{daf, coal}}$ — mass of dry coal; m_s — mass of tetralin.

2. Conclusion and discussion

2.1 The stable properties of liquid coal. The control indicator of colloid mill was 29, 27, 25, 20, 15, 10, 5 and 1. The grinding time depending on liquid height was $2\text{h} > 1\text{h} > 3\text{h} > 4\text{h}$, because the coal slurry decreased and agglomerated, as a result, the particle size increased. The height of division layer increased. During the 3h and 4h the size of agglomerated coal slurry increased and it was subjected to frictional force due to prolongation of grinding time. As the power of frictional force become more than agglomerate force, the size of coal slurry decreases, the height of division layer between coal slurry and solvent decreases too, stability increased. When time was about 1h, the height of division slurry decreased. When indicator showed 27 and 29, the coal liquid stabilized. At that time the particles of coal slurry decreased and the coal liquid stabilized [8, 9]. In the case of 30 two layers contacted with each other and experiment did not carry out. To provide the best conditions of experiments it is necessary to keep indicator at 27 [10, 11].

2.2 The particle size distribution of coal liquid. In the Figure 4 the distribution of coal slurry is shown after grinding time at 1h, 2h, 3h, 4h. It is represented that if the grinding time prolongs, the coal particle size will become smaller. During the 1h, 2h, 3h, 4h the distribution area of particles were 8000 ~ 10800 nm (2000 ~ 1000), 2400 ~ 2900 (6000 ~ 5000), 800 ~ 1200 nm (18750 ~ 12500) and 500 ~ 1250 nm (30000 ~ 12000), respectively.

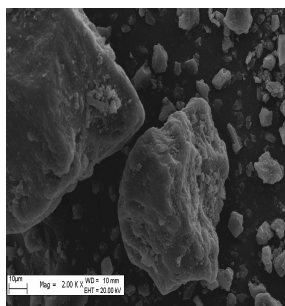


Time, h	Mesh	Average particle size, μm
1	1340	10
2	5000	2.6
3	15000	1
4	20134	0.745

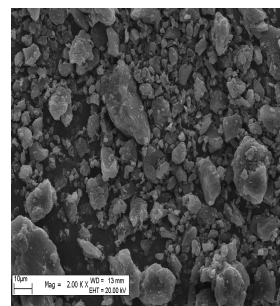
Figure 4. The connection between time and average size of coal slurry

During 1h, 3h and 4h the coal liquid is stable depending on layer of one, but 3h and 4h needs more energy, that is why the grinding time prolongs. The increase of temperature is undesirable for coal and equipment. That is why the experiment was carried out at 1h. In the end of experiment, the hydrogen was added under low pressure.

2.3 The use of electric glass scanner during the work with colloid mill. The results of electric glass scanner before and after colloid mill are shown in the Figure 5. In the Figure 5a the particle size of coal is large and shining. When particle of coal decreases, their size will be different due to various contents of minerals (Fig. 5b). In the definite interval of time, the coal size decreases and the minerals restore their state. The decreasing of coal size has influence on division of coal slurry and increase of surface area; all of these provide liquefaction of coal.



a — the electric glass scanner of coal before colloid mill



b — the electric glass scanner of coal with grinded at 1h (enlarged 200 times)

Figure 5. The electric glass scanner of coal slurry before and after colloid mill

2.4 Investigation of changes in temperature. Figure 6 represents the changes in temperature of coal before and after grinding. After grinding at 71.78°C coal lost its mass, because water is removed from one. The water of coal is more than one of grinded coal liquid which is dried by tetralin before measuring. At 167 °C grinded coal liquid lost its mass for the second time due to removal of tetralin from coal. At 351–458 °C the main grinding process took place and temperature interval is characterized as high point of mass loss. That is why after coal liquefaction it is necessary to remove the tetralin before measuring of the oil yield.

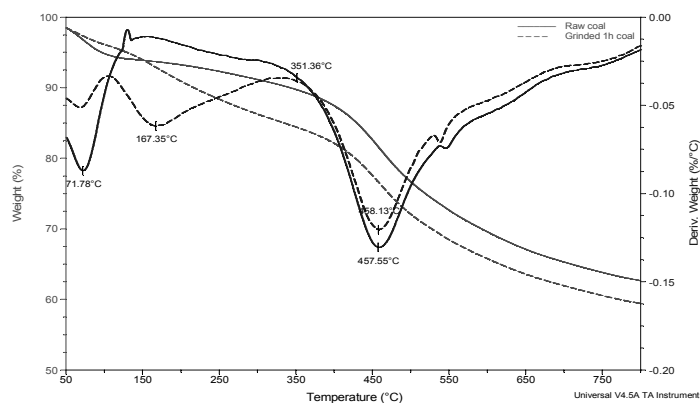


Figure 6. Comparison of TG-DTG curve on original coal and coal sample 1340 grinded at 1h

2.5 The discussion of FT-IR spectroscopy. The Figure 7 shows the FT- IR spectra of coal before and after grinding. It is established that the structure of two different coal is the same. After grinding, the strength of absorption is changed. The strength of laser absorption at 3400 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2310 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} and 600 cm^{-1} for types of coal is the same. During grinding at 1h the laser absorption of benzene is more than one of original coal. This has a negative influence on liquefaction of coal.

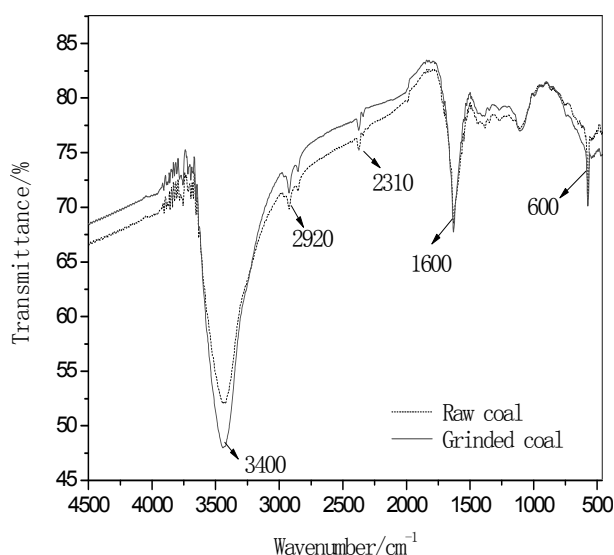


Figure 7. FT-IR spectra of original coal and grinded 1h coal

2.6 *The results of liquefaction of coal.* The results of direct liquefaction of coals 200 and 1340 by adding of hydrogen and using of colloid mill are shown in the Table.

Table

The results of liquefaction of coal

Production rate	Oil, %	As + Ps, %	Conv, %
Original coal (200)	75.24	9.71	92.96
During grinding at 1h and without use of high intensive ultrasound	59.96	23.67	68.94
Grinding at 1h and with use of high intensive ultrasound	80.04	7.58	95.15

It is shown from Table that the oil yield after grinding at 1h is 80.04 % which is more about 4.8 times than original coal. The exchange degree is 95,15 % which is more about 2.19 % than original coal. Without ultrasound processing oil yield is 59,96 % which is less about 12.2 % than original coal. Literature analysis shows that after grinding the coal particle size decreases, area increase, as a result, these provide to add the hydrogen. In addition, chemical properties of coal are changed and transformation of coal to oil is improved. As experiments showed, the agglomeration phenomena takes place with decreasing of coal slurry size. The high intensive ultrasound processing has a positive impact on liquidation of coal.

3. Conclusion

If the control indicator is at any points, the height of coal layers will be $2h > 1h > 3h > 4h$ due to the division layers. At 1h, 3h and 4h the coal slurry is in powder and the coal liquid is stable. During the 1h, the height between layers is the least at indication of 27 and the highest at indication of 1. That is why at indication of 27 the coal slurry size is the smallest and coal liquid is the most stable.

Based on laser measurements of coal liquid, the particle size of coal slurry decreases when coal is grinded. At 1h, 2h, 3h, 4h the division of coal slurry is in interval at 8000 ~ 10800 nm (2000 ~ 1000), 2400 ~ 2900 (6000 ~ 5000), 800 ~ 1200 nm (18750 ~ 12500) and 500 ~ 1250 nm (30000 ~ 12000).

From graph of coal liquidation during grinding at 1h: after colloid mill the coal size decreases, but distribution is different. It is shown from TG-DTG curve that after drying of coal slurry there is a tetralin in the content of coal before liquefaction, that is why at the end of experiments it is necessary to remove the solvent before measuring of oil yield. It is established from IR curve that there is an oxygen loss and increase of benzene rings during the coal grinding, these provide transformation of coal to liquid.

From experiment of liquefaction of original coal: The oil yield increased 4.8 times using high intensive ultrasound processing. Without high intensive ultrasound processing the oil yield decreased on 15,2 %. That is why, the use of high intensive ultrasound processing is important in liquefaction of coal.

References

- 1 *Gong Jun Liu, Lichun Lunya*. Preparation of grinded solid substances and their preparation // *Xinjiang chemistry*. — 2001. — No. 29(1). — P. 31–33.
- 3 *Zhan Gchao Qun, Weili Hong*. The investigation of grinded coal liqefaction // *Bulletin of Xarbin University*. — 2006. — No. 38(11). — P. 1949–1950.
- 4 *Luo Yan Hua, Cui Ping*. The investigation of coal particles distribution and coal liquidefaction // *Bulletin of An Hoi University*. — 2006. — No. 23(2). — P. 161–162.
- 5 *Qiuqing Yang, Arwen R. Kandt, Sharon Falcone Miller et al.* Effect of Process Parameters on rheological properties of coal-derived liquids // *Energy and fuel*. — 2011. — No. 25. — P. 2124–2125.
- 6 *Li Baoqing, Chan Sun In*. Influence of ultrasound processing on coal liquefaction // *Chemistry and technology of oil*. — 1998. — No. 26(2). — P. 125–126.
- 7 *Cui Hui Yan, Ma Fenqyun*. The investigation of Jiangjunmiao coal hydrogenation // *Xinjiang chemistry*. — 2011. — No. 28(4). — P. 384–387.
- 8 *Lushan Shan, Lui Haifeng*. The investigation of coal particles size distribution by laser // *China powder technology*. — 2010. — No. 16(4). — P. 6–7.
- 9 *Sun Heng, Ma Fenqyun, Zhouqixiong*. The direct liquefaction of Wucaiwan coal. — 2012. — No. 35(4). — P. 37–38.
- 10 *Ma Fenqyun, Zhouqixiong*. Influence of iron-based catalysts on coal liquefaction. — 2010. — No. 33(3). — P. 49–51.
- 11 *Jingxuying, Chenshidi, Ma Fenqyun*. Application of red lasers methods // *Xinjiang technology*. — 1992.

