

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

5 (401)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2013 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2013 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2013**

1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академигері: **С.М. Әдекенов, У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**; химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**; техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**; техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан), академик
С.В. Волков (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :

академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов, В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев**;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**; доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**;
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**; доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**;
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f :

academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academician of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov, V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev**;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**; doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**;
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**; doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**;
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**; doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**;
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 3000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademianauk.kz/>

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и :

050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

УДК 66.081.3:541.183:542.943

А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА., Е.Т. ТАЛГАТОВ,
А.С. АУЕЗХАНОВА, С.В. ИМАНАЛИЕВА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТИН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

В работе представлены результаты сорбционной способности композитов на основе пектина, закрепленного на оксидных носителях (MgO, ZnO или Al₂O₃) и природном сорбенте (Тагансорбент) по отношению к ионам металлов (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺). При сорбции ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ на модифицированный носитель происходит формирование нанесенных катализаторов с содержанием металлов от 0,7 до 1% в зависимости от их свойств. Изучены структуры и состав синтезированных металл-пектиновых комплексов методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: пектин, сорбция, наноконпозиты, металл-пектиновые комплексы, двухвалентные металлы.

Тірек сөздер: пектин, сіңіру, наноконпозиттер, металл-пектинді кешендер, екі валентті металдар.

Key words: pectin, sorption, nanocomposites, metal-pectin complexes, divalent metals.

Природный полисахарид - пектин обладает растворимостью в водных средах и способностью к комплексообразованию с участием ионов некоторых металлов, что представляет большой научный и практический интерес [1,2].

Взаимодействие полимера с наночастицами металлов осуществляется двумя различными способами: путем физической или химической адсорбции. При этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их стабилизирующее действие с поверхностными атомами металлов в качестве доноров электронов. Ионы металлов связываются с функциональными группами через ядра мицелл полимера путем образования ковалентных и ионных связей. При этом в зависимости от природы полимерной матрицы с ионами металлов могут образовываться наноконпозиты различного химического состава [2-10]. Пектин проявляет высокую комплексообразующую способность благодаря наличию большого количества свободных карбоксильных групп, являясь потенциально эффективным компонентом для создания полимер-стабилизированных наночастиц металлов, закрепленных на неорганических сорбентах. Такие наноконпозиты успешно используются в качестве катализаторов различных процессов органического синтеза.

Целью настоящей работы является исследование сорбционной способности пектина (ПК), закрепленного на оксидных носителях и природном сорбенте (Тагансорбент - ТС), по отношению к ионам двухвалентных металлов, а также изучение структуры и состава синтезированных металл-полисахаридных комплексов методом электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Пектин был получен из жома сахарной свеклы по разработанной нами методике. Для адсорбции ионов Co²⁺, Cu²⁺ и Ni²⁺ использовались водные растворы следующих солей: Co(CH₃COO)₂·4H₂O, CuCl₂·2H₂O и NiCl₂·6H₂O.

Сорбцию осуществляли на модифицированные пектином неорганические сорбенты: Тагансорбент (ТС), MgO, ZnO, Al₂O₃.

Содержание меди, кобальта и никеля в маточных растворах, и после осаждения через 2 часа определяли на спектрофотометре "Jenway 6300" (England, 2012) по калибровочным кривым при длинах волн λ_{Cu} = 807, λ_{Co} = 512, λ_{Ni} = 392 нм соответственно.

Результаты и обсуждение

Процесс сорбции полимеров на неорганических сорбентах является первой стадией получения активных, селективных и стабильных катализаторов гидрирования и окисления [7, 8]. Специальными исследованиями было показано [9], что независимо от природы сорбента, на них осаждается не более 8% полимера от веса носителя. При закреплении ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} на модифицированный носитель происходит формирование нанесенных пектин-металлсодержащих композитов.

Сорбционные характеристики полимермодифицированных носителей приведены в таблице 1. Количество каждой вводимой соли рассчитывалось из задачи получения нанесенных полимерметаллических композитов, содержащих 1% (0,0101г) металла на 1,0 г носителя. Это обусловлено перспективностью использования таких композитов в качестве катализаторов.

Таблица 1 – Сорбция ионов металлов Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} на пектин-модифицированных носителях

Условия: $\gamma_{\text{Co}} = 512\text{нМ}$, $\gamma_{\text{Cu}} = 807\text{нМ}$, $\gamma_{\text{Ni}} = 392\text{нМ}$, $m_{\text{Me}} = 0,0101\text{г}$, $T = 25^\circ\text{C}$. $m_{\text{ПК/оксид}} = 1,0\text{ г}$

Me-Пектин	Носитель	$m_{\text{Me}} \cdot 10^{-3}$ в исходном растворе, г	$m_{\text{Me}} \cdot 10^{-3}$ в растворе после сорбции, г	Степень поглощения Me	
				г $\cdot 10^{-3}$	%
Co	MgO	10,1	0,3	9,7	96,0
	ZnO	10,1	0,5	9,5	94,0
	Al_2O_3	10,1	0,7	9,3	93,1
	ТС	10,1	0,7	9,3	92,0
Ni	MgO	10,1	0,4	9,6	95,0
	ZnO	10,1	0,6	9,4	93,0
	Al_2O_3	10,1	0,5	9,5	94,0
	ТС	10,1	0,5	9,5	94,0
Cu	ТС	10,1	3,0	7,0	69,3
	MgO	10,1	2,9	7,1	70,3
	ZnO	10,1	2,4	7,6	75,3
	Al_2O_3	10,1	2,9	7,1	70,3

Количество адсорбированного металла в процентах определяли по разнице значений концентраций металлов в исходном и конечном маточном растворе после сорбции в течение 24 часов.

Адсорбционное взаимодействие сорбента с ионами металлов носит характер хемосорбции с образованием комплексного соединения в виде пектата меди. Из полученных данных следует, что закрепление ионов металлов происходит на поверхности всех исследованных полимермодифицированных носителей. На сорбентах, протектированных пектином, закрепляется 92-96% кобальта, 70-75% меди и 93-95% никеля от исходного количества металла.

Таким образом, выявлено, что пектин-модифицированные сорбенты практически полностью поглощают ионы двухвалентных металлов, при этом сорбционная способность носителей зависит от свойств и природы металла.

Была определена структура и изучен состав синтезированных нанокompозитов, металл-полисахаридных комплексов (МПК), закрепленных на Тагансорбенте методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

В качестве примера была взята система Cu-ПК/ТС, так как она является перспективным биокатализатором для различных процессов каталитического синтеза (изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид, получения цис-олефиновых спиртов при гидрировании алкинолов, окисления n-углеводородов).

Выбор Тагансорбента в качестве основы для сложных органо-неорганических композитов был обусловлен тем, что этот природный монтмориллонит достаточно успешно используется в катализе для процессов нефтепереработки [11] и как основа для создания сложных биокompозитов с добавками пектина в медицинских целях.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на фотографиях медного катализатора, закрепленного на поверхности Тагансорбента, модифицированного пектином,

наблюдаются скопления плотных частиц металла, равномерно расположенных по всей площади полимерной пленки (рис.1, а). При увеличении одного из участков микрофотографии нанесенного биокомплекса меди обнаруживаются мелкодисперсные частицы металла размером 5-10нм, объединяющиеся в более крупные скопления полупрозрачных кристаллов (рис. 1, б).

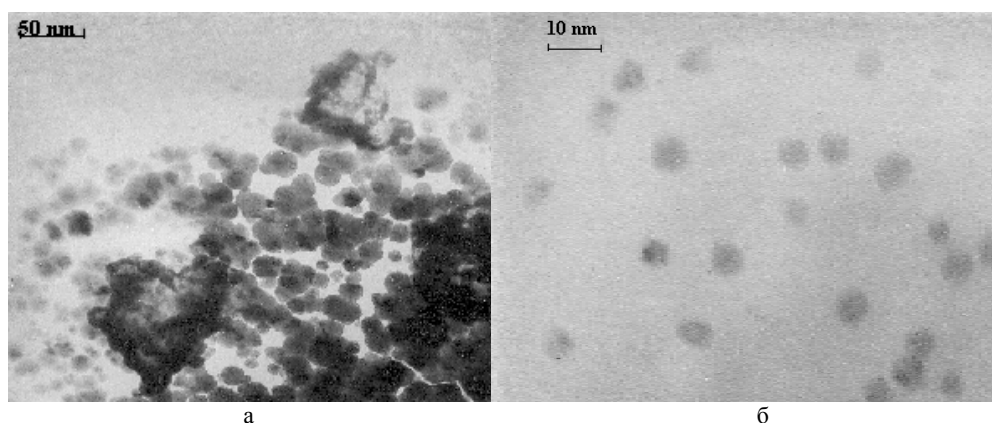


Рисунок 3 – Микрофотографии 0,7% Cu-ПК/ТС

Применение инфракрасной спектроскопии дает возможность непосредственно на поверхности катализатора детально исследовать структуру хемосорбированных соединений [12].

В таблице 2 представлены характеристические полосы поглощения функциональных групп исследованных образцов, обнаруженных в ИК-спектрах.

