

THE INVESTIGATION OF COAL TAR PROCESSING BY MEANS ENERGY OF HYDRO-IMPULS DISCHARGE

R.Z. Kasenov, E.S. Mustafin, D.A. Kaikenov, A.M. Pudov, A.S. Satimbayeva, Zh.K. Bogzhanova

Experiments of processing of tar of Shubarkol coal by means energy of hydro- impuls discharge have been made. Influence of hydro- impuls discharge on fractional content and properties of coals tar has been studied.

УДК 536.6+66.012.32+547.944/945

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ АНАБАЗИНИЙ О,О-ДИМЕТИЛТИОФОСФАТА И 1-ЭФЕДРИНИЙ О,О-ДИИЗОПРОПИЛТИОФОСФАТА

Ш.Б. Касенова^{*}, А.Ж. Абильдаева^{*}, Б.К. Касенов^{*}, А.О.Кулгарин^{},
Б.Т. Ермагамбет^{**}, С.Д. Фазылов^{***}**

^{*} - Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, г. Караганда, Казахстан,

^{**} - Казахский университет технологии и бизнеса, г. Астана, Казахстан,

^{*} - Институт органического синтеза и углехимии, г. Караганда, Казахстан

hmi_science@mail.ru

Методом динамической калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкости производных алкалоида эфедрина и анабазина: анабазиний О,О-диметилтиофосфата и 1-эфедриний О,О-диизопропилтиофосфата при ΔT , равные соответственно 112-114 °С и 145 °С. На основании полученных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости исследуемых алкалоидов.

Исследование термодинамических свойств биологически активных веществ (БАВ) имеет определенный научный и практический интерес для направленного синтеза БАВ и их производных, для стандартизации и сертификации лекарственных веществ на их основе, а также для создания банка данных по термодинамическим константам биоактивных соединений.

В данной работе приведены результаты калориметрических исследований теплоемкости производных алкалоидов анабазина и эфедрина: анабазиний О,О-диметилтиофосфата ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$) и 1-эфедриний О,О-диизопропилтиофосфата ($C_{16}H_{30}NO_4PS$), которые получены в Институте органического синтеза и углехимии (г. Караганда) на уровне фармакопейной чистоты.

Изобарные теплоемкости исследуемых соединений измеряли на серийном калориметре ИТ-С-400, который позволяет определить удельную теплоемкость разнообразных веществ в твердом или порошкообразном состоянии. Опыты ставились в режиме монотонного, близкого к линейному, разогрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду. За один опыт определялась температурная зависимость изучаемого параметра. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры от “минус” 100 до “плюс” 400⁰С в фиксированных точках через 25⁰С с помощью встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Объемный диапазон не менее $10 \cdot 10^6$ Дж/К·м³. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур, с обработкой экспериментальных данных не более 2,5 часов. Предельные погрешности измерения на приборе ИТ – С - 400 по паспортным данным не превышают $\pm 10\%$ /1, 2/.

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического с - калориметра с тепломером.

Исследуемый образец, помещенный в металлическую ампулу измерительной ячейки, разогревалась непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25⁰ С с помощью микровольтамперметра Ф - 136 и серийного секундомера СЭЦ - 100 измеряется временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания.

Предварительно проводилась градуировка измерителя, которая заключалась в определении тепловой проводимости тепломера K_T /1, 2/. С этой целью проводилось по пять экспериментов с пустой ампулой и столько же с медным образцом. Тепловая проводимость тепломера вычислялась по формуле:

$$K_T = \frac{C_{\text{обр.м.}}}{\bar{\tau}_{\text{Т.М.}} - \bar{\tau}_T^0}, \quad (1)$$

где $C_{\text{обр.м.}}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К); $\bar{\tau}_{\text{Т.М.}}$ – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\bar{\tau}_T^0$ – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{\text{обр.м.}} = C_M \cdot m_{\text{обр}}, \quad (2)$$

где C_M – табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль·К) /2/;

$m_{\text{обр}}$ – масса медного образца, кг.