Джоу Чи Шон, Нью Бин, Ли Джи Джуан, Ма Фэн Юн,
М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, Ж.Булаш

Көмір суспензияларын коллоидтық диірмен арқылы дайындау және суспензия бөлшектері мөлшерінің көмірді тікелей сұйылту үрдісіне әсері

Зерттеу нысаны синьцзяндық көмір болып табылады, көмір суспензиялары коллоидтық диірмен арқылы дайындалды. Үгіту уақытының көмір суспензия бөлшектерінің мөлшеріне әсері зерттелді. Гранулометриялық сараптама Laster гранулометрі арқылы жасалды. Алынған нәтижелер бойынша, 1, 2, 3, 4 сағат кезіндегі бөлшектер мөлшерінің таралуы келесідей: 8000 ~ 10800 нм (2000 ~ 1000); 2400 ~ 2900 (6000 ~ 5000); 800 ~ 1200 нм (18750 ~ 12500) және 500 ~ 1250 нм (30000 ~ 12000). Төменгі қысымда жүргізілген көмірдің сұйылту нәтижесінде бөлшектердің мөлшері кішірейген сайын мұнайдың шығымы азаятындығы байқалды. Жоғарыда аталған шарттарда 200 және 1340 үлгілері майдың шығымы бойынша 75,24 және 59,96 % құрады. Ал 1340 үлгісін ультрадыбыспен өндегенде май шығымы 80,04 % жетті, яғни 20 % артты.

Джоу Чи Шон, Нью Бин, Ли Джи Джуан, Ма Фэн Юн,
М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, Ж.Булаш

Приготовление угольных суспензий с помощью коллоидной мельницы и влияние частиц суспензий на прямое сжижение угля

В качестве объекта исследования использовался синьцзянский уголь, угольные суспензии готовили с помощью коллоидной мельницы мокрого помола. Исследовано влияние времени измельчения на размер частиц угольной суспензии. Гранулометрический анализ проводился Laster гранулометром. По полученным результатам, распределение размер частиц следующие: 8000 ~ 10800 нм (2000 ~ 1000), 2400 ~ 2900 (6000 ~ 5000), 800 ~ 1200 нм (18750 ~ 12500) и 500 ~ 1250 нм (30000 ~ 12000) при 1, 2, 3, 4 ч соответственно. Результаты прямого сжижения угля при низком давлении показали, что выход нефти снижается с уменьшением размеров частиц. При таких же условиях выходы масел образцов 200 и 1340 составляют соответственно 75,24 % и 59,96 %. При ультразвуковой обработке образца 1340 выход масла составил до 80,04 %, т.е. увеличился почти на 20 %.

А.Т.Кабулов, Н.А.Аюпова, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

*Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы
(E-mail: aset.kabulov@mail.ru)*

Исследование новых углеродных материалов, используемых в очистке газовоздушных смесей

В статье исследованы морфология и структура углеродных материалов, полученных из растительного (кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина сосны и саксаула) и углерод-минерального (шунгит) сырья карбонизацией и последующей активацией парогазовой смесью. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов. Сорбенты на основе кокосовых косточек имеют наибольшую из изученных материалов сорбционную емкость по циклогексану. Показано, что время защитного действия полученных сорбентов по отношению к аммиаку увеличивается после импрегнирования их солями никеля. Импрегнированные сорбенты могут использоваться для очистки воздуха от аммиака на промышленных объектах.

Ключевые слова: шунгитовые породы, кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесина саксаула, древесина сосны, удельная площадь поверхности, сканирующая электронная микроскопия, газовоздушная смесь, аммиак, циклогексан.

Введение

Одной из важных проблем, стоящих перед человечеством, является общее обострение экологической ситуации, заключающееся в загрязнении почвы, водных ресурсов и атмосферного воздуха.

К агрессивным массовым выбросам в атмосферу относятся углеводороды, особенно бензол и его производные, соединения азота, серы и углерода. Серьезный ущерб эти выбросы приносят тем, что они отравляют воздушный бассейн в городах и на предприятиях: ядовитые газы губят растительность, крайне вредно действуют на здоровье людей и животных, ускоряют коррозионные процессы в металлических сооружениях и оборудовании [1].

Основная масса загрязняющих веществ поступает от предприятий черной и цветной металлургии, многих видов транспорта, теплоэнергетики, химического и нефтегазового комплексов.

Одним из эффективных способов борьбы с промышленными газопылевыми выбросами является сухой адсорбционный способ газоочистки с использованием высокопористых модифицированных углей. Модификацию углей, в зависимости от природы загрязняющего газа, производят с использованием минеральных кислот, солей металлов, фулеренов и др.

Целью настоящей работы было получение и исследование модифицированных сорбентов на основе минерального и растительного сырья для очистки газовоздушных смесей от таких токсичных соединений, как циклогексан и аммиак.

Материалы и методы

В настоящей работе в качестве углерод-минерального сырья использовали шунгитовые породы месторождения «Большевик» Восточно-Казахстанской области, в качестве растительного сырья — кокосовый орех, абрикосовые косточки, древесину саксаула и сосны.

Получение сорбента на основе минерального сырья. Концентрирование по углероду и стабилизацию химического состава шунгитовой руды проводили методом пенной флотации. Содержание углерода в полученном концентрате было $40 \pm 2\%$ [2]. Из полученного концентрата готовили цилиндрические гранулы путём брикетирования через фильеру диаметром 2 мм и подвергали их термической обработке в инертной атмосфере при температуре 800 °С, затем активировали острым водяным паром при температуре 800–850 °С, в результате чего их удельная поверхность увеличилась с 30 до 250 м²/г. Увеличение удельной поверхности происходит за счет выгорания аморфного углерода [3].

Получение сорбента на основе растительного сырья. Растительное сырье предварительно измельчали до фракции 3÷5 мм в роторной ножевой мельнице РМ 120. Карбонизацию и активацию острым водяным паром проводили по той же методике, что и для сорбентов на основе минерального сырья.

Импрегнирование полученных сорбентов солями металла. Для увеличения адсорбционных свойств и защитного действия по аммиаку было проведено импрегнирование сорбентов хлоридом никеля. Импрегнирование проводили методом пропитки сорбента, с дальнейшим упариванием раствора. В результате чего были получены углерод-металлические системы [4].

Определение физико-химических характеристик применяемых сорбентов. Удельную площадь поверхности и суммарный объем пор полученных сорбентов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по стандартной методике, исходя из данных по измерению изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К с использованием анализатора площади поверхности и размеров пор NOVA 3200E (Quantachrome Instruments, США).

Определение pH водной вытяжки проводили при 3-минутном кипячении 5 г предварительно тонкоразмолотого сорбента в 50 см³ дистиллированной воды с обратным холодильником, с последующим быстрым фильтрованием суспензии через бумажный фильтр и охлаждением ее перед измерением pH [5].

Влажность сорбента определяли по разнице масс исходного образца (его масса ~1 г) и высушенного при 110 °С в течение 1 ч в бюксе. Зольность углей находили также взвешиванием навески сорбента массой 1 г, нагревая его в течение 2–2,5 ч при 800 °С. Во всех случаях проводили три параллельных опыта [6].

При определении сорбционной емкости по йоду проводили предварительную подготовку образца, состоящую в 10-минутном кипячении 20 г угля в 200 см³ 0,2 н. раствора HCl с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой в течение 1 ч при 110 °С. Для определения 1 г угля встряхивают 15–30 мин со 100 см³ 0,1 н. раствора йода в KI (25 г/дм³), затем аликвоту (10 см³) титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (индикатор крахмал). Адсорбционную активность по йоду (X) в процентах вычисляют по формуле

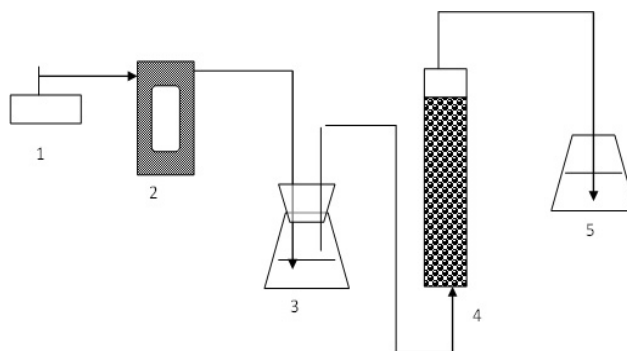
$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m_y},$$

где V_1 и V_2 — объемы 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, идущего на титрование 10 см³ исходного йодного раствора и после добавления сорбента, см³; m_y — масса образца угля, г [7].

Строение поверхности полученных сорбентов изучали методом растровой электронной микроскопии на оптическом микроскопе МЕИИ и электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

Для определения элементного состава сорбента, находящегося в коробке противогАЗа ГП-7кБ-Оптим (Россия), использовали рентгенофлуоресцентный анализ.

Методика исследования сорбционного поглощения аммиака из воздуха. Сорбция аммиака изучалась на специально сконструированной установке, представленной на рисунке 1. Исследование проводилось при комнатной температуре в динамических патронах (4) диаметром 10 мм. В динамический патрон подавали газоздушную смесь со скоростью 0,35 л/мин, получаемую путем пропускания воздуха в колбу-барботер (3), содержащую 50 мл 1 н. раствора NH₄OH. Скорость подачи воздуха в барботер регулировали с помощью реометра (2). На выходе из реактора газоздушная смесь поступала в приемники (5) с 50 мл 0,01 н. раствора серной кислоты. Смену приемников производили через каждые 5 мин.



