

топырағының қорғасын, мырыш, ванадиймен 1500 м қашықтықта, марганецпен -3000 м қашықтықта ластануы тіркелді.

3. Су түбінде мыс, мырыш, қорғасын бойынша микроэлементтердің жинақталу деңгейі жоғары. Бірақ, аналитикалық мәліметтерге қарағанда, жыларалық аспектіде барлық компоненттер бойынша концентрацияның төмендеуі байқалады. Салыстырмалы талдауға сәйкес, Балқаш көлінің суы мен Балқаш ЖЭО ағынды су сапасының көрсеткіштері бірдей және ШПК сәйкес.

Әдебиеттер

1 Назарбаев Н.Ә. Послание Президента Республики Казахстан «Стратегия вхождения Казахстана в число 50 наиболее конкурентноспособных стран мира». – Астана, 2006. – С. 8 – 13.

2 Намазбаева З.И., Дюсембаева Н.К., Мукашева М.А. Климато – метеорологические особенности и экологические аспекты г. Балхаша // Actual problems of ecology. – 2006. –Б. 72 – 74.

3 Мукашева М.А., Айткулов А.М., Тыкежанова Г.М., Нугманова Ш.М., Нурлыбаева К.А. Биогеохимические особенности и экологические аспекты центрального Казахстана // ҚарМУ хабаршысы. –2008. - №5. – Б. 49 – 52.

4 Авалиалы С.Л., Андрионова М.М., Печенникова Е.В., Пономарева О.В. Окружающая среда, оценка риска для здоровья человека (мировой опыт). – М., 1996. – 158 с.

CALCULATION OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS FRACTION OF COAL TAR

*Feng-yung Ma, PhD; **Baikenov M.I., d.ch.sc., professor;

***Akhmetkarimova Zh.S., d.ch.sc., professor; ***Meiramov M.G., c.ch.sc;

***Ordabaeva A.T., c.ch.sc; ***Bakirova R.K., engineer; ***Khrupov V.A., c.ch.sc

*China, Urumqu, Xinjiang University, Lead of Laboratory;

**Academician Y.A.Buketov Karaganda State University;

***Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry Kazakhstan
Karaganda, Republic of Kazakhstan

By the article were calculated entropy, enthalpy and Gibbs energy fraction of coal tar, depending nanocatalysts of hydrogenation process.

Key words: Gibbs energy, capacity, enthalpy, entropy, primary coal tar

Chemical reactions are associated with a variety of physical processes: heat transfer, absorption or release of heat absorption or emission of light, electrical phenomena, changes in volume, and others. In chemical reactions are closely related to physical and chemical phenomena, the study of this relationship - the main task of physical chemistry.

Doubtless that the focus in this area of science is given, the identification and study of the laws of chemical processes, the identification of chemical equilibrium, the study of the structure and properties of molecules [1]. This obviously makes it possible to solve the main problem - Prediction of the chemical process and the end result and allows you to control a chemical process. I.e. provide the most rapid and complete his conduct at the highest selectivity.

The search for answers to the question of methods of calculation of kinetic and thermodynamic parameters allowed us to make sure that the main task in the study of chemical processes is to determine the values of the thermodynamic and kinetic parameters: the equilibrium constant, the rate constants, the activation energy of the reaction Gibbs energy, and others.

Currently, to achieve more accurate and rapid determination to solve chemical processes, work is underway to create a relatively simple physical and chemical methods based on theoretical and semi-empirical calculations [2].

In the hydrogenation process of heavy hydrocarbon primary goal - this increase in yield of liquid products by transferring hydrogen compounds which are partially cast their hydrogen atoms to the reaction mixture [3]. Such compounds are called hydrogen donor. As a hydrogen donor solvents can be different fractions of coal tar, oil, heavy oil and its fractions. Thermodynamic calculations allow us to establish the optimal degree of saturation with hydrogen donor molecules [4].

The authors in [5] it is shown that the hydrogen content in the composition of the donor strongly influences the values of its thermodynamic functions and they concluded that the effectiveness of H-donor is not determined by the amount of hydrogen in its composition, and the values of thermodynamic functions.

For thermodynamic studies of coal processes, in particular, the hydrogenation of coal processing, primary coal tar and its fractions over a wide temperature range, it is necessary to have data on the value of the thermodynamic functions such as heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs free energy. At present, the corresponding experimental data on the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of primary coal tar and its fractions is missing, so in the literature, researchers pay more attention to the development of theoretical and practical methods for calculating them [6,7].