Таблица 2 – Характеристические частоты исследованных образцов (ν , cm^{-1})

Образцы	νOH	$\nu\text{O-CH}_3$	$\nu\text{C-H}$	νCOO^-	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C-O-C}$	$\nu\text{C-C}$ C-O	ν [Al-O]
ПК	3700-3000	2960-2940	2460		1745 1750	1272-1223	1200- 1000	
Cu-ПК	3431			1620 1650	1745 1750	1262-1233	1100- 1000	
0,7%Cu- ПК/ТС	3455	2952	2445 2440	1640	1745	1268- 1235	1150- 1034	793

В спектре исходного пектина в области $3700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ присутствует широкая полоса, характерная для валентных колебаний оксигрупп. Полосы в области $2960\text{-}2940\text{cm}^{-1}$ отвечают за валентные колебания метоксильной составляющей сложноэфирных групп. При 2460cm^{-1} наблюдаются симметричные и ассиметричные колебания C-H групп.

Карбоксильные группы пектина представлены в спектре полосой при 1750cm^{-1} . Интенсивные полосы в области $1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ представляют собой валентные колебания C-C и C-O пиранозных циклов. Поглощение при 790cm^{-1} соответствует деформационным внеплоскостным колебаниям гидроксила карбоксильных групп.

Сравнение ИК-спектров пектина и полимермедного комплекса показало, что широкая полоса в области $3700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ становится более интенсивной в ИК-спектре металл-пектинового соединения с максимумом при 3431cm^{-1} , что, возможно, связано с деацетилированием гидроксильных групп в положении C₂-,C₃- молекулы полисахарида.

У пектата меди полоса в области 1745cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\nu(\text{C=O})$ свободных карбоксильных групп, слабая, но в области 1620cm^{-1} проявляется более сильная полоса, связанная с колебаниями ионизированных карбоксильных $\nu_s(\text{COO}^-)$ – групп, характерных для солей пектиновых веществ. Это свидетельствует о взаимодействии пектина с ионами меди по карбоксильным и гидроксильным группам биополимера.

Таким образом, при сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} на модифицированные пектином носители происходит формирование композитов металл-пектин-сорбент с содержанием металла от 0,7 до

1%, который представлен в виде наночастиц с размерами 5-10 нм. Данные системы могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах низкотемпературного окисления и гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Цепяева О.В., Выштакалюк А.Б., Минзанова С.Т., Морозов В.И., Карлин В.В., Юнусов Э.Р., Миндубаев А.З. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов //Химия и компьютерное моделирование. Бултеровские сообщения. 2003. №3. С. 45-50.
- 2 Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. Комплексы полисахаридов с катионами металлов: применение и строение (обзор) //Химико-фармацевтический ж. 2009. Т.43. №6. С.35-39.
- 3 Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
- 4 Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
- 5 Помогайло А.Д. Металлополимерные наноконпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2002.Т.40. № 5. С.64-73.
- 6 Cataldo S., Gianguzza A, Pettignano A, Piazztse D., Sammartano S. Complex formation of copper (II) and cadmium (II) with pectin and polygalacturonic acid in aqueous solution/ an ISE-H⁺ and ISE-Me⁺² electrochemical study // Int.J.Electrochem.Sci. 2012. V.7. P.6722-6737.
- 7 Иннов. патент 23413 РК. Способ плучения катализатора гидрирования ацетиленовых спиртов /Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т.,Селенова Б.С., Ауезханова А.С.; опубл.15.12.10, Бюл.№12. 3с.
- 8 Иннов. патент 24682 РК. Медные катализаторы с активной фазой в виде наночастиц для оксигенирования C₆- C₈ алканов /Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С.; опубл.17.10.11, Бюл.№ 10. 3с.
- 9 Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А., Акимбекова К.Ж., Ауезханова А.С. Формирование медь-полимерных нанесенных катализаторов разложения пероксида водорода// Известия НАН РК.Сер.хим. 2009. № 6. С.15-19.
- 10 Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Сейткалиева К.С., Касымханов Б.Н. Стабилизированные полисахаридами наноразмерные палладиевые катализатры гидрирования //Известия НАН РК. Сер. хим. 2012. № 5. С.49-53.
- 11 Сапаргалиев Е.М. Формирование, закономерности размещения и разработка новых технологий использования бентонитовых глин Восточного Казахстана: автореф. ...докт. геолого-минеролог. наук.: Усть-Каменогорск, 2010.
- 12 Казыцына Л.А., Куплетская И.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М., 1968. 292 с.

REFERENCES

- 1 Mironov V.F., Karaseva A.N., Cepaeva O.V., Vyshtakaljuk A.B., Minzanova S.T., Morozov V.I., Karlin V.V., Junusov Je.R., Mindubaev A.Z. *Himija i komp'juternoje modelirovanie. Butlerovskie soobshhenija*, **2003**, 3, 45-50 (in Russ.).
- 2 Sibikina O.V., Iozep A.A., Moskvina A.V. *Himiko-farmaceuticheskij zh.*, **2009**, 43, 6, 35-39 (in Russ.).
- 3 Lipatov Y.S., Sergeeva L.M. *Naukova Dumka*. **1972**, 195 (in Russ.).
- 4 Lipatov Y.S. *Naukova dumka*, **1980**, 260 (in Russ.).
- 5 Pomogailo A.D. *Ros.him.zh.* **2002**, 40, 5, 64-73 (in Russ.).
- 6 Cataldo S., Gianguzza A, Pettignano A, Piazztse D., Sammartano S. *Int. J. Electrochem.Sci*, **2012**, 7, 6722-6737.
- 7 *Innov. patent* 23413 RK. Zharmagambetova A.K., Zamanbekova A.T., Selenova B.S., Auezhanova A.S.; opubl.15.12.10, 12, 3 (in Russ.).
- 8 *Innov. patent* 24682 RK. Zharmagambetova A.K., Auezhanova A.S.; opubl.17.10.11, 10. 3 (in Russ.).
- 9 Zharmagambetova A.K., Altynbekova K.A., Akimbekova K.Zh., Auezhanova A.S. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2009**, 6, 15-19.
- 10 Zharmagambetova A.K., Auezhanova A.S., Sejtkaalieva K.S., Kasymhanov B.N. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2012**, 5, 49-53 (in Russ.).
- 11 Sapargaliyev E.M. *Ust-Kamenogorsk*, **2010** (in Russ.).
- 12 Kazitsyna L.A., Kupletskaya I.B.. *Moskva*, **1968**, 292 (in Russ.).

A.K. Zharmagambetova, E.T. Talgatov, A.S. Auyezkhanova, S.V. Imanalieva
(JSC «D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry», Almaty)

SORPTION ACTIVITY OF PECTIN-MODIFIED NANOCOMPOSITES WITH DIVALENT METAL IONS

Summary

The results of divalent metal ions (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) sorption on pectin-modified inorganic oxides (MgO, ZnO or Al₂O₃) and natural sorbent (Tagansorbent) have been presented.

The sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} on the modified sorbents leads to formation of supported catalysts with 0.7 - 1% of metal content depending on metal properties. The structure and composition of synthesized metal-pectin complexes have been studied by electron microscopy and infrared spectroscopy.

Key words: pectin, sorption, nanocomposites, metal-pectin complexes, divalent metals.

Ә.Қ. Жармағамбетова, Е.Т. Талғатов, Ә.С. Әуезханова, С.В. Иманалиева

(«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

ЕКІ ВАЛЕНТТІ МЕТАЛДАР ИОНДАРЫМЕН ПЕКТИНМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН НАНОКОМПОЗИТТЕРДІҢ СІҢІРУ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Резюме

Жұмыста металл иондарына (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) қатысты пектин негізінде тасымалдағыштарға (MgO , ZnO немесе Al_2O_3) және табиғи сорбентке (Тагансорбент) бекітілген композиттердің сіңіру қабілетінің нәтижелері көрсетілген. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} иондарын түрлендірілген тасымалдағышқа сіңргенде құрамында металдың қасиеттері және табиғатына тәуелді 0,7-ден 1 % дейін металдар бар бекітілген катализаторлардың қалыптасуы жүреді. Алынған метал-пектинді кешендердің құрылымы мен құрамы электрондық микроскопия және ИҚ-спектроскопия әдістерімен зерттелді.

Тірек сөздер: пектин, сіңіру, наноккомпозиттер, металл-пектинді кешендер, екі валентті металдар.

Поступила 8.08.2013г.

УДК 541.13

Б.Ю. НОГЕРБЕКОВ, А.Б.БАЕШОВ, Д. А. АБИЖАНОВА,
Е. А. ТАШЕНОВ, У.А. АБДУВАЛИЕВА, А.А. КУЧМА

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского», г. Алматы)

ОСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) В ПОРОШКООБРАЗНОЙ ФОРМЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Аннотация

Изучено осаждение селена (IV) в порошкообразной форме при изменении плотности импульсного тока титановом катоде. Показано, что с увеличением плотности импульсного тока $> 100 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ порошки селена осаждаются в кристаллической и аморфной формах.

Ключевые слова: селен (IV), катодно-импульсный ток, поляризация.

Тірек сөздер: селен (IV), катодты-импульсті ток, поляризация.

Keywords: selenium (IV), cathodic and pulse current, polarization.