1 — микрокомпрессор; 2 — реометр; 3 — барботер;
4 — динамический патрон с сорбентом; 5 — колба-приемник

Рисунок 1. Схема установки для изучения сорбции аммиака из газоздушной смеси

Методом обратного титрования определяли количество аммиака, затраченного на нейтрализацию серной кислоты, содержащейся в приемнике. По результатам анализа вычисляли концентрацию аммиака в газовой смеси на выходе из реактора. Степень очистки устанавливали, сопоставляя полученные данные с данными холостого опыта [8].

Методика исследования сорбционного поглощения циклогексана из воздуха. Сорбцию циклогексана из газовой фазы осуществляли при комнатной температуре в динамических патронах диаметром 5 мм. В динамический патрон подавали газоздушную смесь со скоростью 1 л/мин. Скорость подачи воздуха регулировали с помощью пузырькового расходомера. Аналит вводился в систему с помощью шприцевого насоса со скоростью подачи 90 мкл/ч. Концентрация в системе составляла 300 мг/м³. На выходе из реактора газоздушная смесь поступала в приемник-виалу, оборудованный специальным входным и выходным отверстиями. Газоздушная смесь из приемника-виалы вводилась в газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием Agilent 7890A/5975C при помощи авто-сAMPLера Combi-PAL (CTC Analytics AG, Швейцария) объемом 1 мкл (рис. 2). Параметры хроматографирования и детектирования оптимизировали для достижения минимального времени анализа при наибольшей селективности и чувствительности метода. По результатам оптимизации было решено хроматографирование проводить в изотермическом режиме при температуре 115 °С, а детектирование — в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM), регистрируя ион с молекулярной массой 84 для селективного детектирования циклогексана. Температура интерфейса МСД составляла 280 °С, температура источника ионов — 230 °С, температура квадруполя — 150 °С. Время одного анализа составило 2,5 мин, а время между последовательными анализами — 3 мин.

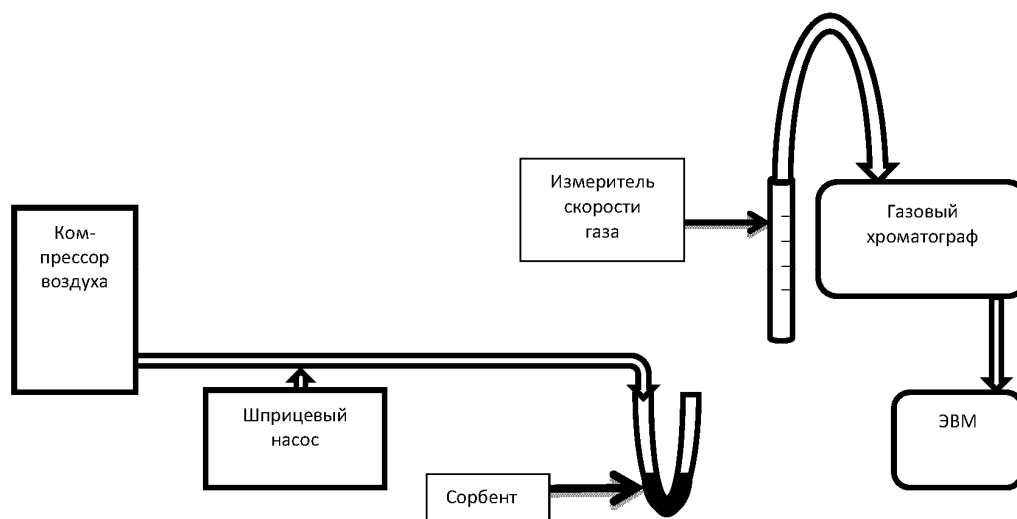


Рисунок 2. Схема установки для изучения сорбции циклогексана из газовой смеси

Испытания проводили в следующей последовательности:

- 1) продувка системы воздухом, проверка чистоты подаваемого воздуха;
- 2) установление постоянной скорости воздуха в системе;
- 3) включение шприцевого насоса, активация процесса подачи циклогексана;
- 4) начало непрерывного определения отклика циклогексана в газе (1 анализ в 3 минуты), проходящем через виалу, уравнивание системы;
- 5) подключение реактора с адсорбентом в ток воздуха; замер скорости подачи воздуха на выходе из реактора; продолжение регистрации хроматограмм и отклика циклогексана; построение зависимости отклика циклогексана от времени;
- 6) анализ полученных данных.

Необходимую скорость подачи циклогексана (v_k , мкл/ч) рассчитывали по формуле

$$v_k = \frac{C_k \cdot R}{\rho},$$

где C_k — желаемая концентрация циклогексана в воздухе, мг/м³; R — объемная скорость подачи воздуха, м³/ч; ρ — плотность циклогексана, г/мл.

Концентрацию циклогексана в воздухе определяли по заранее полученной градуировочной зависимости $S = f(m)$, где m — масса ксилола, введенная в колонку, рассчитывалась по формуле

$$m = \frac{C \cdot V}{S}.$$

Здесь C — концентрация циклогексана в растворе, нг/мкл; V — объем вводимой пробы, мкл; S — деление потока.

Для построения градуировочной зависимости готовили растворы циклогексана концентрацией от 1 до 1000 нг/мкл и вводили в устройство для ввода газового хроматографа, оснащенное лайнером внутренним диаметром 4 мм при приведенных выше параметрах.

С использованием полученной зависимости определяли массу циклогексана, а его концентрацию в воздухе рассчитывали по формуле

$$C = \frac{m \cdot S}{V},$$

где m — масса циклогексана, определенная по градуированной зависимости, нг; V — объем вводимой пробы, мкл; S — индекс деления потока.

Перед испытанием сорбенты регенерировали в сушильном шкафу при 200 °С в течение 3 ч.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе были получены сорбенты на основе минерального и растительного сырья, а также сорбенты, импрегнированные солями активных металлов:

- сорбент на основе шунгита — № 1;
- сорбент на основе древесины саксаула — № 2;
- сорбент на основе кокосового ореха — № 3;
- сорбент на основе абрикосовых косточек — № 4;
- сорбент на основе древесины сосны — № 5.

Также для сравнения с полученными образцами были проведены аналогичные исследования активированных углей на основе березы (БАУ) — № 6 и сорбентов, импрегнированных солями переходных металлов, которые используются при производстве фильтрующе-поглощающих коробок противогазов ГП-7кБ-Оптим (Россия), — № 7.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики сорбентов

Характеристика	Сорбент						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Площадь удельной поверхности, S , м ² /г	245,5	367,8	664,7	815,9	624,95	715,25	625,9
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,44	0,56	0,71	0,77	0,58	0,72	0,71
Зольность, %	27,56	4,93	5,56	5,77	4,35	3,85	6,52
Влажность, %	3,05	4,07	7,15	7,09	2,54	7,93	6,55
рН водной вытяжки	8,4	8,5	7,2	7,1	7,4	6,7	9,5
Адсорбционная активность по йоду, %	20,26	32,64	73,58	63,66	26,82	59,38	56,85

Из таблицы 1, где представлены физико-химические характеристики сорбентов, видно, что сорбционные и эксплуатационные характеристики исследуемых сорбентов сопоставимы, а по некоторым показателям превосходят традиционные углеродные сорбенты на основе древесины березы и сорбентов, импрегнированных солями переходных металлов, которые используются при производстве фильтрующе-поглощающих коробок противогазов ГП-7кБ-Оптим. Сорбенты на основе абрикосовых косточек и кокосового ореха обладают наибольшей удельной поверхностью и суммарным объемом пор, что свидетельствует о наличии микропор на их поверхности.

Для объяснения сорбционных характеристик сорбентов были изучены поверхность и структура образцов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты электронно-микроскопического исследования сорбентов на основе кокосового ореха и абрикосовых косточек показали, что их структура имеет трещины в углеродной матрице с большим количеством микропор на поверхности размером менее 5 нм, что объясняет их высокие показания площади удельной поверхности. При рассмотрении снимков сканирующей микроскопии сорбента на основе саксаула видно, что при

малом увеличении наблюдается неразрушенная основа древесной ткани с большим количеством мезопор размером 20–50 нм. В углеродной матрице сорбента на основе шунгита имеются хлопьевидные включения с макропорами диаметром более 500 нм на поверхности (рис. 3).

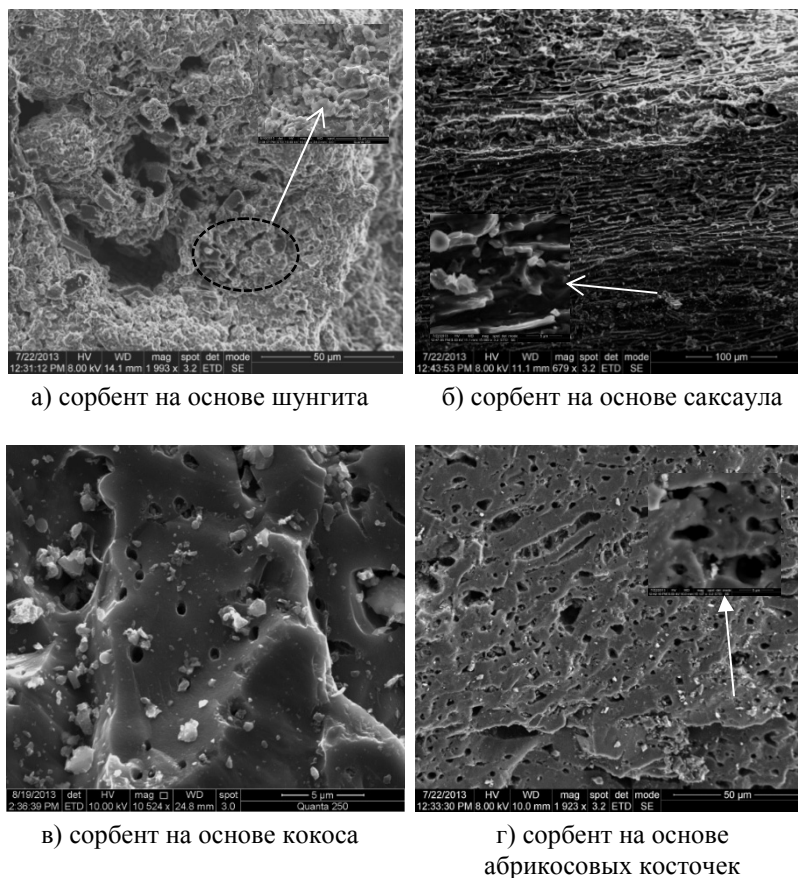


Рисунок 3. Микроснимки сорбентов

С целью исследования сорбционной способности полученные сорбенты были испытаны в процессах очистки газовой смеси от органических и неорганических загрязнителей, в частности, от циклогексана и аммиака. На рисунке 4 приведены выходные кривые адсорбции циклогексана для сорбентов.