Удельная теплоемкость исследуемого вещества была рассчитана по формуле:

$$C_{\text{уд.}} = \frac{K_T}{m_0} (\tau_T - \tau_T^0), \quad (3)$$

где K_T – тепловая проводимость тепломера; m_0 – масса исследуемого вещества, кг;

τ_T – время запаздывания температуры на тепломере, с; τ_T^0 – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычисляли значение молярной теплоемкости по формуле:

$$C_M = C_{\text{уд.}} \cdot M, \quad (4)$$

где $C_{\text{уд.}}$ – удельная теплоемкость вещества, Дж/(кг·К); M – молярная масса вещества, г/моль.

При каждой фиксированной температуре проводилось по пять параллельных опытов, полученные результаты времени запаздывания на тепломере усреднялись и обрабатывались методами математической статистики /3/.

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения $\bar{\delta}$ по /3/:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, \bar{C} – среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений молярной теплоемкости по /3/ вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot t_p}{C} \cdot 100, \quad (6)$$

где Δ – случайная составляющая погрешности, %; t_p – коэффициент Стьюдента, равный 2,78 для $n = 5$ при $p = 0,95$ доверительном интервале.

Систематическую составляющую погрешности рассчитывали по формуле:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100, \quad (7)$$

где Δ_c – систематическая составляющая погрешности, %; C_0 – значение теплоемкости образцовой меры (по свидетельству), взятое при температуре, при которой определялась теплоемкость, Дж/(кг·К). Определение предела допускаемой основной погрешности проводили по формуле:

$$\Delta = \Delta_c + \overset{\circ}{\Delta}. \quad (8)$$

Сравнение случайной составляющей погрешности ($\overset{\circ}{\Delta}$) с систематической составляющей погрешности (Δ_c) и ошибкой в измерении температуры в расчетах показало, что они по сравнению со случайной составляющей ($\overset{\circ}{\Delta}$) пренебрежимо малы ($\overset{\circ}{\Delta} \gg \Delta_c + \Delta$). Это позволило согласно теории ошибок точность измерений определять случайной ошибкой ($\overset{\circ}{\Delta}$)/3/. Во всех таблицах случайная составляющая погрешности ($\overset{\circ}{\Delta}$) выражена в Дж/(моль·К), а среднее квадратичное отклонение ($\bar{\delta}$) в Дж/(г·К).

Корректность экспериментально определенных значений теплоемкости подтверждается так, что опытное значение стандартной теплоемкости арсената натрия Na_3AsO_4 , определенное на этом же калориметре ИТ – С - 400 /4/ и равное 169,1 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 170,3 Дж/(моль·К), приведенной в справочнике /5/. Работа прибора проверена также по определению теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Опытное значение $C_p^0(298,15) \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 76,0 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 79,0 Дж/(моль·К) /6/.

В таблице 1 приведены результаты калориметрических исследований. Из-за относительно низких значений температур плавления соединений измерения проводили от 173К с использованием хладагента. Хладагентом служил жидкий азот.

Таблица 1 - Экспериментальные данные удельной [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)] и мольной теплоемкостей соединений [$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$
Анабазиний О,О-диметилтиофосфата ($T_{пл} = 112\text{-}114^{\circ}\text{C}$, М. вес: 304,3459)		
173	0,7059±0,0181	215±14
198	0,7949±0,0221	242±16
223	0,8770±0,0256	267±18
248	0,9692±0,0152	295±20
273	1,2719±0,0347	387±26
298,15	1,5270±0,0395	464±31
323	1,6355±0,0292	497±33
1-эфедриний О,О-диизопропил-тиофосфата ($T_{пл} = 145^{\circ}\text{C}$, М. вес: 363,4547)		
173	0,2188±0,0048	79±5
198	0,2767±0,0051	100±5
223	0,3665±0,0122	133±12
248	0,5499±0,0114	200±12
273	0,6333±0,0115	230±12
298,15	0,7172±0,0148	260±15
323	0,9353±0,0175	340±18
348	1,0039±0,0311	364±31

На основании обработки экспериментальных данных установлено, что зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ исследуемых соединений описываются уравнениями, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 - Уравнения температурной зависимости теплоемкости соединений

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	-(599,1±40,3)	3162,0±212,5	79,8±5,4	173-323
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{PS}$	-(329,0 ±21,0)	1940,0±123,2	21,8±1,4	173-348

В вычисленных по опытным данным уравнениях зависимости теплоемкости изучаемых веществ от температуры для определения погрешностей коэффициентов использовали величины средних случайных погрешностей для всего температурного диапазона.