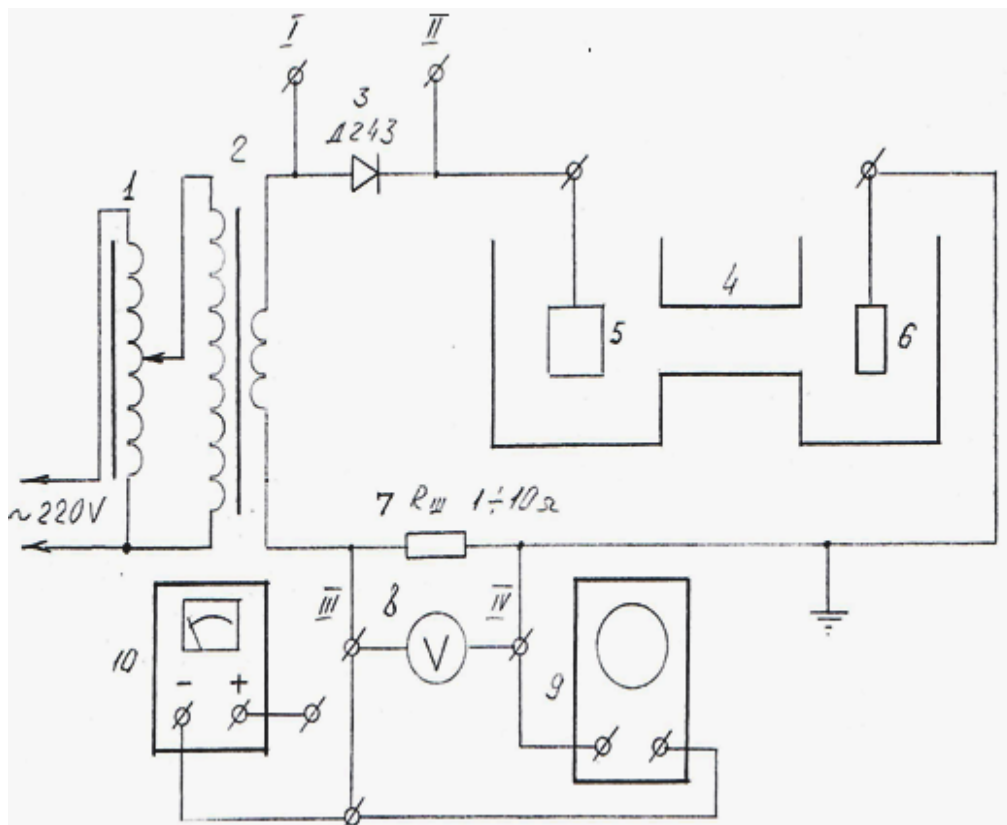
В электрохимической системе $\text{Ti(катод)} - \text{Se(IV)} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{Pt}$ под действием катодного импульсного тока были получены порошки селена [1]. Средний размер частиц порошков в зависимости от плотности тока изменялся в пределах от 7 до 16 мкм. Выход по току составлял 68% при $I = 1500 \text{ Ам}^{-2}$ и температура 20°C . В состав электролита входили одномолярные растворы селенистой и серной кислот. Порошки от электролита отделялись центрифугированием, промывались водой и высушивались.

С целью изучения осаждения селена в порошкообразной форме на титановом электроде под действием импульсного тока была разработана конструкция установки, схема которой приведена на рисунке 1.

Данная блок-схема позволяет с помощью осциллографа (9) визуально контролировать форму как импульса напряжения, так и форму импульса тока при каждом конкретном значении.

Использование электролизера, в котором соединение катодного и анодного пространства осуществлялось посредством патрубка ограниченного сечения позволяло отслеживать катодное осаждение селена в порошкообразной форме на титановом электроде без конвенционного перемещения электролита. Площадь титанового электрода составляла $0,74 \text{ см}^2$.

Использование электролизера данной конструкции позволило отметить следующее: на катоде осаждаются порошки селена, как в кристаллической, так и аморфной форме.



1- автотрансформатор, 2- изолирующий трансформатор, 3-выпрямляющий диод, 4- электролизер, 5 – титановый электрод, 6-платиновый электрод, 7- шунт с полиномом, 8– вольтметр переменного (постоянного) тока, 9-осциллограф, 10-источник постоянного тока

Рисунок 1 - Схема установки для проведения исследований с использованием импульсного тока в процессе катодного восстановления селена (IV) в виде порошка

В таблице 1 приведены данные по характеристике порошков селена, полученных при различных плотностях тока при $t = 20^\circ\text{C}$.

Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на титановом электроде $d = 2.9 \text{ мм}$ в электролите, содержащем 1 M NaHSeO_3 и $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с использованием потенциостата марки Interface 1000 (Gamry-Instruments) по методике, изложенной в работе [2]. В качестве электрода сравнения был использован хлорсеребряный электрод.

Как показал рентгеноструктурный анализ, порошки селена состоят из кристаллической формы селена, имеющие черный цвет. С повышением плотности тока более 100 Ам^2 средний диаметр частиц порошка снижается от 16 до 7 мкм и в них наблюдаются частицы красного цвета, соответствующие аморфной форме. При этом в катодном пространстве электролита появляется жёлтая окраска.

На снятых поляризационных кривых (рисунок 2) образуются 2 максимума: в области потенциалов $-375 \text{ ? } -875 \text{ мВ}$ и в области потенциалов $-1650 \text{ ? } -2000 \text{ мВ}$, что хорошо согласуется с ходом поляризационных кривых представленных в работах [3-5]. Согласно этим работам и полученным результатам процесс восстановления селена в области 1-го максимума протекает по уравнению:



При более отрицательных катодных потенциалах выделяющийся селен взаимодействует с атомарным водородом с образованием газообразного селеноводорода [4]:

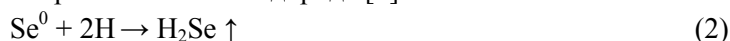
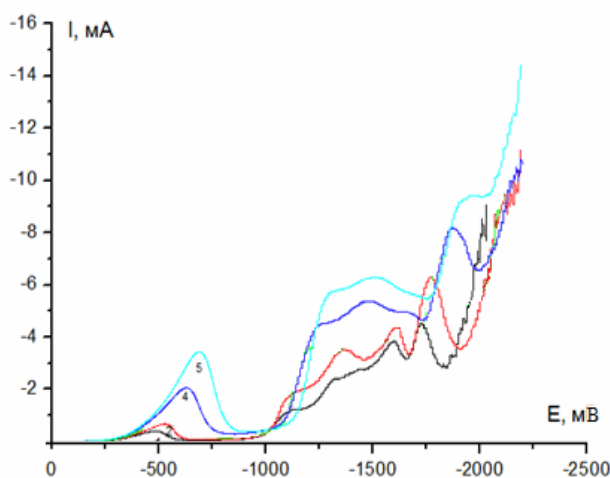


Таблица 1 – Изменение среднего размера частиц и цвета порошков селена, полученные при изменении катодной плотности тока в электролите содержащем 1M H₂SeO₃ и 1M H₂SO₄

№	Плотность тока, Ам ⁻²	Средний размер частиц, мкм	Цвет порошков	Рентгенофазовый анализ	Выход по току, %	Изменение цвета электролита
1	100	16	Черный	рефлексы 3.01 Å, 3.78 Å, 2.06 Å ⁰ Se (ASTM, 6-362) относится к фазе кристаллического селена	-	бесцветный
2	250	14	Черный с примесью частиц красного цвета	-	16	бесцветный
3	500	9		Рефлексы кристаллического Se	26	Появление желтой окраски в катодном объеме
4	1000	-		-	44	Интенсивность желтой окраски возрастает
5	1500	7		-	68	
6	2500	7		-	46	

Проведенные измерения перенапряжения выделения водорода в данном электролите на титановом катоде составляло – 250мВ. При потенциалах первого максимума, наряду с осаждением селена (IV) на электроде восстанавливается водород, который влияет на кинетику электрохимического выделения селена и его кристаллическую структуру.

Присутствие на титановом электроде адсорбированного или аклюдирированного водорода можно считать основным фактором, определяющим выделение селена в аморфной форме, что подтверждается образованием на электроде красного осадка порошка селена, и появление желто-красного цвета электролита в катодном объеме электролизёра и волнообразный ход поляризационных кривых после достижения первого максимума.



Электролит: 1M Na₂HSeO₃ и 1M H₂SO₄, t=25⁰C
V, мВ/с 1-15; 2-30; 4-100; 5-150

Рисунок 2 – Катодные потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода в сернокислом растворе селена (IV)

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением плотности катодного импульсного тока порошки селена осаждаются в кристаллической и аморфной формах. Образование аморфного порошкообразного селена протекает совместно с выделением водорода.

2. В электролите, содержащем 1М NaHSeO₃ и 1М H₂SO₄, восстановление селена (IV) порошкообразной форме протекает стадийно.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ә.Б. Баешов, Д. Ә. Әбіжанова, Н. С. Иванов, Б.Ю. Нөгербеков, З. Қ. Асабаева. Қышқыл ортада импульсті токпен поляризацияланған электродында селенит иондарының тотықсыздануы. Изв. НАН РК, серия химических технология 212, №4, с. 13-17.

2 Практикум по прикладной электрохимии. Ленинград «Химия», под ред. В.Н. Кудрявцева, В.Н. Варыпаева, 1990, с. 266

3 Сперанская С.Ф. О природе поляграфических волн четырехвалентного селена и теллура. Ж. анал. химии. 1962. т. 17, в. 3. с. 347-357.