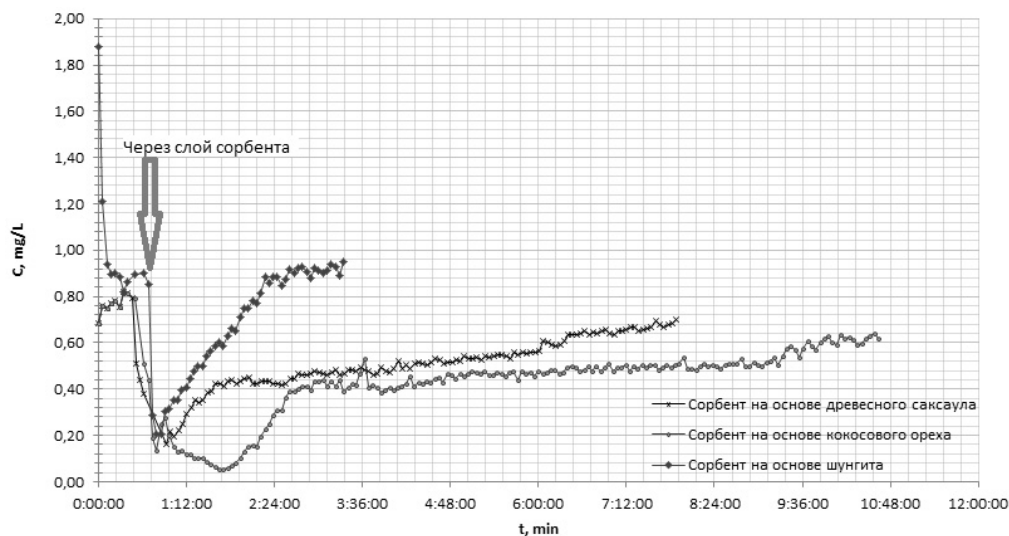


Рисунок 4. Выходные кривые адсорбции циклогексана в газовой фазе за слоем сорбента

Адсорбционная емкость сорбента вычислялась из расчета полученных пиков с учетом фактора чувствительности. Результаты полученной адсорбционной емкости приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Адсорбционная емкость исследуемых сорбентов

№ п/п	Название сорбента	Масса сорбента, г	Адсорбционная емкость сорбента, мг/г
1	Сорбент на основе древесины саксаула	2,20	52,31
2	Сорбент на основе кокосового ореха	2,20	85,92
3	Сорбент на основе шунгита	2,20	12,37

Как видно из таблицы, наиболее эффективным в процессе сорбции органического загрязнителя является сорбент на основе кокосового ореха, сорбционная емкость составила 85,92 мг/г.

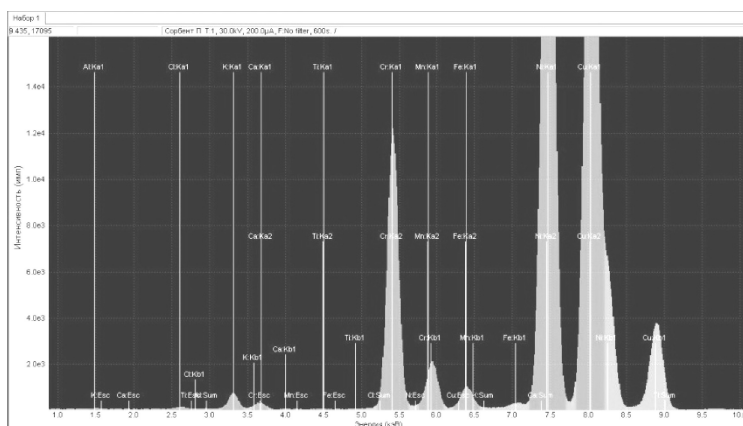
Также полученные сорбенты были испытаны для очистки газовой смеси от аммиака. В таблице 3 приведены результаты эксперимента.

Т а б л и ц а 3

Время защитного действия сорбентов по аммиаку

Сорбент	Время защитного действия T, мин
На основе шунгита	15
На основе саксаула	25
На основе кокосового ореха	30
На основе абрикосовых косточек	35
На основе древесины сосны	25
БАУ	25
Из коробки противогАЗа ГП-7кБ-Оптим	135

Из приведенных данных следует, что более длительное время защитного действия показал импрегнированный сорбент из коробки противогАЗа. При определении элементного состава рентгенофлуоресцентным методом было установлено, что в составе сорбента преобладают активные металлы — никель и медь (рис. 5).



№	Элемент	Конц., %	Инт., cps
1	Медь	30.67	793.5
2	Железо	0.591	23.6
3	Хлор	1.43	1.7
4	Титан	0.00801	0.18
5	Хром	9.55	337.2
6	Марганец	0.220	48.3
7	Кальций	0.257	3.9
8	Калий	3.42	14.6
9	Никель	43.97	1113.1
10	Алюминий	9.89	0.16

Рисунок 5. Рентгенограмма сорбента из коробки противогАЗа

Видимо, сорбенты в коробках противогАЗа были химически активированы солями этих металлов. Выбор никеля и меди объясняется тем, что их соли способны взаимодействовать с аммиаком при пропускании его в газообразном состоянии или при добавлении к растворам. Так, из солей никеля и аммиака образуется аммиачный комплекс никеля $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ в виде почти белого порошка со слегка фиолетовым оттенком, растворимого без разложения в воде. Водный раствор аммиака при взаимодействии с ионами меди (II) сначала осаждает основные соли переменного состава зеленого цвета,

легкорастворимые в избытке реагента. При этом образуется аммиачный комплекс меди сине-фиолетового цвета: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$.

В связи с этим нами для увеличения адсорбционных свойств и защитного действия по аммиаку было проведено импрегнирование сорбентов хлоридом никеля. Импрегнирование проводили методом пропитки сорбента солью никеля, с дальнейшим упариванием раствора. В результате чего были получены углерод-металлические системы, с содержанием соли никеля 5–10 % массовых, которые также были испытаны для очистки газоздушных смесей от аммиака (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Время защитного действия импрегнированных сорбентов по аммиаку

Сорбент	Время защитного действия T , мин
Импрегнированный никелем сорбент на основе шунгита	115
Импрегнированный никелем сорбент на основе саксаула	120
Импрегнированный никелем сорбент на основе кокосового ореха	135
Импрегнированный никелем сорбент на основе абрикосовых косточек	140
Сорбент коробки противогаса ГП-7кБ-Оптим	135

Для определения содержания соли никеля в сорбенте после импрегнирования был проведен энергодисперсионный элементный анализ (рис. 6).

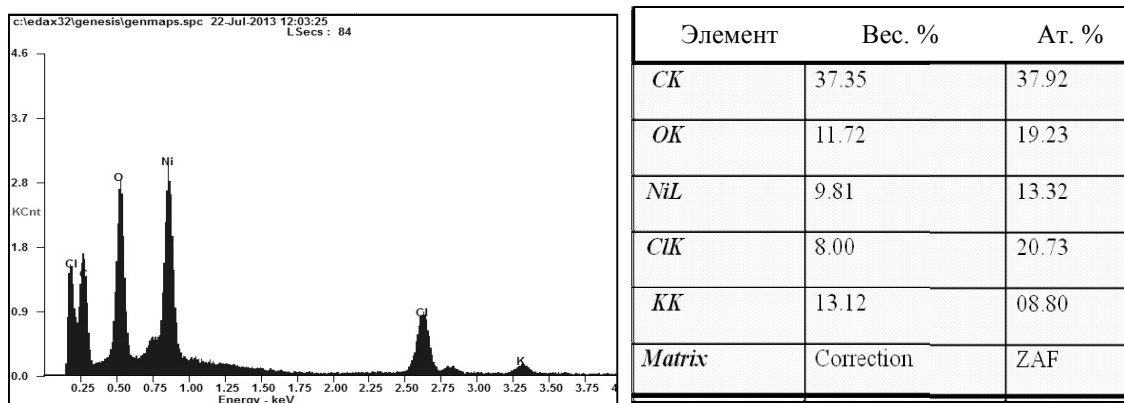


Рисунок 6. Исследование состава сорбентов, импрегнированных солями Ni, методом энергодисперсионного элементного анализа (EDAX)

Из приведенных экспериментальных данных следует, что время защитного действия сорбентов по аммиаку увеличивается при импрегнировании их солями переходных металлов, и более наглядно это можно увидеть на примере сорбента на основе шунгита — время защитного действия по аммиаку увеличилось в 7 раз — от 15 мин до 115 мин. Это обуславливается тем, что хлопьевидные включения сорбента на основе шунгита имеют большое количество макропор, за счет чего увеличивается концентрация активного металла на поверхности носителя. Соответственно, можно предположить, что в процессе очистки газоздушной смеси от аммиака импрегнированным сорбентом на основе шунгита преобладает химическая сорбция аммиака активным металлом с образованием комплекса; на поверхности импрегнированных сорбентов на основе растительного сырья протекает как физическая адсорбция на углероде, так и химическая сорбция активным металлом.