It should be noted that in the basis of the calculation of the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition is additive scheme for the study of the reactivity of model compounds. Additive method for calculating the thermodynamic functions of model compounds belonging to the fragmented structure of the organic mass of coal or primary coal tar and its fractions, which was developed by Professor A.M.Gyulmaliev [8]. The proposed method is based on the additive system where the calculation of the temperature dependence of the thermodynamic function in the temperature range from 298 to 1000 K of hydrocarbons arbitrary structure defines a set of parameters from the hybrid states of carbon atoms and hydrogen atoms bound to a chemical bond with them.

According to the additive scheme thermodynamic function is:

$$F_M = \sum_{\mu} f_{\mu} \quad (1)$$

f_{μ} where the value of the properties of F attributable to μ type of structure group

The list of atomic groups applied for the calculation of the thermodynamic functions of hydrocarbons and other organic molecules, is given in [9]. For each group of atoms values of $C_b(T)$, ΔH_{298} and ΔS_{298} , determined from the corresponding data for the known models. The calculation of the temperature dependence of C_b fragments was performed by a quadratic function:

$$C_b(C_i^j) = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

where a, b, c- coefficients.

Changes in enthalpy and entropy of the molecule as a function of temperature is calculated as follows:

$$\Delta H_M(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{b,M}(T) dT \quad (3)$$

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{298} + \Delta T_{298} + \int_{298}^T \Delta C_{b,M}(T) d(\ln T) \quad (4)$$

In view of (2) follows from (4) we have: In view of (2) follows from (4) we have:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \alpha(T - 298) + \frac{\beta}{2}[T^2 - 298^2] + \frac{\gamma}{3}[T^3 - 298^3] \quad (5)$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{298} + \alpha \ln \frac{T}{298} + \beta(T - 298) + \frac{\gamma}{2}[T^2 - 298^2] \quad (6)$$

$$\text{where } \alpha = \sum_{\mu} a_{\mu}; \quad \beta = \sum_{\mu} b_{\mu}; \quad \gamma = \sum_{\mu} c_{\mu}.$$

Gibbs free energy was calculated by the formula:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (7)$$

To calculate the thermodynamic functions of hydrocarbon fractions with initial coal tar were used quantitative elemental composition and fraction primary coal tar results quantify hydroxyl and carboxyl groups (COOH, OH) installed in a fraction of primary coal tar using acetate and neutralization with alkali method [10]. The values of the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the initial fraction of primary coal tar shown in Table 1.

Table 1 - The thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the original organic mass fraction of primary coal tar

T, K	$C_p, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta H, kJ / mole \cdot K$	$S, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta F'', J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$
298	386,390	-437,579	453,635	-421,181	453,635
300	388,709	-437,279	456,228	-421,074	453,644
400	496,698	-419,793	583,214	-418,202	470,276
500	589,116	-397,916	704,266	-420,127	505,075
600	665,962	-372,369	818,703	-426,674	547,905
700	727,237	-343,878	926,163	-437,619	594,350
800	772,940	-313,163	1026,429	-452,707	642,169
900	803,072	-280,950	1119,361	-471,667	690,096
1000	817,633	-247,961	1204,863	-494,218	737,360

$$C(b) = -3,55139E+01*(T-298) + 7,28480E-01*(T^2-298^2)/2 - 3,61606E-04*(T^3-298^3)/3$$

To calculate thermodynamic characteristics 270°C broad fraction derived from hydrogenation of fraction primary coal tar in the presence of boiling point 175°C nanocatalysts have been used quantitative elemental composition with boiling point 175°C primary coal tar fractions and the results of quantitative determination of the hydroxyl and carboxyl groups.

The values of thermodynamic functions (heat capacity of the process, enthalpy, entropy, Gibbs energy) of the hydrocarbon fraction of primary coal tar to 270°C obtained from hydrogenation primary coal tar fraction 175°C in the presence nanocatalysts β -FeOOH, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 in the temperature range from 298K to 1000K, are shown in Tables 2-4.

Table 2 - Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass primary coal tar fraction to 270°C when adding nanocatalysts β -FeOOH

T, K	$C_p, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta H, kJ / mole \cdot K$	$S, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta F'', J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$
298	351,083	-1049,861	761,207	-1125,120	761,207
300	352,735	-1049,633	763,561	-1125,628	761,215
400	429,355	-1037,344	875,812	-1152,792	776,045
500	494,186	-1023,612	978,803	-1183,092	806,439
600	547,227	-1008,780	1073,771	-1216,126	843,186
700	588,481	-993,195	1161,376	-1251,585	882,469
800	617,945	-977,200	1242,011	-1289,209	922,443
900	635,620	-961,140	1315,930	-1328,770	962,119
1000	641,507	-945,362	1383,308	-1370,063	1000,923