4 Сперанская С.Ф. Поляграфическое восстановление селенитов и тел-луридов на качельных амальгамных электродах. Электрохимия. 1967, т.3, в 2, с. 1405-1507.

5 А. Баешов, М.Ж. Журинов, С.И. Жданов Электрохимия селена, теллура и полония. Алма - Ата, "Наука" КазССР, 1989 г. стр. 36.

REFERENCES

1 Ә. В. Bayeshov, Ә. Әбіжанова, N. S. Ivanov, B.Yu.Nögerbekov, H. Қ. Asabayeva. Қышқыл ортада импульсті токпен поляризацияланған электродында selenit иондарының тотықсыздануы. Изв. НАН РК, series chemical technology 212, No. 4, page 13-17.

2 Workshop on applied electrochemistry. Leningrad "Chemistry", under the editorship of V. N. Kudryavtsev, V. N. Varypayev, 1990, page 266

3 Speransky Page F. About the nature of polyagraficheskyy waves of tetravalent selenium and tellurium. . анал. chemistry. 1962 t. 17, century 3. page 347-357.

4 Speransky Page F. Polyagraficheskyy restoration of selenit and bodies-luritov on kachelny amalgamny electrodes. Electrochemistry. 1967, т.3, in 2, page 1405-1507.

5 A.Bayeshov, M.Zh.Zhurinov, S.I.Zhdanov Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. Alma - Ata, "Science" of KAZSS P, 1989 of p. 36.

Б.Ю. Нөгербеков, Ә.Б. Баешов, Д. А. Әбіжанова, Е. А. Ташенов, У.А. Абдувалиева, А.А. Кучма
(«Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

СЕЛЕН (IV)-ТІ КАТОДТЫ-ИМПУЛЬСТІ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАЙ ОТЫРЫП КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЭЛЕКТРОЛИТТЕ ҰНТАҚ ТҮРІНДЕ ТҰНБАҒА ТҮСІРУ

Резюме

Титан электродында селен (IV)-тің ұнтақ түрінде тұнбаға түсуі импульсті токтың әртүрлі тығыздықтарында зерттелді. Импульсті токтың 100 А·м⁻²-ден жоғары тығыздықтарында селен ұнтақтарының кристалды және аморфты түрде тұнбаға түсетіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: селен (IV), катодты-импульсті ток, поляризация.

B.Yu. Nogerbekov, A.B. Baeshov, D.A. Abizhanova, E.A. Tashenov, U.A. Abduvalieva, A.A. Kuchma
(JSC Institute of the Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty)

SELENIUM (IV) SEDIMENTATION IN THE POWDERY FORM AT POLARIZATION BY CATHODIC PULSE CURRENT IN SULPHATE ELECTROLYTE

Summary

It is studied selenium (IV) sedimentation in a powdery form at change of density of pulse current the titanic cathode. It is shown that with increase in density of pulse current > 100 A·m⁻² powders of selenium are besieged in crystal and amorphous forms.

Keywords: selenium (IV), cathodic and pulse current, polarization.

Поступила 13.09.2013 г.

УДК: 66.087.4 ГРНТИ 87.35.

Т.А. ХАРЛАМОВА¹, А.В. КОЛЕСНИКОВ¹, М.Т. САРБАЕВА², М.Ж. ЖУРИНОВ²

(«Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева¹», Россия. г. Москва;
Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского², Казахстан г. Алматы)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ; ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ВОДЫ

Аннотация

Настоящий обзор посвящен электродеструкции органических соединений в промышленных сточных водах. Рассмотрено современное состояние данного метода на основе анализа литературы за период с 2005 по 2013 годы. Обсуждаются новые данные научных исследований, направленные на повышение эффективности процесса. Показана возможность использования диафрагменного электролиза для обеззараживания и улучшения качества вод.

Ключевые слова: сточные воды, электролиз, деструкция.

Тірек сөздер: ағынды сулар, электролиз, қалыпты құрылымның бұзылуы.

Key words: waste water, electrodestruction, ecology, liquid technogenic waste, environmental protection.

Уже в начале прошлого столетия было установлено, что анодное окисление органических веществ протекает не селективно и приводит к продуктам более простого строения, чем исходное вещество, поэтому как только возникла проблема очистки сточных вод от токсичных и трудноокисляемых примесей, которые не разрушаются простыми биохимическими методами, начались исследования по использованию электролиза для удаления их из сточных вод [1]. Однако первые же эксперименты по электрохимической очистке выявили ряд существенных недостатков, присущих этому методу, среди которых следует отметить: большой расход электроэнергии, необходимость использования стоков, имеющих высокую электропроводимость, т.е. содержащих электролиты, невозможность глубокой очистки, так как при малых концентрациях разрушаемого вещества существенно снижается выход по току, а следовательно, возрастает расход электроэнергии. Несмотря на отмеченные недостатки, исследования по повышению эффективности электрохимического метода продолжались, о чем свидетельствуют обзорные статьи [2-5], опубликованные за период с 1970 по 2000г. За этот период достигнут существенный прогресс в технологии электрохимической очистки, а именно показана целесообразность использования бездиафрагменных электролизеров, снабженных биполярными электродами, прямой электролиз дополнен использованием медиаторов. В 90-е годы начались исследования по полезному использованию как анодного, так и катодного процессов, а с 2000г появились работы по использованию электролиза под давлением. Кроме того, началось применение электролиза для обеззараживания и улучшения природных вод. Результаты развития этих новых направлений составляют цель настоящего обзора.

Экспериментальная часть

Электролиз в бездиафрагменных электролизерах

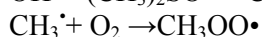
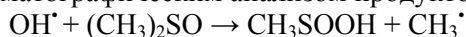
В настоящее время доказана возможность существенной интенсификации окислительных процессов, протекающих под действием активных частиц, возникающих при катодном восстановлении кислорода (*непрямое окисление*). Развиваются эффективные деструктивные технологий, позволяющие снизить расход электроэнергии за счет использования не только анодного, но и катодного процесса. Их сущность заключается в электрохимическом генерировании на катоде промежуточных продуктов восстановления кислорода и последующего окисления ими органических соединений.

Промежуточные продукты восстановления кислорода и их идентификация

Из работ по восстановлению кислорода известно, что промежуточными продуктами являются супероксидный ион O_2^- , пероксид водорода, а также радикалы, обладающие различной реакционной активностью (наиболее реакционными являются гидроксильные радикалы OH^\bullet), которые могут выступать в качестве окислителей органических веществ. Высокая реакционная способность гидроксильных радикалов ($E^0 = 2,8$ В отн. нас. кал. э.) согласуется с малыми величинами энергий активации их реакций [6].

Экспериментально доказано [7], что анодные материалы различаются по своей способности адсорбировать OH^\bullet - радикалы и может происходить как их физическая адсорбция, так и хемосорбция. Окисление органических соединений на центрах, на которых осуществляется физическая адсорбция OH^\bullet - радикалов, происходит преимущественно с полной их минерализацией до диоксида углерода и воды, а хемосорбированный “активный кислород” участвует в образовании частично окисленных продуктов.

Следует отметить, что прямая аналитическая идентификация свободных радикалов, анион- и катион- радикалов отсутствует из-за чрезвычайно малого времени их жизни, менее 10^{-4} с, поэтому используются косвенные методы, в частности, группа методов лазерной фотоэмиссии, позволяющая определять их окислительно-восстановительные и кинетические характеристики при времени жизни радикалов $10 - 10^{-7}$ с [8]. Концентрация OH^\bullet -радикалов может быть определена путем их захвата молекулой диметилсульфоксида (ДМСО) благодаря высокой скорости между OH^\bullet и ДМСО ($k = 4,5 - 7,1 \cdot 10^9$ М. с⁻¹ в потенциостатических условиях с последующим хроматографическим анализом продуктов согласно следующей схеме [9]:



При захвате OH^\bullet радикала молекулой 5,5 –диметилпирролин-N-оксида (ДМПО) образуется радикал ДМПО, который более стабилен, чем OH^\bullet радикал (рис.1) и может быть зафиксирован методом магнитного резонанса при напряженности магнитного поля до 352 мТ [10].

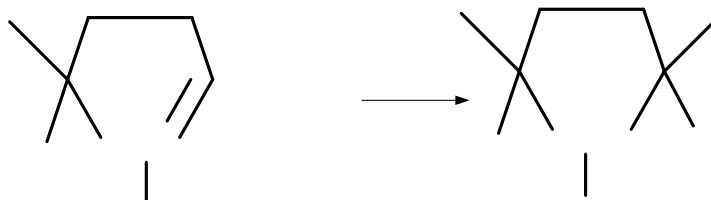


Рис.1. Схема захвата OH^\bullet радикала ДМПО

Использование реагента Фентона

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов деструкции органических соединений (алифатических, ароматических и гетероциклических, красителей, пестицидов) в сточных водах является окислительный метод, основанный на каталитическом распаде пероксида водорода в водной среде под действием ионов Fe^{+2} (система Фентона) [11]. Каталитическую систему $H_2O_2 - Fe^{+2}(Fe^{+3})$ возможно получить электрохимически [12]: при окислении железного анода образуются катионы Fe^{+2} : $Fe - 2e \rightarrow Fe^{+2}$, а на катоде образуется пероксид водорода путем восстановления кислорода: $O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$. В объеме электролита катионы Fe^{+2} взаимодействуют с электрогенерируемым H_2O_2 с образованием реакционно-способных гидроксильных радикалов OH^\bullet ($E_0 = +2,38$ В) согласно реакции Фентона: $Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH^\bullet + OH^-$. Ионы Fe^{+3} восстанавливаются H_2O_2 до Fe^{+2} с образованием супероксидного ион-радикала: $Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + HO_2^\bullet$, а также подвергаются прямому восстановлению на катоде.