Выводы

1. Получены сорбенты на основе минерального и растительного сырья, импрегнированные солями некоторых металлов.
2. Определены сорбционные и эксплуатационные характеристики полученных сорбентов. Исследованы морфология и структура углеродных материалов.
3. Исследования адсорбционной емкости сорбентов по отношению к циклогексану показали, что наиболее эффективным сорбентом циклогексана оказался сорбент на основе кокосового ореха.

4. Показано, что исследованные углерод-металлические системы на основе минерального (шунгит) и растительного сырья проявили высокие сорбционные характеристики и могут быть рекомендованы для очистки промышленных объектов от соединений аммиака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Банка Реконструкции и Развития и МОН РК, проект № 184 (Создание опытно-промышленного производства наноструктурированных углеродсодержащих материалов для химико-технологических процессов).

Список литературы

- 1 Мухин В.М., Клущин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: Учеб. пособие — М.: РХТУ им. Менделеева, 2012. — С. 308.
- 2 Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А. Технология обогащения углерод-минеральной шунгитовой породы // Тез. докл. 60-й респ. науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов по прикладным вопросам химии. — Алматы, 2006. — С. 51.
- 3 Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы II Всерос. науч. конф. — Белгород, 2006. — С. 170–173.
- 4 Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Углерод-металлические системы для очистки газозвушных смесей от токсичных соединений // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы IV всерос. науч. конф. — Белгород, 2012. — С. 212–215.
- 5 ГОСТ 25699.6–90. Углерод технический для производства резины. Методы определения рН водной суспензии.
- 6 ГОСТ 11014–81. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы.
- 7 ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
- 8 ГОСТ 12.4.159–90. Методы определения времени защитного действия фильтрующе-поглощающих коробок по газобразным вредным веществам.

А.Т.Қабылов, Н.А.Аюпова, С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.К.Наурызбаев

Газ-ауалы қоспаларды тазартуда қолданылатын жаңа көміртекті материалдарды зерттеу

Мақалада карбонизация және одан кейінгі бу-газды қоспамен белсендіру арқылы алынған өсімдіктекті (кокос жаңғағы, өрік дәнегі, қайын және сексеуіл ағашы) және көміртек-минералды (шунгит) шикізат негізінде алынған көміртек материалдардың құрылысы және морфологиясы зерттелді. Алынған сорбенттердің сорбциялық және эксплуатациялық қасиеттері анықталды. Зерттелген материалдардың ішінен кокос жаңғағы негізіндегі сорбент ең жоғары циклогексан бойынша сорбциялық сыйымдылықты көрсетті. Сорбенттердің аммиак бойынша қорғаныс уақыты никель тұздарымен сіңдіргеннен кейін ұзаратыны көрсетілді. Тұзбен сіңдірілген сорбенттерді өнеркәсіп нысандарында ауаны аммиактан тазартуда қолдануға болады.

A.T.Kabulov, N.A.Ayupova, S.V.Nechipurenko, S.A.Efremov, M.K.Nauryzbaev

Researching of new carbon materials used in cleaning of gas mixture

The morphology and structure of carbon materials based on vegetable (coconut shells, apricot pits, wood of pine and Haloxylon) and carbon-mineral (shungite) raw materials obtained by carbonization and subsequent activation with gas-vapor mixture were studied. Sorption and operational characteristics of the obtained sorbents were defined. Sorbent based on coconut shells have most of the studied materials sorption capacity by cyclohexane. Shown that protective action time of the sorbents to ammonia increased after impregnating materials with nickel salts. Impregnated sorbents can be used for air purification from ammonia in industrial facilities.

References

- 1 Mulin V.M., Klushin V.N. *Production and using of carbon adsorbents*, Moscow: RCTU named after Mendeleev, 2012, p. 308.
- 2 Nechipurenko S.V., Duhnitsky V.N., Efremov S.A. *Abstracts of the 60th Republican scientific conference of young scientists and students in the applied aspects of chemistry*, Almaty, 2006, p. 51.

- 3 Nechipurenko S.V., Duhnitsky V.N., Efremov S.A., Nauryzbaev M.K. *Sorbents as a factor of the quality of life and health: Materials of II All-Russian Scientific Conference, Belgorod, 2006*, p. 170–173.
- 4 Tokpaev R.R., Nechipurenko S.V., Efremov S.A., Nauryzbaev M.K. *Sorbents as a factor of the quality of life and health: Materials of IV International Conf., Belgorod, 2012*, p. 212–215.
- 5 GOST 25699.6–90. Technical carbon for the production of rubber. Methods for determining the pH of the aqueous suspension.
- 6 GOST 11014–81. Coal and peat, anthracite and oil shale.
- 7 GOST 6217–74. Crushed active charcoal. Technical conditions.
- 8 GOST 12.4.159–90. Methods of determination of protecting time of filtering-absorbing boxes from gaseous pollutants.

ХИМИЯНЫҢ ӘДІСТЕМЕСІ МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ

ӘОЖ 004:372:854

Г.Т.Көкібасова¹, К.С.Жұмағұлова², С.Р.Шиббаева¹, М.С.Жүнісова¹

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

²Қарағанды облыстық дарынды балаларға арнайы мамандандырылған «Дарын» мектеп-интернаты
(E-mail: kokibasova@mail.ru)

Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарды ұйымдастыру тиімділігі

Мақалада сабақтың тиімділігіне сәйкес өлшемдерді ескеретін сабақтың құрылымы мен өзіндік сараптау болып табылады. Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарға қойылатын талаптар: анықталмаған жағдайды туғызу, таңдау мүмкіндігін беретін оқытудың формасы мен технологиясын өзгерту, оқу материалы проблемалық жағдаймен ерекшеленеді, оқушыға әлеуметтік тәжірибеден алынатын, өмірдегі маңызды жағдай туғызу, жаңа дидактикалық материалдарды қолдану, шындыққа келетіндей стандарттан тыс тапсырмалар мен жағдайлар туғызу, оқу қызметі зерттеушілік және практикалық бағытты сипатта болу, оқушылардың өз бетімен ізденуіне жағдай жасау, оқушы білім алу кезінде белсенді ұйымдастырушы болуы қажет. Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарды ұйымдастыруда оқушының өзіндік жұмысы, арнайы проблеманы анықтай отырып, өз бетімен ізденуі және жасаған жұмысына өзіндік бағалауы маңызды. Сондай-ақ алған білімін өмірде қолдана алуына мүмкіндік жасау қажет. Ол үшін мұғалім дұрыс бағыт-бағдар беруі абзал.

Кілт сөздер: химияны оқыту, құзыреттіліктің түрлері, сабақтарды ұйымдастыру.

Қоғамдық жаңғыруға сай өндірістік және әлеуметтік өмірдегі өзгерістер жаңа сапалы мазмұндағы білім беру талаптарын алға тартуда. Бұл ретте адамзат қабілетінің ойлау дағдысына сай индустриялы-зияткерлік қарым-қабілеті жоғары деңгейдегі оқушылар таным-білігін барынша арттыру ерекше маңыз алуда. Сондықтан жаңа технологияны практикаға енгізу мен дамытудың сапалы серпілісі білім беру жүйесіне оң ықпал етері анық.

Дәстүрлі білім беру тәсілі мұғалімнің білім беру үрдісіндегі басымдылығын айқындаумен бірге сабақтың нәтижелілігін ұштап, сабақта қандай әдіс-тәсілдер, әрекеттер қолданудағы шеберлілігіне тікелей қатысты болғаны сөзсіз.

Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарды барынша дұрыс ұйымдастыру ықпалының оқу барысындағы нәтижелілігі — құзыреттілікті қалыптастыру мен жеке дамудағы оқушылардың жан-жақты белсенділігімен анықталады. Сондықтан сабақтың мақсаты, құрылымы мен басым бағаттарының өзгеруіне болжам жасаудың маңызын есте ұстаған жөн деп білеміз. Демек, мұғалімнен білім беруші ретіндегі рөлімен қатар, оқушыны өзіндік жан-жақты ізденуге, білімді терең меңгеруге, маңызды ақпаратты белсенді түрде өңдеуге бағыттайтын біліктілікті шеберлікпен ұйымдастыру талап етіледі.

Құзыреттілікке бағытталған оқу үрдісінде сапалы білім берудегі тиімділігі оқушының терең ізденістегі белсенділігімен айқындалады. Мұғалімнің міндеті оқушының белсенді жұмыс жасауына ықпал ету және оқушы жұмысын ұйымдастыру, қажетті құрал-жабдықтармен қамтамасыз ету болып табылады. Оқушының өз бетімен жұмыс жасауы, саналы түрде ойлануы мотивациялық қызметінсіз білімді меңгеру мүмкін емес. Сондықтан сабақ бұл әрекеттерсіз тек қана ақпаратты беру үрдісіне айналады. Мұғалім оқушының білім алуында құзыреттілікті қалыптастыруда тақырыптың өзектілігін және маңызын нақты анықтаған жағдайда сабақтың мақсаты мен ұйымдастыруы жүйелі түрде болады.

Мектептегі әр мұғалім құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақты құрылымдап, қойылатын талаптарды ескере отырып, өткізуді жүйелі ұйымдастыра білуі керек. Ол үшін сабақта қолданылатын құзыреттілік түрлерін білу маңызы орын алады. 12 жылдық білім берудің мемлекеттік білім стандартының құрастырушылары [1–3] алынатын және күтілетін нәтижелер негізінде келесі негізгі құзыреттілікті қарастырады:

- құнды-бағытталған құзыреттілік;
- мәдениеттілік құзыреттілік;
- оқу-танымдық құзыреттілік;
- коммуникативтік құзыреттілік;
- ақпараттық-технологиялық құзыреттілік;
- әлеуметтік-еңбек құзыреттілігі;
- жеке өзіндік даму құзыреттілігі.