Table 3 - Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass primary coal tar fraction to 270°C when adding nanocatalysts Fe_2O_3

T, K	$C_p, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta H, kJ / mole \cdot K$	$S, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G, J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta F'', J / mole^{-1} \cdot K^{-1}$
298	348,229	-1142,471	797,127	-1228,434	797,127
300	349,868	-1142,248	799,462	-1229,014	797,135
400	425,754	-1130,283	910,790	-1259,721	811,844
500	489,750	-1116,951	1012,890	-1293,474	841,984
600	541,857	-1102,609	1106,968	-1329,873	878,415

700	582,074	-1087,611	1193,668	-1368,606	917,343
800	610,402	-1072,313	1273,375	-1409,413	956,937
900	626,840	-1057,069	1346,336	-1452,064	996,211
1000	631,389	-1042,234	1412,720	-1496,348	1034,597

Table 4 - Thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of the organic mass primary coal tar fraction to 270⁰C when adding nanocatalysts Fe₃O₄

<i>T, K</i>	<i>C_p, J / mole⁻¹ · K⁻¹</i>	<i>ΔH, kJ / mole · K</i>	<i>S, J / mole⁻¹ · K⁻¹</i>	<i>ΔG, J / mole⁻¹ · K⁻¹</i>	<i>ΔF⁰, J / mole⁻¹ · K⁻¹</i>
298	362,176	-784,806	648,989	-826,624	648,989
300	364,041	-784,555	651,418	-826,908	648,997
400	450,746	-770,624	768,326	-843,077	664,396
500	524,691	-754,289	877,087	-862,910	696,187
600	585,876	-735,991	978,352	-886,085	734,877
700	634,300	-716,174	1072,465	-912,327	776,465
800	669,963	-695,279	1159,634	-941,387	818,985
900	692,866	-673,749	1239,992	-973,034	861,361
1000	703,008	-652,024	1313,629	-1007,047	902,962

Analysis of the results of the calculation of the thermodynamic functions shown in Table 2-4 shows that when added to the process of hydrogenation fraction of primary coal tar with boiling point 175⁰C nanocatalysts β-FeOOH an increase in the magnitude of the heat capacity of 351 to 641,5 J/mole⁻¹ K⁻¹. If you are using nanocatalysts Fe₂O₃, the value of the specific heat rising from 348,2 to 631,3 J/mole⁻¹ K⁻¹, in the process with the participation of Fe₃O₄ situation is similar. The value of the heat capacity range from 362 to 703 J/mole⁻¹ K⁻¹, and the values of entropy and reduced chemical potential increase and negative values of Gibbs energy increases. In the temperature range from 298 to 1000 K, the heat capacity, entropy and Gibbs energy increases in magnitude, and the enthalpy of the selected temperature range is increased in a positive way. The increase in entropy and enthalpy increase in the negative to positive values in the studied temperature range allows us to draw a conclusion about the positive impact on the hydrocarbon composition nanocatalysts broad fraction 270⁰C toward increased yield of low molecular weight substances.

Thus, the calculated thermodynamic functions of model organic compounds belonging to the fraction of primary coal tar with boiling point 270⁰C obtained from hydrogenation fraction of primary coal tar with boiling point 175⁰C in the presence of nanocatalysts β-FeOOH, Fe₂O₃ and Fe₃O₄. According to the reported results of thermodynamic calculations, wide fraction obtained from the hydrogenation fraction of primary coal tar with boiling point 175⁰C is an effective donor and a hydrogen carrier, i.e., capable of inhibiting polymerization processes, stabilizing the radicals formed as a result of hydrogenation processes.

References:

1. Malyshev V.P., Karimov L.M., Zhumashev K.J. Development of equilibrium-kinetic model for heterogeneous reactions of second order // KIMS. **2011**. 1 (274). 61-70.
2. Malyshev V.P., Shkodin V.G. The equilibrium-kinetic analysis of chemical processes. Alma-Ata: Gylym, **1990**. 112.
3. Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical Foundations of Chemistry of coal. M.: Moscow State Mining University, **2003**. 550.
4. Maloletnev A.S., Krichko A.A., Garkusha A.A. Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal. M.: Nedra, **1992**. 128.
5. Sammint Khan, Abhijit Sarkar, Sarkar A., Roy S. Catalytic hydrogenation of coal to obtain chemical products // Chemistry solid fuel. **2011**. 3. 30-35.
6. Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I. et al. Determination of the thermodynamic functions of the hydrocarbon composition of coal tar // Proceedings of the II International Kazakh-Russian Conference on Chemistry and Chemical Technology, devoted to the 40th anniversary of the University named after academician EA Buketova.- Karaganda: Publishing House of the University, **2012**. 1. 332-335.
7. Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Feng-yung Ma. Isomerization phenols fraction of coal tar // Chemistry solid fuel. **2014**. 3. 65-70.
8. Gyulmaliev A.M. Thermodynamics of hydrogen transfer in polynuclear systems // Chemistry solid fuel. **1982**. 5. 47.