Избыток ионов Fe^{+3} выпадает в осадок в виде гидроксида железа при $pH > 2$. Таким образом, удаление органических соединений осуществляется как за счет их деструкции окислителями-радикалами (OH^\bullet , HO_2^\bullet), так и за счет коагуляции $Fe(OH)_3$.

Большинство органических соединений, присутствующих в сточных водах, окисляются реагентом Фентона при мольном стехиометрическом соотношении $[H_2O_2]/[RH]$ (концентрация субстрата), равном 2-10, однако увеличение дозы H_2O_2 способствует более полной их минерализации [11]. В связи с этим необходимо либо вводить в воду недостающее количество H_2O_2 либо вести процесс с катодными материалами, обеспечивающими высокие его выходы по току. С выходом по току $\approx 40-70\%$ H_2O_2 может быть получен путем восстановления O_2 на графитовой сетке в кислой среде, содержащей хлорид- или сульфат-ионы [13]. Наибольший выход по току H_2O_2 (до 90%) получен на сажевых электродах [14].

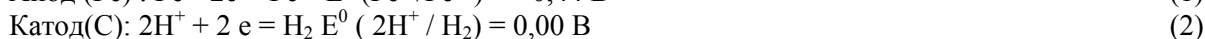
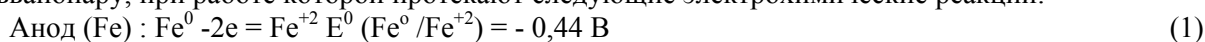
Соотношение $[H_2O_2]/[Fe^{+n}]$ для легкоокисляемых веществ может находиться в диапазоне 30:1 – 3:1, в то время как для трудноокисляемых – 3:1 и менее [11].

Использование системы Фентона позволяет очищать стоки с высокими значениями ХПК. Имеется сообщение [15], что при электролизе сточных вод производства искусственных волокон с исходным ХПК 2400 мг/л с использованием реагента Фентона за 50 мин ХПК снизилось на 88% при плотности тока 0,9 А/см². Затраты электроэнергии составили 1,7 кВт.ч/кг ХПК.

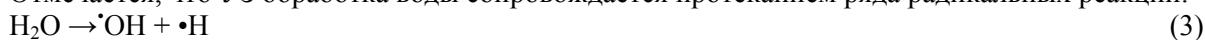
Сравнительный анализ деструктивного окисления фенола (на пластинчатых анодах, с помощью реагента Фентона, в насыпном электролизере (активированный уголь) и в насыпном электролизере с использованием реагента Фентона) показал, что максимальная эффективность окислительного процесса наблюдается при совмещении электролиза в насыпном электролизере с электро-Фентон процессом, на втором и третьем местах - электролиз с насыпными (3D) электродами и электро-Фентон процессе и наименьшая эффективность при анодном окислении [16].

Из более ранних работ известно, что совмещение воздействия реагента Фентона с другими физико-химическими воздействиями (УФ, УЗ и др.) и приемами позволяет повысить степень деструкции органических соединений [17].

Эффективность обесцвечивания и деструкции азокрасителя (кислотного красного) реагентом Фентона с одновременной низкочастотной ультразвуковой (УЗ) обработкой раствора органического красителя исследовано в работе [18]. В очищаемую воду (рН <7) помещают гранулированный чугун (0,2 – 0,9 мм), составные элементы которого (Fe и C) в растворе образуют гальванопару, при работе которой протекают следующие электрохимические реакции:



Отмечается, что УЗ обработка воды сопровождается протеканием ряда радикальных реакций:



Реакции (1) и (6) есть не что иное, как реактив Фентона, участие которого в процессе резко повышает эффективность деструкции азокрасителя (кислотного красного 14): степень деструкции красителя после 10 минут обработки в системе “чугун – УЗ” достигает 90,5%, в то время как при обработке раствора красителя раздельно чугуном и УЗ всего 49,9 и 4,7%, соответственно, причем с ростом времени обработки эффективность процесса в системе “чугун – УЗ” существенно преобладает над монопроцессами (рис. 2).

Электролиз под давлением

В последние годы удалось интенсифицировать очистку сточной воды, содержащей органические соединения в электролизере без диафрагмы под давлением [19]. При использовании повышенного давления деструктивное окисление вещества происходит не только на аноде, но и на катоде продуктами восстановления кислорода, причем процесс восстановления кислорода существенно ускоряется [20].

Исследована кинетика окисления ряда органических веществ ароматического ряда (фенол, анилин, азокрасители) под давлением кислорода [19,21,22]. Повышение давления на порядок увеличивает скорость анодного процесса в 2 – 6 раз, катодного – в 5 – 8 раз (в зависимости от материала анода, давления и состава фонового раствора), а затраты электроэнергии на деструкцию органических веществ ароматического ряда электролизом под давлением кислорода снижаются в

среднем на 0,05 – 0,10 кВт.ч на 1 г вещества, за счет полезного использования обоих электродных пространств. Повышение давления, создаваемого электрохимическим активным газом, повышает эффективность деструкции органических веществ, что видно на примере фенола (рис.3).

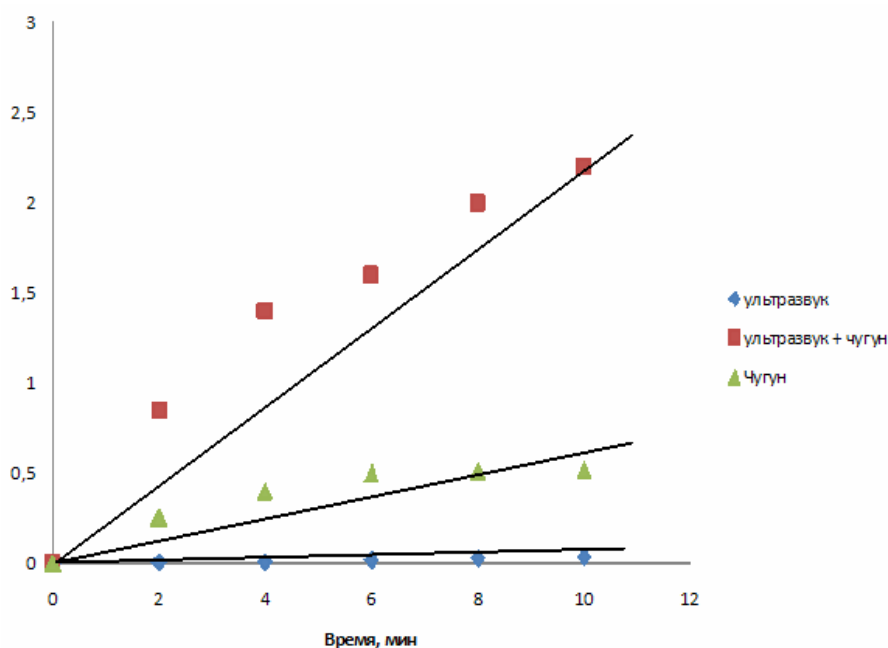


Рис.2.Эффективность деструкции азокрасителя :
а-УЗ воздействие, б- чугун, в – УЗ-чугун (рН 6,3; [Fe]₀ -3 г/л, [С_{кр.}]₀ – 50 мг/л, t =25±1⁰С)

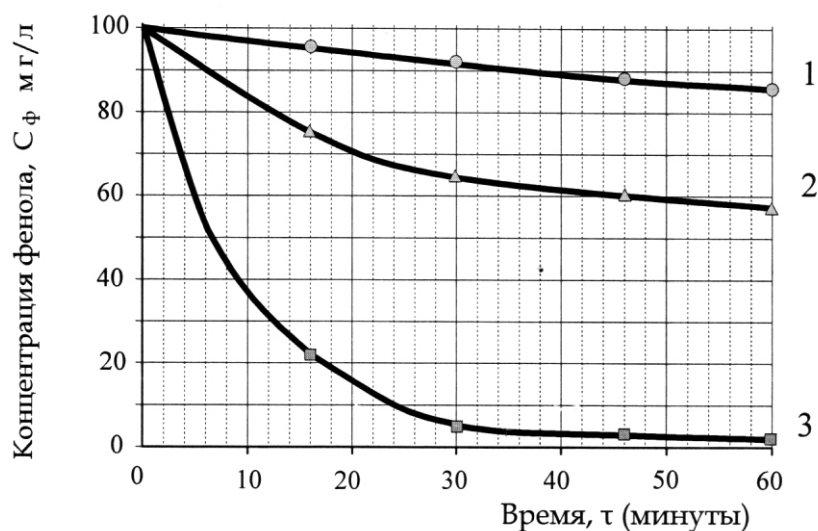


Рис. 3. Зависимость концентрации фенола от времени при:
химическом окислении (1); электрохимическом окислении при атмосферном давлении (2);
электрохимическом окислении под давлением (3)

Электролиз под давлением технически решен, промышленные электролизеры под давлением до 30-ти атм успешно эксплуатируются в течение многих лет для электролиза воды. Такие электролизеры с небольшими конструктивными изменениями могут быть использованы для проведения деструктивных окислительных процессов.