Белгіленген мақсатқа сәйкес күтілетін және алынатын нәтижелер құзыреттіліктерінің түсініктеріне тоқталып өтсек:

1) құнды-бағытталған құзыреттілік — оқушының қоршаған ортаны саналы түрде қабылдауы, өзін қоғамда жоғары этикалық құндылық ретінде орнын таба білуі, азаматтық пен елшілдік сезімнің болуы. Ең бастысы — туған Отаны — Қазақстанға азаматтық борышын өтей алатын, саяси жүйені, болып жатқан әлеуметтік жағдайды түсіне білетін елшіл тұлға болуы шарт;

2) мәдениеттілік құзыреттілік — жалпы мәдениеттілік және ұлттық құндылық негізінде қоғамда этномәдениеттік дәстүрлерді қалыптастыра білетін танымы мен тәжірибесінің болуы, жеке және отбасы құндылықтарының маңызын терең ұғына отырып, әлеуметтік өмірде мәдениеттілік негізін қалыптастыра білуі. Мәдени тұрғыда бос уақытты ұйымдастыра білу қабілеті өзінің халқының мәдениеті мен әлем мәдениетінің көпқырлылығын түсінуге және бағалауға үйретеді, рухани түсіністік пен шыдамдылыққа жол бастайды;

3) оқу-танымдық құзыреттілік — оқушылардың оқу-танымдық және зерттеушілік үрдісін өз бетімен жүргізуге бағытталған кешенді құзыреттілікті қарастырады. Өзінің білімін жинақтау жолындағы қызметін тиімді жоспарлауы, талдауы, рефлексия жасай алуы, функционалдық сауаттылығы әлемнің озық ғылыми табыстарын тануға, ізденушілік-зерттеушілік жақтарын аша білуге үйретеді;

4) коммуникативтік құзыреттілік — әр түрлі әлеуметтік топтардағы адамдармен қарым-қатынас жасау үшін өзінің ана тілі мен өзге тілдерді меңгеруге, өмірлік жағдаяттарды шешу мақсатында әр түрлі коммуникация нышандарын қолдана білуге, мемлекеттік тіл — қазақ тілін, сонымен қатар ұлтаралық тіл, шет ел тілдерін меңгеруге үйретеді;

5) ақпараттық-технологиялық құзыреттілік бағыт-бағдарды дұрыс жасай алуға, өз бетімен ізденіп, керекті мәліметтерді іріктеп, талдау жасауға, интерпретациялауға, ақпараттық технология көмегімен қажетті материалдарды сақтап, оларды жүзеге асыра білуге үйретеді;

6) әлеуметтік-еңбек құзыреттілігі — қоғамдық, отбасылық, еңбек, экономикалық және саяси саласында азаматтық-қоғамдық білім мен тәжірибені қамтамасыз етуге көмектеседі. Нақты әлеуметтік-қоғамдық жағдайды талдай алу, өзінің шешімін айтып, әр түрлі өмірлік жағдаятты қоғам құзыретіне қарай шешу білу мен әрекет жасауға үйретеді;

7) жеке өзіндік даму құзыреттілігі — өзінің қызығушылығы, мүмкіндігі мен қабілетіне сәйкес әдістерін меңгере білу, денсаулық сақтау, рухани және зияткерлік тұрғыда өзін шындауға көмектеседі. Ішкі экологиялық мәдениет пен өзінің денсаулығына, өмірлік қауіпсіздігіне сәйкес психологиялық сауаттылықты қалыптастыру, өзінің әр ісіне жауапкершілікпен қарауға әкеледі.

Әр түрлі бағыттағы құзыреттілік түрлерін талдау барысында нақты шешім қабылдауға болады, ол [4]: біріншіден, зерттеушілер білімділік сипаттамалармен салыстырғанда құзыреттіліктің өзекті қырлары «не» сипаттамасын «қалай» деген ұғыммен негіздейді; екіншіден, көптеген зерттеушілердің айтуы бойынша, құзыреттіліктің мотивациялық сипаттамасын айқындайды; үшіншіден, зерттеушілер оның анықтамасы мен бағалауындағы күрделі сипаттағы құбылысын анықтап көрсетеді.

Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтарға қойылатын талаптарға тоқталып өтсек, олар төмендегідей:

1. Проблемалық жағдайды туғызу, таңдауға мүмкіндік беретін оқытудың формасы мен технологиясын өзгерту.

2. Оқу материалының проблемалық жағдаймен ерекшеленуі.

3. Оқушыға әлеуметтік тәжірибеден алынатын, өмірдегі маңызды жағдай туғызу.

4. Жаңа дидактикалық материалдарды қолдану, шындыққа келетіндей стандарттан тыс тапсырмалар мен жағдайлар туғызу.

5. Оқу қызметі зерттеушілік және практикалық бағыттағы сипатта болу.

6. Оқушылардың қабілетін ескере отырып, практикум, оқу жобалары мен іс-шаралар ұйымдастыру.

7. Оқушылардың өз бетімен ізденуіне жағдай жасау.

8. Оқушы білім алу кезінде белсенді ұйымдастырушы, қатысушы болуына жол беру.

9. Қоршаған әлеуметтік ортаға байланысты мектептің ашық үлгідегі жүйесін қамту.

10. Оқу қызметінде оқушылар өзіндік бағалауды жүзеге асыру.

Осы талаптарды орындаған жағдайда ғана қазіргі заман талабына сай сабақтардың ұйымдастырылуы жүзеге асады. Жаңа форматтағы сабақтар пікірталас, ролдік ойын, ашық сұрақтар, миға шабуыл ретінде ұйымдастырылған әдіс-тәсілдермен ерекшеленеді [5].

Ең тиімді құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған тапсырмалар жағдаяттық тапсырмалар негізінде құрылады. Ол тапсырмалар арқылы алған білімдерін практикада қолдануға немесе өмірде не үшін қажет екенін түсінуге болады.

Сабақта оқушының құзыреттілігін дамыту қазіргі заман талабына сай жаңа педагогикалық технологияның қолданылуына әкеледі. Қазіргі кезде құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған технологиялар өте көп [6–8], олар: сын тұрғысынан ойлау, жобалау, зерттеушілік жұмыс, пікірталас жүргізу, ұжымдық және жеке ойлау, АКТ технологиясы т.б. Мұғалім бұл технологиялардан кейбір мысалдарын сабақта қолданғаннан гөрі, технологияны толығымен меңгеріп, содан кейін ғана жүйелі пайдаланғаны жөн.

Сабақта оқушының құзыреттілігін қалыптастыруға бағытталаған әдістеріне кеңінен тоқталып өтуге болады.

Ақпараттық құзыреттілікті қалыптастыру әдістері. Ақпараттық құзыреттілікті қалыптастыру әдісі тақырып бойынша ақпаратты жинақтап, оны сабаққа қолдануы болып табылады.

Ақпаратты іздестіру және оны жинақтау:

- ақпаратты қосымша әдебиеттерден, Интернет көзінен, сұрақтар арқылы, сұхбат арқылы, мұражай, кітапханалардан т.б. алынуы;
- көп ақпарат ішінен тапсырмаларды алу;
- ақпарат жеткіліксіз болған жағдайда қажетті мәлімет алу.

Ақпаратты өңдеу:

- берілген ақпарат ішінен қажетті тапсырмалардың реттілігін алу (логикалық, хронологиялық);
- мәтін бойынша жоспар құру;
- мәтінге байланысты сұрақтар дайындау;
- мәтін бойынша диаграмма, схема, кесте, график және басқа да көрнекіліктер құру;
- оқу материалы немесе басқа мәліметтер ішінен интерпретация, талдау және ақпаратты қорытындылауға бағытталған тапсырмалар;
- материалды қорытындылау мақсатында жүргізілетін пікірталас, талқылау тапсырмалары.

Ақпаратты беру:

- баяндама, тақырып бойынша хабарлама дайындау;
- оқу материалы бойынша плакат, MS PowerPoint таныстырылым дайындау;
- тақырып бойынша оқу құралын дайындау;
- қабырға газеті, стенд хабарландыру, шақыру билеттерін, басқа да іс-шаралар дайындау.

Кешенді әдістер:

- рефератқа қажетті мәлімет дайындау және оны қорғау, жоспар құру, қорытындысын жасау, библиографиясын безендіру;
- ақпараттық оқу жобалары (жеке және топтық);
- Интернет-форум, электронды поштадан алынған ақпараттың телекоммуникациялық жобалары;
- әр түрлі зерттеу жұмыстары ұсынылатын оқу-зерттеушілік жұмыстар, оның ішінде алынған мәліметтерді өңдеу үшін зертханалық бақылау, эксперименттер. Сондай-ақ алынған мәліметтерді жүйелі түрде ғылыми тұрғыда ұсыну;
- оқудың хабарламаларын БАҚ-да электронды, терілген нұсқасын ұсыну.

Коммуникативті құзыреттілікті қалыптастыру әдістері. Коммуникативтік құзыреттілік — коммуникациялығымен анықталатын білімнің күрделі құрылымы. Ол төмендегі бірнеше кезеңнен тұрады.

Бірінші кезең — коммуникацияға қатысуға қажеттілік және мақсаты жүйелі түрде айқындалатын өзіндік қарым-қабілетінің анықталуы болып табылады.

Екінші кезең — өзінің мақсат пен мүмкіндіктерін ескеретін әдістерінің коммуникациясы.

Үшінші кезең — сөйлеу жанры, мінез-құлқы және коммуникациялық техника жағдайына сәйкес таңдауы.

Төртінші кезең — өзіндік коммуникация.

Бесінші коммуникация — өзіндік бағалау, оның дәрежесі, өткен коммуникация барысының нәтижелілігі. Бірақ бұл коммуникацияны бір-бірінен бөлек қарастыруға болмайды, барлығын бір мезгілде қарастыру керек. Кейін аталған коммуникация кезеңдерін біріктіріп, толық құзыреттілік коммуникациясын алуға болады. Сондықтан барлық әдіс-тәсілдер кешенді сипатта болып табылады.

Әлеуметтік-еңбек коммуникация әдістері. Бұл әдісте топтық формадағы жұмысты орындау тиімді. Бірақ бұл мақсатқа ұжымдық және жеке форма жұмыстары сәйкес келмейді деген сөз емес. Бұл жағдайда ең маңыздысы — педагогтың көздеген мақсаты оқушылардың орындалған тапсырмалары мен өзіндік жұмыс орындаумен қатар, әріптестерімен ынтымақтастықта жұмыс жасай білуі болып табылады.