9. Zhubanov K.A. Deep processing of hydrocarbons prospect of development of petrochemical industry // Industry of Kazakhstan. **2001**. 4. 60 - 63.

10. Botova V.I., Iordanidi G.K., Sagindykov A.A. Paramagnetic properties of oil-saturated rock Karazhanbas field and change the thermalizes// Petrochemicals. **1989**.29(4). 458-464.

ПОЛИНОМДАР НЕГІЗІНДЕ МЕТЕОРОЛОГИЯЛЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕРДІ ЛОКАЛДЫ ҮЙЛЕСТІРУ

Хабдолда Б., магистрант; Кажыкенова С.Ш., ф-м.ғ.д., профессор
Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
Қарағанды қ., Қазақстан Республикасы

Геолого-физикалық элементтерді бірқалыпты торда интерполяциялау өте маңызды болып табылады, бірақ ол объективті талдаудың жалғыз ғана құрамдас бөлігі болмайды.

Объективті талдаудың басқа бір бөлігі геолого-геофизикалық элементтердің «үйлесуі» болып саналады. Яғни, бірқалыпты торда дәлдігі анықталған геолого-геофизикалық элементтер мәндерінің тек бастапқы берілгендерін ғана емес, сонымен қатар, егер мүмкіндік болса, элементтердің қасиеттері мен олардың арасындағы математикалық байланыстарды ескеру керек. Үйлесудің негізгі есебінің маңызы осында. Бірнеше өлшенген шамалардың үйлесуін математика тілінде былайша түсіндіруге болады.

Айталық, есепті шешу үшін n шамалары өлшенсін, олардың ақиқат мәндерін u_1, u_2, \dots, u_n арқылы, ал осы шамаларды өлшеудің нәтижелерін v_1, v_2, \dots, v_n арқылы белгілейік. Шарт бойынша өлшенген шамалар бір-бірімен келесі теңдіктермен өзара байланыста болсын

$$\varphi_i(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0, \quad (i = \overline{1, k}). \quad (1)$$

Өлшеулердің нәтижелерін алған соң, ең алдымен олар (1) шартты қаншалықты қанағаттандыратынын тексеру керек. Яғни, өлшеулердің нәтижелерін (1) теңдікке қойып теңдігін аламыз.

$$\varphi_i(v_1, v_2, \dots, v_n) = \xi_i, \quad (i = \overline{1, k}). \quad (2)$$

Өлшеулердің құрамында қателер бар болғандықтан, онда (2) - теңдіктің оң жақ бөлігінде нольден өзгеше шамалар шығады, яғни $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ - ауытқулары шығады.

Егер өлшеулердің құрамында өрескел қателер болса, (2) - теңдіктердің оң бөліктеріндегі ξ_i -дің мәні үлкен шамалар болуы мүмкін. Үйлесу есебінің негізі - барлық $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ параметрлерін мүмкіндігінше азайту.

Егер дұрыстаған өлшеулер нәтижелерін

$$Z_i = v_i + \varepsilon_i \quad (i = \overline{1, n}) \quad (3)$$

арқылы белгілесек, онда келесі теңдеуді аламыз:

$$\varphi_i(Z_1, \dots, Z_n) = 0 \quad i = \overline{1, k}.$$

Мұнда ε_i - ізделіп отырған түзетулер, ал Z_1, \dots, Z_n өлшенген шамалардың үйлесілген мәндер деп аталады.

Үйлесілген элементтердің дәлдігі бастапқы элементтердің үйлестіруге дейінгі мәндеріне қарағанда жоғары болады. Үйлестіру есептері бір-бірінен есептің қойылу әдісі мен оларды орындау әдістері арқылы ерекшеленеді. Егер тек қана қажетті шамаларды өлшесе (мысалы, үшбұрыштың ауданын табу үшін қабырғасы және екі бұрышы өлшенсе), онда өлшеулердің қателерін анықтау мүмкін емес. Сондықтан практикада, қажетті шамалардан басқа, қажетті математикалық қатынастарды байланыстыратын, артық шамалар өлшенеді (мысалы, үшбұрыштың үш бұрышы және қабырғалары өлшенеді). Артық өлшеулер анықталатын шамалардың дәлдігін арттыруға және өлшенген шамалар арасындағы математикалық байланыстар негізінде олардың дәлдігін әлдеқайда жақсы бағалауға мүмкіндік береді.