Применение диэлектрического барьерного разряда

Высокоэффективным методом деструкции органических соединений является метод, который использует разряды атмосферного давления [23]. Предложена кинетическая модель процесса

разложения фенола действием диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в кислороде. Разложение фенола протекает с участием радикалов OH^\bullet и озона, причем при коротком времени контакта раствора с зоной разряда преобладают первые процессы, при более длительных – последующие.

Применение новых электродных материалов

Эффективность деструктивного окисления в первую очередь зависит от материала электрода, поэтому в следующей части рассматриваются процессы окисления органических веществ на предложенных в последнее время новых электродных материалах.

а) пористые гидрофобизированные электроды (ГФЭ)

Непрямое электрохимическое окисление достаточно эффективно при использовании пористых ГФЭ. В этом случае такие проблемы как коррозионная стойкость электродных материалов, термодинамическая устойчивость водных растворов электролитов и осмоления поверхности электродов не возникают, так как процессы генерации окислителей протекают при сравнительно невысоких электродных потенциалах, а химические реакции протекают в гомогенной среде. Применение пористых гидрофобизированных электродов позволяет решить многие вопросы, стоящие перед разработкой экологических проблем. Сообщается об исследовании непрямого окисления на сажевом ГФЭ формальдегида, муравьиной кислоты, малеиновой кислоты, фенола. Во всех случаях отмечается высокая конверсия органического веществ вплоть до CO_2 и H_2O [24].

б) электроды из допированного бором алмаза (ДБА)

Активно продолжаются работы в направлении окисления органических примесей сточных вод на новом электродном материале – допированного бором алмазе (ДБА), обладающего способностью селективно генерировать OH^\bullet -радикалы. Опираясь на предыдущие исследования, авторами [25] было продемонстрировано, что ДБА электроды могут быть использованы для окисления фенола до CO_2 . Фенол был выбран в качестве модельного электрохимически трудно окисляемого вещества, образующего полимерную пленку на аноде в результате полимеризации феноксильных радикалов. Методом циклической вольтамперометрии и препаративными электролизами в проточной ячейке продемонстрировано, что отравления поверхности ДБА электрода не наблюдалось, скорость процесса на протяжении 75 ч электролиза не снижалась и вся масса фенола полностью подвергалась окислительной деструкции до CO_2 .

В присутствии большого избытка окислителя (пероксида водорода) процесс окисления фенола резко ускоряется без образования смолистых веществ, однако появляются малоактивные промежуточные продукты – карбоновые кислоты [26]. Проведенный сравнительный анализ констант скоростей окисления фенола на ДБА с участием кислорода, пероксида водорода и прямого анодного окисления показал, что наибольшее значение константа скорости имеет при дробном добавлении пероксида водорода ($k = 1,1 \text{ М.ч}^{-1}$). Повышение степени минерализации органических веществ путем поэтапного введения в систему пероксида водорода отмечается и в обзоре [11].

В [27] исследовано влияние продолжительности обработки, pH, плотности тока и добавок хлоридов на образование продуктов неполной деструкции органических соединений на ДБА анодах в сточных водах с низким соотношением БПК/ХПК. Результаты оценивали по значениям ХПК, содержанию общего азота, обесцвечиванию, образованию нитратов, нитритов и хлорорганических соединений (тригалометанов, галоацетонитрилов, галокетонов, 1,2-дихлорэтана). Зафиксировано образование при различных режимах обработки хлорорганических соединений достаточно высокой концентрации (до 750 мкг/л).

В [28] на основании результатов, полученных на лабораторной установке, была спроектирована и испытана опытно-промышленная установка с площадью анода $2,904 \text{ м}^2$, которая продемонстрировала эффективность применения указанных анодов для электрохимического окисления фенола в проточном режиме и результаты ее работы полностью подтвердили лабораторные данные.

в) электроды из гранулированного активированного угля (GAC) и угольного волокна (3-D)

Применение объемных электродов (3-D electrodes) в ранних работах ограничивалось использованием их для извлечения ионов металлов из сточных вод. Однако позже была показана эффективность 3-D электродов для окисления органических соединений, т.к. объемные электроды

обладают существенно более развитой поверхностью и обеспечивают высокую скорость массопереноса по сравнению с пластинчатыми электродами [29].

Сконструирован [10] электрохимический трехмерный реактор, в котором анодом служил гранулированный активированный уголь (ГАС). Результаты показали, что он эффективно разрушает анилин, и его эффективность сильно зависит от pH раствора, прикладываемого напряжения и времени электролиза, причем деструкция анилина протекает намного эффективнее в присутствии катионов Fe^{+2} .

Недавно создан новый тип материала – активированное угольное волокно (АСФ), которое демонстрирует специфические характеристики, в частности при использовании их в окислительно-восстановительных процессах в качестве электродов [30]. Повышению степени деструкции красителя (ализаринового красного S) способствует высокая плотность тока (рис.4). Увеличение истинной поверхности ASF с 894 до 1682 $\text{м}^2/\text{г}$ приводит к росту степени обесцвечивания красителя с 54,2 до 83,9%.

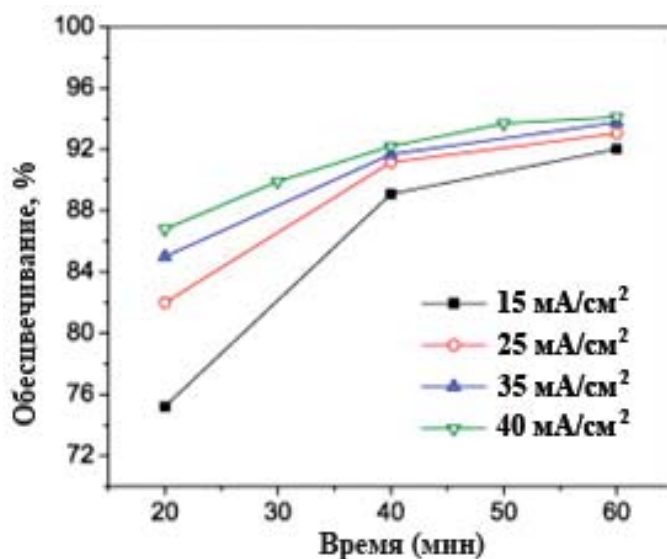


Рис.4. Влияние плотности тока на обесцвечивание раствора ($C_{\text{кр.исх.}} = 700 \text{ мг/л}$, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,10 \text{ М}$, $\text{pH} 7$)

г) новые анодные материалы на основе сплавов

Предлагается достаточно большое многообразие сплавов сложного состава для анодного окисления органических соединений, обладающих высокой каталитической активностью. Из них заслуживают внимание твердые сплавы на основе $\text{PW}_{11}\text{Fe}/\text{хитозан}/\text{С}$ для окисления нитробензола [31], $\text{Pt Au}/\text{С}$ для окисления муравьиной кислоты [32], $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sn-Y}$ для деструкции азокрасителя с концентрацией 0,5 – 2,0 г/л [33].

Электролиз в диафрагменных электролизерах

Использование электролиза для обеззараживания питьевых и сточных вод

Современное состояние вопроса использования электролиза для обеззараживания питьевых и сточных вод рассмотрено в работах [34,35]. Обеззараживание воды *прямым электролизом* является разновидностью окислительной обработки воды, но отличается от распространенных методов обеззараживания тем, что окислители производятся из самой воды, в которой всегда содержатся примеси, а не вносятся извне и, выполнив свою функцию, переходят в прежнее состояние. Техника и технология прямого электролиза пресной воды начала развиваться в 60-х годах прошлого века, когда появились сравнительно недорогие малоизнашивающиеся металло-оксидные аноды [36]. В период с 1991 по 2006 годы были разработаны и коммерчески реализованы самые различные технологические схемы очистки воды в установках ИЗУМРУД. Появление новых типов электрохимических реакторов, применение новых материалов и технологий их использования привели в 2011 году к созданию установок ИЗУМРУД следующего поколения – установок ИЗУМРУД-РЕДОКС. Электрохимический реактор состоит из проточных модульных элементов, каждый из которых представляет собой диафрагменный электролизер с ультрафильтрационной керамической диафрагмой повышенной прочности на разрыв, титановым катодом и анодом ОРТА.

Поток пресной воды в узких трубчатых зазорах между электродом и керамической ультрафильтрационной диафрагмой в проточном модульном элементе подвергается электрохимическому воздействию в течение короткого промежутка времени.

Модульные установки ИЗУМРУД-РЕДОКС позволяют получать питьевую воду с антиоксидантными свойствами и дополнительной очисткой воды от микробов, токсинов, ионов тяжелых металлов, Fe, Mn, Al, вредных органических соединений: гербицидов, пестицидов, антибиотиков, гормонов, фенолов, ПАВ и нефтепродуктов при их концентрации в воде до 5 мг/л и перманганатной окисляемости исходной воды до 10 мг/л. В процессе реакций анодного окисления микроорганизмы, микробные токсины и органические соединения подвергаются деструкции. Ионы тяжелых металлов образуют нерастворимые гидроксиды и удаляются с помощью специального электрокинетического реактора. Установки ИЗУМРУД-РЕДОКС выпускаются серийно с производительностью 50 – 600 л/ч при удельных затратах электричества на очистку 0,05 - 0,07 Кл/л.