Ұжымдық-жеке жұмыс көлеміндегі әдістер [9]:

- алдын ала талқыланатын жауаптарға ұжымдық сұрақтар қойылуы (жүйелі қолдану жағдайында). Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталмаған сабақ жағдайында 3–5 мин әдетте 5–10 сұраққа жауап ала алатын репродуктивті сипаттағы жауап алу («пинг-понг») түріндегі ұжымдық-жеке формада сұрақ қоюмен басталады. Оның орнына осы уақыт аралығында сұрақты 2–4-ке дейін қысқартып, проблемалық жағдаят тудыратын сұрақ беру дұрыс болады. Сұрақ қою арқылы 1–2 мин сұрақты жұпта (немесе топта) талқылауға береді. Осы уақытта жұп немесе топ өздерінің шешімін береді;

- оқушыларға проблемалық жағдай тудыратын тапсырмаларды орындатуға бағыттау. Мысалы, «Басқатырғыш». Көп ақпаратты қажет ететін бұл кешенді тапсырмалар бірнеше жұмыс топтарға бөлінеді. Тапсырмаларды толық орындау үшін топтағы оқушылар бар күштерін салып, бар ақпаратты фрагменттерді бір пазлға жинақтау керек («басқатырғышқа»). Осы жағдайда ғана берілген тапсырма орындалады. Пазлдың тағы бір нұсқасы — әр топ өздерінің тыңдалым фрагменттерін дайындайды, сөйтіп, барлық тыңдалымдағы фрагменттер қосылып, біріктіріліп, тұтас түсінік берілуі керек.

Құзыреттілікті қалыптастыруға бағытталған сабақтар міндетті түрде оқушылардың топтық, жұптық және жеке жұмыстарымен нәтижелі болады. Топтық, жұптық және жеке жұмыс барысындағы әдіс-тәсілдердің бірнеше түрлеріне тоқталып өткен жөн. Олар:

- жаңа материалды бекіту үшін топтық немесе жұптық, өзіндік жұмыстар орындалу керек (тапсырмалар оқушылардың бір-бірімен ынтымақтастықта жұмыс жасауға бағытталған түрде құрылуы керек, мысалы, «басқатырғыш» түрінде);

- топ немесе жұптық орындалатын зертханалық, сарамандық жұмыстар (оларды сабақ басында — топтық жұмыс орындалуымен, сабақ соңында өзіндік бағалау сәттерімен толықтыру керек);

- топтық мини-жобалар (сабақта тыңдалым қорғалады);

- кез келген типті зерттеу немесе жобалаудың топтық жұмыстары (сабақтан тыс уақытта орындалады);

- әлеуметтік-психологиялық жаттығулар тренингі;

- рөлдік және кәсіптік ойындар;

- «топта ынтымақтастықта жұмыс жасау технологиясының» кез келген нұсқасы.

Жеке орындалатын төмендегі жұмыстардың әдіс-тәсілдеріне тоқталып өтсек:

- көмекшілер мен орындаушыларды қажет ететін жеке орындалатын жобаның кез келген типі;

- әлеуметтік проблеманы шешудің жеке практикаға бағытталған жобасы.

Оқу-танымдық және құнды-мағыналық қалыптастыруға бағытталған әдістер. Оқушыларды проблеманы тек оқу процесі кезінде ғана емес, кең көлемдегі әлеуметтік қызметте шеше алуға үйрету. Мұнда әр түрлі бағыттағы жобалар маңызды рөл атқарады. Атап айтқанда:

- сабақ басында немесе оқу міндеттерін шешу алдында ұжым арқылы мақсатты тұжырымдау;

- ұжым болып сабақты қорытындылау және бағалау (сабақ аяқталған соң, оқу міндеттерін шешкеннен кейін).

Оқушылардың проблемалық-бағытталған пікірталас тудыру әдістері:

- проблемалық оқытудың барлық әдіс-тәсілдері: проблемалық сұрақ, проблемалық міндет, проблемалық жағдай, проблемалық дәріс, проблемалық эксперимент;
- проблемалық-модульдік оқыту — сол кездегі болған жағдайдағы әрекетті модельдеу, оның ішінде кәсіптік ойын арқылы;
- оқушылардың шешіміне күмән келтіру, бастапқы жағдайға қайта оралу, өзінің қателерін түзетуге мүмкіндік алу әдістері мен тәсілдері;
- бір немесе бірнеше міндеттерді әр түрлі баламалы әдістермен шешу: талқылаудың тиімді жағын қарастырып, аргумент арқылы талқылау;
- артық мәлімет берілген оқу міндеттері;
- жеткіліксіз оқу міндеті берілген болған жағдайда қосымша ақпаратты іздестіру арқылы толықтыру;
- кейс әдістері (жағдаяттық семинар, жағдаяттық міндеттерді шешу). Бұл әдіс практикалық шешімді талап ететін нақты жағдаятты түсіндіреді. Топқа немесе жеке оқушыға кейс беріледі — ол проблемалық тапсырмаға сәйкес әр түрлі ақпараттардан тұратын материалдар пакетінен тұрады;
- зерттеушілік және практикалық-бағытталған жобалардан тұратын кез келген жоба қызметі;
- өмірмен байланысты ізденуді және зерттеуді талап ететін практикалық жұмыстар (тұрмыстағы, кәсіптік, әлеуметтік);
- сабақ барысында ғана жүргізілетін мини-жоба, яғни тапсырмалар уақыты шектеулі болатын жобалар.

Сабақ соңында рефлексия жасай отырып, мұғалім сабақ барысында оқушының оқу материалын қалай меңгергені және олардың психологиялық жағдайы жөнінде саралауға мүмкіндік алады (шаршау, қызығушылық дәрежесі) және кері байланыс жасата отырып, білімдерін бақылай алады.

Рефлексия оқушылардың пікірлерін тыңдауға және әр түрлі әрекеттерін айтуға талпынуға мүмкіндік береді. Рефлексиялық қабілетті қалай дамытуға болады? Оқушылардан дәстүрлі сабақта не үйрендіңдер, не білдіңдер деген сұрақтар қоюға болады. Бұл мұғалімді де, оқушыны да қанағаттандырмайды.

Форма бойынша рефлексия вербальді (ауызша және жазбаша), образды (түс, сурет, символ) түрде болды.

1. Рефлексивті тест:

- Мен қажетті көп әрі жаңа мәліметтерді білдім.
- Бұл маған өмірде керек болады.
- Сабақта мені ойландыратын жағдай туындады.
- Сабақта туындаған сұрақтардың барлығына жауап ала алдым.
- Мен сабақта жақсы жұмыс жасадым және мақсатқа жеттім.

Соңында кім бес плюс қойғандар қол көтерсін, кейін төрт плюс қойғандар және үш плюс қойғандар көтерсін деген сұрақ қойылады. Бұл бағалар мұғалімнің өткізген сабағына қойған бағасы болып шығады (оқушылардың өздерінің білімі бұл сабақта бағаланбайды).

2. Түс ретінде көрсетілген рефлексия:

а) оқушы өзінің сабақтағы жағдайына байланысты түсті көрсетеді;

ә) топтарға түрлі-түсті жапырақшалар салынған конверт таратылады. Оқушылар бұл жапырақшаларды ақ паракқа жапсырады.

3. Қандай деңгейде тұрғанымызды анықтау:

- Білемін және басқаға түсіндіремін.
- Білемін.
- Білетініме сенімсізбін.
- Білмеймін.

4. Вербальді форма — аяқталмаған сөйлем әдістемесі (ауызша және жазбаша):

- Бүгін мен сабақта...
- Мен үшін қажетті және қызықты болғаны...
- Мен мына жағдайда қиындықтарға тап болдым...
- Маған маңыздысы...
- Менде өте жақсы шықты...

- Өз-өзіме жолдар...
- Жаңа сабаққа комплимент айт...
- 5. Кодталған диктант:
 - «Иә» сөзі орнына 1 қоямыз.
 - «Жоқ» сөзі орнына 0 қоямыз.
- 6. Оқушылар, сабақ соңында өз жағдайларыңды бағаландар:
 - «Әр жұптан өзіңнің жағдайыңа сәйкес сөзді таңдап, астын сызыңдар:
 - қызықты — көңілсіз (шабытты сеземін — шаршағандықты сеземін);
 - қызықты — қызықсыз;
 - қобалжимын — қобалжымаймын (өзіме сенімдімін — сенімсізбін);
 - шаршаған жоқпын — жұмыс жасауға тырыстым — тырысқан жоқпын;
 - өзіме ризамын — өзіме риза емеспін (нәтижелі болды — нәтижесіз болды);
 - ашуланған жоқпын — ашуландым (шыдадым — шыдамым таусылды).
- 7. Рефлексияның «Классикалық» түрі:
 - Сіздің сабақ алдында қандай мақсатыңыз болды және ол қаншалықты дамытылды?
 - Қиындықтарды атап өтіңіз: а) тақырыпты оқуды (тарауды); ә) ашық сұрақтарға жауап кезінде.
 - Қиындықтарды қандай түрде жеңе білдіңіз? Не арқылы?
 - Тақырыпты оқу кезінде Сіз үшін басты нәтиже не?
 - Сіз не нәрсеге үйрендіңіз?
 - Тақырыпты оқуда не сәтті болды және неге?
 - Не орындалды және неге?
 - Өтілген тақырып бойынша сезім мен көңіл-күй динамикасын сипаттаңыз.
- 8. «Жаңалық ашу күнделігі».

Сіздің бүгіннен бастап жүйелі түрде жүргізіп отыратын жаңалық ашу күнделігінің бетін ыждағаттылықпен толтырыңыз. Тақырыпты өткен және тапсырма орындаған кезде өзіңіз үшін ашқан жаңалықты белгілеп отырыңыз. Жоспарланған әрекетке ашқан жаңалыққа сәйкес талдау жасаңыз. Бұл жетістікке қалай жеттіңіз? Ашқан жаңалықтарға өзіңізге баға қойыңыз: а) Сіз үшін; ә) Ғылым үшін; б) Басқалар үшін (сыныптастар, мұғалімдер т.б.).