Графическая зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ соединений представлена на рисунке.

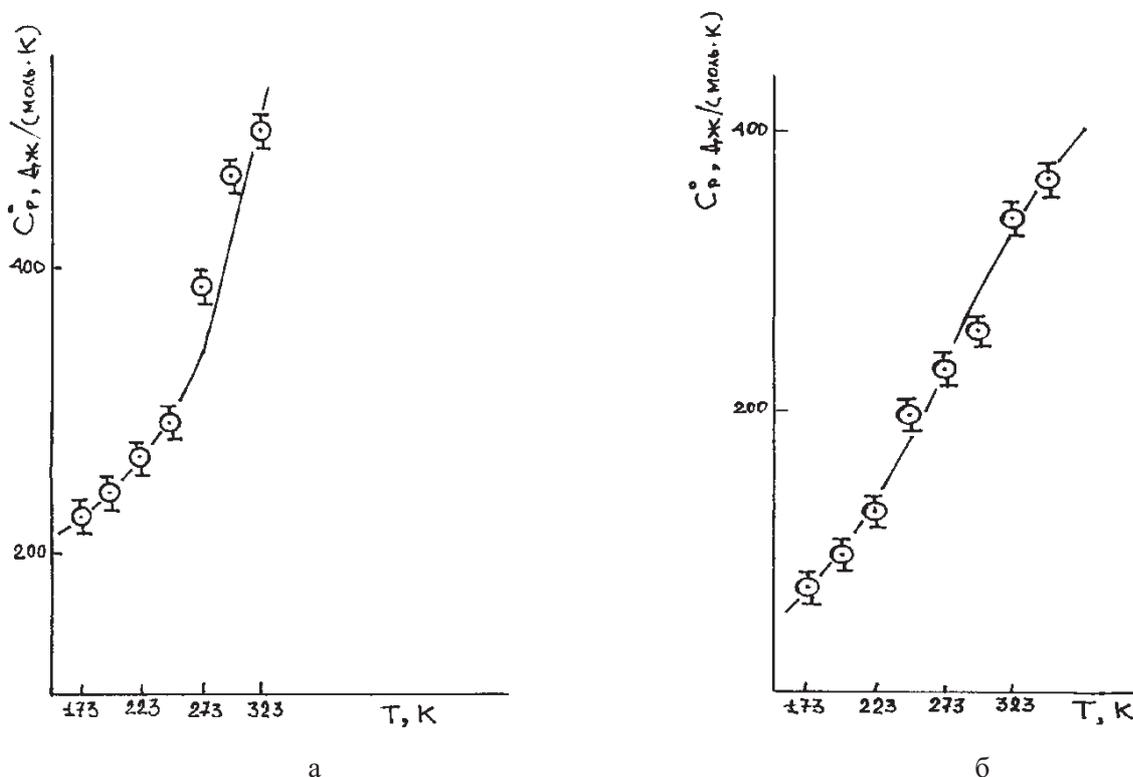


Рисунок - Зависимости теплоемкостей анабазиний О,О-диметилтиофосфата (а), 1-эфедриний О,О-диизопропилтиофосфата (б) от температуры

Таким образом, впервые экспериментальным методом исследованы изобарные теплоемкости ряда природных алкалоидов и некоторых других биологически активных соединений в интервале $T_{пл} - 100$ К. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости для исследованных соединений.