Эффективно обеззараживание сточных вод с помощью компактных модульных установок АКВАХЛОР-М, принцип работы которых состоит в электрохимическом синтезе влажной газообразной смеси оксидантов (Cl_2 , Cl_2O , O_3) из водного раствора хлорида натрия концентрацией 180-250 г/л под давлением в диафрагменных модульных элементах, каждый из которых является отдельной ячейкой электрохимического реактора. Установки АКВАХЛОР-М являются альтернативным и безопасным источником хлора и используются на станциях очистки бытовых и промышленных сточных вод, а также на станциях очистки воды хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Использование электролиза для синтеза растворов оксидантов для медицинских целей (детоксикации организма, дезинфекции ран)

Использование электрохимических методов в медицине представляется перспективным, поскольку электрохимические процессы включены в жизнеобеспечивающие системы организма, и некоторые процессы, в частности, электрохимическая гемосорбция нашла применение в клинической практике [37].

Разработан метод синтеза персульфатов путем электроокисления разбавленных водных растворов сульфатов. Найдены оптимальные условия синтеза персульфатов из разбавленных нейтральных растворов сульфатов (0,07 – 0,14 М), т.е. получены активные растворы, способные окислять различные токсиканты, не травмируя форменные элементы и белки крови. ОВП синтезированного анолита находится в пределах ~500 - 600 мВ. Аналитически доказано, что в анолите отсутствуют O_3 и H_2O_2 , а содержание O_2 не превышает 1%. Синтезированные растворы имеют перспективу использования в качестве медицинских препаратов для детоксикации организма, а также в качестве дезинфектантов для обработки ран, обсемененных поверхностей, медицинских инструментов. Синтезированные анолиты (рН 7,4) совместимы с кровью, способны детоксицировать кровь, содержащую эндо- и экзо-токсины.

Выводы

Материал настоящего обзора показывает, что за последние годы удалось существенно повысить технико-экономические показатели метода электрохимической деструкции органических веществ. Наибольшие успехи достигнуты в области трудноокисляемых органических веществ ароматического ряда. Нужно надеяться, что при возрождении химической промышленности в России этот метод найдет свое практическое использование.

Электрохимический метод улучшает потребительские качества питьевой и технической воды и уже нашел практическое применение, по-видимому, эта область его использования в народном хозяйстве будет расширяться.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сахарнов А.В. Обесфеноливание воды методом электрохимического окисления//Лакокрасоч. материалы и их применение. 1961. №2. с.26.
- 2 Томилов А.П., Осадченко И.М., Фукс Н.Ш. Электрохимическая очистка промышленных сточных вод // Хим.пром-сть. 1972. №4. с.27(267).

- 3 Kuhn A.T. Electrolytic decomposition of cyanides, phenol and thiocyanates in effluent stream// J. Appl.Chem. Biotechnol. 1971. V. 21.P.29.
- 4 Харламова Т.А., Тедорадзе Г.А. Применение электролиза для очистки сточных вод от цианидов, фенолов и масел // Хим.пром-сть. 1981. №2. с.21(85).
- 5 Bockris J.O., Bhardwaj R.C., Tennakoon C.L.K. The electrochemistry of waste removal // J.Serb.Chem.Soc.1992. V.57(12). P. 799.
- 6 Высотская Н.А. Реакционная способность радикалов OH^{\cdot} , $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} и атомов кислорода в водных растворах ароматических соединений // Успехи химии. 1973. Т. XLII. вып.10. С. 1843.
- 7 Кошелева А.М. Влияние природы электродного материала на эффективность процесса окисления спиртов с использованием *in situ* активных форм кислорода// Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС-2012): тез.докл./ ред.кол.: Килимник А.Б., Гультяй В.П., Кривенко А.Г.// VII Всероссийская с междунар. Участием школа по электрохимии органических соединений. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО “ТГТУ”. 2012. С.102.
- 8 Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Определение прямыми и комбинированными электрохимическими методами// Электрохимия. 2005.Т.41.№ 2. С.137 – 151.
- 9 Chen Y., Shi W., Xue H., Han W. at all. Enhanced electrochemical degradation of dinitrotoluene wastewater by Sn-Sb-Ag modified ceramic particulates// Electrochim.Acta.2011.V. 58. P. 383.
- 10 He Chun, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. Performances of three-phase three-dimensional electrode reactor and its application to the degradation of aniline// Chemical J. Internet. 2002. V. 4. №11. P. 58.
- 11 Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. Применение каталитической системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})$ при очистке воды от органических соединений// Химия и технол.воды. 2004. Т.26. №3. с.219 – 246.
- 12 Brillas E., Sauleda R., Casado J. Use of an Acidic Fe/O_2 Cell for Wastewater Treatment: Degradation of Anilin // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 12. P. 4539.
- 13 Alvarez-Gallegos A., Pletcher D. The removal of level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 1: The electrosynthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 44, № 5. – P. 853-861.
- 14 Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Салтыков Ю.В. Электросинтез H_2O_2 из O_2 на углеродистых электродах в щелочной среде (обзор) // Ж. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, №3. – С.353-361.
- 15 Ghosh Prabir, Samanta Amar Nath, Ray Subhabrata. Reduction of COD and removal of Zn^{+2} from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation // Desalination. 2011.V.266. №1 – 3. P. 213.
- 16 Yan Xiao-ru, Wang Jian-zhong, Zhang Ping, Xi Jin-e, Zhang Wei. Сравнение электрохимических методов очистки фенолсодержащих сточных вод//Water and Wastewater. 2010. V.41. №6. P. 41.
- 17 Brillas E., Sauleda R., Casado J.Degradation of 4-chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and Peroxi-CoagulationProcess// J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 3. P. 759.
- 18 Jun-jie Lin, Xiao-song Zhao, Dan Liu, Zhi-guo, Ying Zhang, Hui Xu. The decoloration and mineralization of azo C.I. Acid Red 14 by sonochemical process: Rate improvement via Fenton’s reactions// J. Hazardous Materials. 2008. V. 157.p. 541.
- 19 Алиев З.М., Томилов А.П., Харламова Т.А. Научные основы и перспективы использования электролиза при повышенном давлении// Изв.вузов. Сев.-Кав.регион. Технич.науки. 2004.Спецвыпуск №1. С.44.
- 20 Тарасевич М.Р., Шелелев В.Я., Бурштнейн Р.Х. Влияние давления на ионизацию кислорода на платиновом электроде// Электрохимия. 1973. Т.9. № 11. С.1693.
- 21 Харламова Т.А. Применение электролиза для деструкции трудноокисляемых веществ // Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС-2012): тез.докл./ ред.кол.: Килимник А.Б., Гультяй В.П., Кривенко А.Г.// VII Всероссийская с междунар. участием школа по электрохимии органических соединений. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО “ТГТУ”. 2012. С.58.
- 22 Гасанова Ф.Г., Алиев З.М. Очистка сточных вод от фенола электрохимическим окислением //Экология и промышленность. Декабрь. 2009. с.2.
- 23 Чумадова Е.С., Исакина А.А., Рыбкин В.В., Гриневич В.И. Моделирование кинетики процессов разложения фенола в вертикальном проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда // Химия и химич.технология. 2009. т.52. вып.9.с. 43.
- 24 Корниенко В.Л., Колягин Г.А. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах (обзор) //Ж. Рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева. 2005. т.XLIX. №5. с.129.
- 25 Hagans P.L., Natishan P.M., Stoner D.R., O’Grady W.E. Electrochemical Oxidation of Phenol Using Boron-Doped Diamand Electrodes// J.Electrochem.Soc. 2001.V. 148(7)/ P. E 298.
- 26 Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Максимов Н.Г., Корниенко В.Л., Варнин В.П. Непрямое электрохимическое окисление фенола на допированном бором алмазном электроде// Новости электрохимии органических соединений 2010. VII Всероссийское совещание по электрохимии органических соединений с международным участием: тез.докл./ ред.кол.: Гультяй В.П., Килимник А.Б., Кривенко А.Г. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО “ТГТУ”. 2010. С.153.
- 27 Anglada Angela, Urriaga Ane, Ortiz Inmaculada, Mantzavinos Dionissios, Diamadopoulou Evan. Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-product // Water Res. 2011. V. 45. № 2. P. 828.
- 28 Zhu X., Ni J., Wei J., Xing X., Li H., Jiang Y. Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in continuous mode // J. Hazardous Mater. 2010. V. 184. № 1 – 3. P. 493.
- 29 Zhu X. P., Ni X., Li H.N., Jiang Y.// Electrochim.Acta.2011. V. 56. P.1270.
- 30 Yi F., Chen S., Yuan Ch. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater // J. Hazard. Mater. 2008. V. 157. P 79.
- 31 Hua Y., Wang C., Duan H. at all. Fabrication, characterization and electrocatalytic properties of a solid electrode based on $\text{PW}_{11}\text{O}_{30}\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}$ and chitosan// Electrochim.Acta. 2011.V. 58.P.99.