9. Рефлексия «Трактат»:

Болашақ оқушыларға трактат жазуда елестетіңіз. Трактатта Сіздің негізгі нәтижелеріңіз бен жетістігіңізді сипаттаңыз, «тәлім алушы» ретінде ақыл беріңіз, нәтиже мен жетістікке жету жолындағы әдіс пен тәсілдерді анықтауға тырысыңыз. Қандай тапсырма Сізді қиын жағдайға душар етті? Неге? Мен не түсіндім, нені үйрендім? Қателіктерді болдырмау үшін не істеуге болады? Оқу кезінде қандай білім алдым? Болашақ оқушыларға қандай ой-пікірлер бересіз?

Оқушының құзыреттілігін қалыптастыруға бағытталған сабақтарды сапалы түрде ұйымдастыруда мұғалімнен көп еңбек, терең білімділік, күш-жігер, жан-жақтылық, ізденімпаздық, жаңа ақпарат көздерін мейлінше тиімді қолдана алатын қажыр-қайрат талап етіледі [10, 11]. Осы аталған маңызды сипаттар мұғалім тұлғасында және де оқу үрдісінде ұтымды қолданылған жағдайда құзыреттілік қалыптастырудың сапалы да өрелі мақсатына жетуге болады. Сонда ғана өскелең ұрпаққа сапалы білім алуына дұрыс бағыт-бағдар беріліп, оқушылардың өмірде таңдайтын кәсіби бағытына жетуде адастырмайтын жол ашылады деп білеміз.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Концепция 12-летнего среднего общего образования в Республике Казахстан от 2004 г. // [ЭР]. Қолжетімділік тәртiбi: <http://www.edu.gov.kz>.
- 2 Государственный образовательный стандарт 12-летней школы в Республике Казахстан от 2006 г. // 12-летнее образование. — 2006. — № 3. — 73 с.
- 3 Концепция 12-летнего среднего общего образования в Республике Казахстан от 2007 г.: Справочник руководителя образовательного учреждения. — 2007. — № 2. — С. 5–13.
- 4 Компетентностный подход как способ достижения нового качества образования. — М., 2002.
- 5 Морозова Ж.В. Диагностика сформированности качеств личности обучающихся на основе квалиметрического подхода. — Ижевск: Изд-во ИПК и ПРО УР, 2005.
- 6 Бабушкина Н.В. Проектирование технологии профессионального обучения учащихся: Науч.-метод. пособие. — Ижевск: Изд-во ИПК и ПРО УР, 2004.

- 7 [ЭР]. Қолжетімділік тәртібі: <http://biologiyavo.narod.ru/p3aa1.html>
- 8 Ефимова С.А. Проектирование образовательных программ профессионального образования на основе модульно-компетентностного подхода: Дис. ... канд. пед. наук. — М., 2006.
- 9 Омарова Р.С. Білім берудің жаңа парадигмасы жағдайында оқушылардың шығармашылық қызығушылығын қалыптастырудың дидактикалық негіздері. — Түркістан, 2008.
- 10 Государственная программа развития образования в Республике Казахстан на 2005–2010 годы. — Астана, 2004.
- 11 Концепция интеллектуальных школ Первого Президента Республики Казахстан. — Астана, 2008.

Г.Т.Көкібасова, К.С.Жұмағұлова, С.Р.Шибаяева, М.С.Жунусова

Эффективность разработки уроков для формирования компетентности

В статье отмечено, что один из путей повышения эффективности обучения химии — целенаправленное формирование у учащихся ключевой компетентности. Обучение становится по-настоящему значимым и формирует мотивацию, если предлагаемые учащимися задачи содержат познавательную информацию. Именно такие умения, как способность применять полученные знания на практике, проявлять самостоятельность в постановке задач и их решении, брать на себя ответственность при решении возникающих проблем составляют основу понятия «компетентность». Несмотря на то, что на сегодняшний день уже сложилась некоторая классификация компетентностей, круг компетентностей, который необходимо формировать у сегодняшних школьников, не определен окончательно.

G.T.Kokibasova, K.S.Zhumagulova, S.R.Shibayeva, M.S.Zhunisova

Efficiency of development of lessons for forming of competence of students

It is marked in the article, that one of ways of increase of efficiency of educating chemistry- purposefulness forming at students key to the competence. Educating becomes truly meaningful and forms motivation, if the tasks offered by students contain cognitive information. Just the same abilities, as ability to apply gain knowledge in practice, to show independence in raising of tasks and their decision, to undertake responsibility at the decision of nascent problems — make basis of concept «competence». In spite of the fact that to date already there was some classification of competence, circle of competence, that must be formed for today's schoolchildren, not certain finally.

References

- 1 *Conception of 12-years-old secondary general education in Republic of Kazakhstan from 2004*, <http://www.edu.gov.kz>
- 2 *12-years-old education*, 2006, 3, 73 p.
- 3 *Reference Book of leader of educational establishment*, 2007, 2, p. 5–13.
- 4 *Competence approach as method of achievement of new quality of education*, Moscow, 2002.
- 5 Morozova Zh.V. *Diagnostics of formed of qualities of personality student on the basis of qualimetric approach*, Izhevsk: Publ. IPK and PRO UR, 2005.
- 6 Babushkina N.V. *Planning of technology of the vocational training of students*, Izhevsk: Publ. IPK and PRO UR, 2004.
- 7 <http://biologiyavo.narod.ru/p3aa1.html>
- 8 Efimova S.A. *Planning of the educational programs of trade education on the basis of module approach*, Diss., Moscow, 2006.
- 9 Omarova R.S. *State of paradigm only what educations of students of basis of didactics of forming of interest of work*, Turkestan, 2008.
- 10 *Government program of development of education in Republic of Kazakhstan on 2005–2010*, Astana, 2004.
- 11 *Conception of intellectual schools of the first president of Republic of Kazakhstan*, Astana, 2008.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abeuova, S.B.** — PhD student, Inorganic and technical chemistry Department, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Alexandrov, V.D.** — Professor of Department of physics and material science, Doctor of chemical sciences, Professor, Donbass national academy of civil engineering and architecture, Makeyevka, Ukraine.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Chemistry Department, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Ayupova N.A.** — 4th course bachelor of the Department of chemistry and chemical technology, Chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Baikenov, M.I.** — Doctor of chemical sciences, Professor, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Balmagambetova, L.T.** — Laboratory of natural compounds chemistry, Inorganic and technical chemistry Department, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Blyalev, S.A.** — Laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», E.A.Buketov Karaganda State University.
- Bulash, Zh.** — Engineer, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Byzova, Yu.S.** — Master of chemistry, M.Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Dyuryagina, A.N.** — Candidate of chemical sciences, M.Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Efremov, S.A.** — Doctor of chemistry, Professor of Chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Head of the Laboratory composite materials of the Center physico-chemical methods of investigation and analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Ibishev, K.S.** — Candidate of chemical sciences, Zh.N.Abishev Chemical-metallurgical Institute, Karaganda.
- Kabulov, A.T.** — 2nd course doctoral student of the Department of chemistry and chemical technology, Chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Kaikenov, D.A.** — Laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», E.A.Buketov Karaganda State University.
- Kaliakparova, A.A.** — Teacher of chemistry, Secondary School No. 65, Karaganda.
- Kasenov, R.Z.** — Candidate of chemical sciences, Laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», E.A.Buketov Karaganda State University.
- Kokibasova, G.T.** — Senior lecturer, Candidate of chemical sciences, Chair of inorganic and technical chemistry, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Kondratov, A.A.** — Student, M.Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Li Zhijuan** — Doctor of chemical sciences, Professor, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Ma Fenqyun** — Doctor of chemical sciences, Professor, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Masalimov, A.S.** — Professor of physical and analytical chemistry chair, Doctor of chemical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Matayeva, A.Zh.** — Master of technical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.

- Merkhatuly, N.** — Head of inorganic and technical chemistry department, Doctor of chemical sciences, Professor, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Muratbekova, A.A.** — Candidate of chemical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Musstafin, E.S.** — Managing laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», Doctor of chemical sciences, Professor, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Nauryzbaev, M.K.** — Professor of the Department of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Doctor of technical sciences, Director of the Center physics and chemical methods of investigation and analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Nechipurenko, S.V.** — Candidate of technical sciences, Senior research associate, Composite materials laboratory, Center of physico-chemical methods of investigation and analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Nikolskiy, S.N.** — Professor of Chair of physical and analytical chemistry, Doctor of chemical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Niu Ben** — Doctor of chemical sciences, Professor, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Omarova, A.T.** — Teacher of inorganic and technical chemistry department, Master of chemical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Ostrovnoy, K.A.** — Master of chemistry, M.Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavlovsk.
- Pudov, A.M.** — Candidate of chemical sciences, Laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», E.A.Buketov Karaganda State University.
- Pustolaykina, I.A.** — Assistant professor of Chair of physical and analytical chemistry, Candidate of chemical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Ralchenko, E.A.** — Graduate student of Chair of physical and analytical chemistry, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Sarsembaev, B.Sh.** — Candidate of chemical sciences, Kazpotrebsoyuz Karaganda Economic University.
- Shibaeva, S.R.** — Student, Chemistry Department, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Shlyapov, R.M.** — Candidate of chemical sciences, Senior lecturer of Chair of chemical engineering and petrochemistry, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Sobolev, A.Yu.** — Assistant, Donbas national academy of civil engineering and architecture, Professor, Department of physics and material science, Makeyevka, Ukraine.
- Tateeva, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Tur, A.A.** — PhD student, Chair of physical and analytical chemistry, E.A.Buketov Karaganda State University.
- Vojtišek, P.** — RNDr., CSc, Ass. Professor of Department of inorganic chemistry, Faculty of science, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Zhou Qixiong** — Doctor of chemical sciences, Professor, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Zhumagulova, K.S.** — Teacher, Karaganda region Special School of talented child «Daryn».
- Zhunisoova, M.S.** — Student, Chemistry Department, E.A.Buketov Karaganda State University.