Литература

1. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия. 1973. -223 с.
2. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. - 48 с.
3. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970. - 221 с.
4. Шарипова З.М., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. Теплоемкость и термодинамические функции арсенатов натрия в интервале 223-700 К//Журнал физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 5. - С. 1408-1410.
5. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, -1982. - Вып. 10.- Ч. 1. - 300 с.
6. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105) Pressure and Higher Temperatures. – Washington. -1978. - 456 p.

**АНАБАЗИНИЙ О,О-ДИМЕТИЛТИОФОСФАТ И I-ЭФЕДРИНИЙ О,О-ДИИЗОПРОПИЛТИОФОСФАТ
АЛКАЛОИДТАРЫНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҒЫН КАЛОРИМЕТРЛІК
ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ**

Ш.Б. Қасенова, Ә.Ж. Әбілдаева, Б.Қ. Қасенов, А.О. Кулгарин, Б.Т. Ермағамбет, С.Д. Фазылов

Динамикалық калориметрия әдісімен эфедрин және анабазин туындылары: анабазиннің О,О-диметилтиофосфаты және I-эфедриний О,О-диизопропилтиофосфатының ΔT аралығындағы сәйкесінше 112-114°C және 145°C-қа тең жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігі зерттелді. Алынған мәліметтер негізінде зерттеліп отырған алкалоидтардың жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділік теңдеулері қорытылып шығарылды.

**CALORIMETRY STUDY OF THERMAL CAPACITIES OF ALKALOIDS DERIVATIVES
ANABAZINI O,O-DIMETILTIOPHOSPHAT AND I-EPHEDRINI O,O-
DIIZOPROPILTIOPHOSPHAT**

Sh.B. Kasenova, A.Zh. Abildaeva, B.K. Kasenoy, A.O. Kulgarin, B.T. Ermagambet, S.D. Phazilov

By dynamic calorimetry methods research $C_p^0 \sim f(T)$ of alkaloids derivatives ephedrine and anabazine: anabazini O,O-dimetiltiophosphat and I-ephedrini O,O-diizopropiltiophosphat in $\Delta T = 112-114$ °C and $T=145$ °C. On the basis of experimental data for $C_p^0(T)$ derived dependence equations $C_p^0 \sim f(T)$ for research alkaloids.

УДК 543 25

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ
ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И
РАДИОНУКЛИДОВ**

С.К. Кожаметов, Г.К. Мамытбеков, Г.А. Кальменова, Р.Б. Беремжанов

ТОО «Институт высоких технологий» НАК «Казатомпром»

Проведен анализ литературных данных последних лет по исследованию сорбции тяжелых металлов природными цеолитами и использования их модифицированных форм в качестве геохимических барьеров для защиты объектов окружающей среды от тяжелых металлов и радионуклидов – продуктов техногенной деятельности человека.

В связи с нарастающей опасностью крупномасштабных техногенных загрязнений окружающей среды, в том числе, поверхностных и грунтовых природных вод, в последние годы в ряде стран начаты разработки новой технологии: создания искусственных геохимических барьеров.

Искусственные геохимические барьеры – это специально созданные участки, окружающие либо источник загрязнения (например, место временного размещения или постоянного захоронения отходов), либо охраняемый природный объект, в которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции токсичных или радиоактивных компонентов. При этом такие барьеры остаются проницаемыми для воды и ее природных компонентов, т.е. в них искусственным образом воспроизводятся или дополняются природные защитные процессы.

Таким образом, очистка подземных вод осуществляется *in situ*, без ее извлечения на дневную поверхность (так называемый *pump and treat* подход). Отличительными особенностями геохимических барьеров от стандартных водоочистных установок являются:

- а) возможность реализации крупномасштабных процессов;
- б) отсутствие специального оборудования, в том числе, перекачивающих устройств;
- в) отсутствие необходимости постоянного обслуживания.

Главным условием, обеспечивающим возможность создания искусственных геохимических барьеров, является наличие широкодоступных и деше-вых фильтрующих сорбционных материалов, обладающих двумя основными свойствами:

- а) высокой селективностью к определенным токсичным компонентам, характерным для изолируемого источника;
- б) отсутствием загрязняющего эффекта у самого материала.