- 32 Min Y., Yunjie H., Qing L. at all. Improved direct electrooxidation of formic acid by increasing Au fraction on the surface of PtAu alloy catalyst with heat treatment// *Electrochim.Acta.* 2011.V. 58.P.6.
- 33 Li Xu, Zhi Gio, Lishun Du, Jing He. Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration// *Electrochim.Acta.* 2013.V. 58.P.150.
- 34 Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки // *Водоснабжение и канализация.* 2012. №1-2. С.80.
- 35 Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: новые разработки и перспективы // *Водоснабжение и канализация.* 2012. №5-6. С.65.
- 36 Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М. Химия. 1977. 264 с.
- 37 Евсеев А.К., Колесников В.А., Гольдин М.М. и др. Электрохимический синтез водных растворов оксидантов для детоксикации организма и дезинфекции ран // *Хим.пром-сть.* 2008. N2. с.30.

REFERENCES

- 1 Saharnov A.V. *Lakokrasoch.materialy i ih primeneniye.* **1961**, 2, 26 (in Russ).
- 2 Tamirov A.P., Osadchenko I.M., Fuks N.Sh. *Him. prom-ct.* **1972**, 4, 27, 267 (in Russ).
- 3 Kuhn A.T. *J. Appl.Chem. Biotechnol.* **1971**, 21, 29 (in Engl).
- 4 Harlamova T.A. Tedoradze G.A. *Him. prom-ct.* **1981**, 2, 21, 85 (in Russ).
- 5 Bockris J.O., Bhardwaj R.C., Tennakoon C.L.K. *J.Serb.Chem.Soc.* **1992**, 57, 12, 799 (in Engl).
- 6 Visotskaya N.A. *Uspehi himii.* **1973**, T.XLII, 10, 1843 (in Russ).
- 7 Kosheleva A.M. *Tambov: Izd-vo FGBOU VPO "TGTU"* **2012**, 102 (in Russ).
- 8 Krivenko A.G., Kotkin A.S., Kurmaz V.A. *Elektrohimiya.* **2005**, 41, 2, 137-151 (in Russ).
- 9 Chen Y., Shi W., Xue H., Han W. *Electrochim.Acta.* **2011**, 58, 383 (in Engl).
- 10 He Chun, Xiong Ya, Shu Dong, Zhu Xihai. *Chemical J. Internet.* **2002**, 4, 11, 58 (in Engl).
- 11 Solojenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V. *Chimiya I tehnol. Void.* **2004**, 26, 3, 219 – 246 (in Russ).
- 12 Brillas E., Sauleda R., Casado J. *Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 12, 4539 (in Engl).
- 13 Alvarez-Gallegos A., Pletcher D. *Electrochim. Acta.* – **1998**, 44, 5, 853-861 (in Engl).
- 14 Kornienko V.L., Kolyagin G.A., Saltikov U.V. *J. prikl. chimii.* – **1999**, 72, 3, 353-361 (in Russ).
- 15 Ghosh Prabir, Samanta Amar Nath, Ray Subhabrata. *Desalination.* **2011**, 266, 1 – 3, 213 (in Engl).
- 16 Yan Xiao-ru, Wang Jian-zhong, Zhang Ping, Xi Jin-e, Zhang Wei. *Water and Wastewater.* **2010**, 41, 6, 41 (in Engl).
- 17 Brillas E., Sauleda R., Casado J. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3, 759 (in Engl).
- 18 Jun-jie Lin, Xiao-song Zhao, Dan Liu, Zhi-guo, Ying Zhang, Hui Xu. *J. Hazardous Materials.* **2008**, 157, 541 (in Engl).
- 19 Aliev Z.M., Tomilov A.P., Harlamova T.A. *Izv.vuzov Sev.-Kav. Region. Tehnich.nauky.* **2004**, 1, 44 (in Russ).
- 20 Tarasevich M.R., Shepelev V.Ya., Burshtnein R.H. *Electrochimiya.* **1973**, 9, 11, 1693 (in Russ).
- 21 Harlamova T.A. *Tambov: Izd-vo FGBOU VPO "TGTU"*. **2012**, 58 (in Russ).
- 22 Gasanova F.G., Aliev Z.M. *Ekologiya i promishlennost. Dekabr.* **2009**, 2 (in Russ).
- 23 Chumadova E.S., Isakina A.A., Ribkin V.V., Grinevich V.I. *Himiya i himich tehnologiya* **2009**, 52, 9, 43 (in Russ).
- 24 Kornienko V.L., Kolyagin G.A. *J. Ros.him.ob-va im. D.I.Mendeleeva.* **2005**, XLIX, 5, 129 (in Russ).
- 25 Hagans P.L., Natishan P.M., Stoner D.R., O'Grady W.E. *J.Electrochem.Soc.* **2001**, 148, 7, 298 (in Engl).
- 26 Kornienko G.V., Chaionko N.V., Maksimov N.G., Kornienko V.L., Varin V.P. *Tambov: Izd-vo GOU VPO "TGTU"*. **2010**, 153 (in Russ).
- 27 Anglada Angela, Urtiaga Ane, Ortiz Inmaculada, Mantzavinos Dionissios, Diamadopoulos Evan. *Water Res.* **2011**, 45, 2, 828 (in Engl).
- 28 Zhu X., Ni J., Wei J., Xing X., Li H., Jiang Y. *J. Hazardous Mater.* **2010**, 184, 1 – 3, 493 (in Engl).
- 29 Zhu X. P., Ni X., Li H.N., Jiang Y.// *Electrochim.Acta.* **2011**, 56, 1270 (in Engl).
- 30 Yi F., Chen S., Yuan Ch J. *Hazard. Mater.* **2008**, 157, 79 (in Engl).
- 31 Hua Y., Wang C., Duan H. *Electrochim.Acta.* **2011**, 58, 99 (in Engl).
- 32 Min Y., Yunjie H., Qing L. *Electrochim.Acta.* **2011**, 58, 6 (in Engl).
- 33 Li Xu, Zhi Gio, Lishun Du, Jing He. *Electrochim.Acta.* **2013**, 58, 150 (in Engl).
- 34 Bahir V.M. *elektrohimicheskaya aktivasiya – 2012*, 1-2, 80 (in Russ).
- 35 Bahir V.M. *Vodosnobjeniya I kanalizasiya.* **2012**, 5-6, 65 (in Russ).
- 36 Yakimenko L.M. *M. Himiya.* **1977**, 264 (in Russ).
- 37 Evseev A.K., Kolesnikov V.A., Goldin M.M. *Him. Prom-ct.* **2008**, 2, 30 (in Russ).

Т.А.Харламова¹, А.В. Колесников¹, М.Т.Сарбаева², М.Ж.Жұрынов²

(«Д.И.Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университеті¹», Ресей. Мәскеу қ.; «Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты²» АҚ, Қазақстан, Алматы қ.)

ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ БҰЗЫЛУЫ;
АҒЫН СУ ТЕХНОЛОГИЯСЫНДА ЭЛЕКТРОЛИЗДІ ҚОЛДАНУ

Резюме

Бұл шолу өнеркәсіптік ағынды сулардың құрамындағы органикалық құрылымның электрохимиялық бұзылуына арналған. Айтылмыш әдіс 2005–2013 жыл аралығындағы әдебиеттер талдауы негізінде қаралып, соңғы тәсілдермен жүргізілген. Ғылыми-зерттеу үдерістері тиімділігінің артуына бағытталған жаңа деректер талданған. Диафрагмалық электролизді қолдану арқылы ағынды суларды залалсыздандырып, сапасын арттыру мүмкіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: ағынды сулар, электролиз, қалыпты құрылымның бұзылуы.

T.A.Harlamova¹, A.V.Kolesnikov¹, M.T. Sarbaeva², M.J. Jurinov²

(JSC “D.E.Mendeleeva Russian University of Chemical-Technology¹” Moskow, Republic of Russia;
JSC “D.V.Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry²” Almaty, Republic of Kazakhstan)

PERSPECTIVE ELECTROCHEMICAL PROCESSES FOR WASTE WATER TREATMENT TECHNOLOGY

Summary

The second part of this review is devoted method of electrodestruction for purification of industrial waste water. The current state of the method based on analysis of the literature from 2005 to 2013. Discuss new research data to improve process efficiency. The possibility of using membrane electrolisis for and impruve water.

Key words: waste water, electrodestruction, ecology, liquid technogenic waste, environmental protection.

Поступила 17.09.2013 г.

УДК 542.943.7:546.215

А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА., А.С. АВЕЗХАНОВА

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

НАНЕСЕННЫЕ НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА И Н-ОКТАНА

Аннотация

Изучена каталитическая активность полигексаметиленгуанидин (ПГМГ)-модифицированных никелевых систем, закрепленных на оксиды (SiO₂, Al₂O₃, ZnO), в реакциях разложения пероксида водорода и окисления циклогексана и н-октана при температуре 40°C и атмосферном давлении. Оптимальным носителем для создания никелевых каталитических систем является оксид кремния. Методом электронной микроскопии показано формирование наночастиц никеля размером 7-10нм на поверхности оксидных носителей.

Ключевые слова: окисление, циклогексан, октан, разложение пероксида водорода, полимер, никелевые катализаторы.

Тірек сөздер: тотығу, циклогексан, октан, сутек асқын тотығының ыдырауы, полимер, никель катализаторлары.

Key words: oxidation, cyclohexane, octane, decomposition of hydrogen peroxide, polymer, nickel catalysts.

Оксигенирование углеводородов (алканы, алкены, ароматические углеводороды) является одним из наиболее важных способов преобразования нефтепродуктов в ценные химические товары. Во многих из этих процессах используются катализаторы на основе комплексов металлов для воздействия, как на скорость реакции, так и на селективность продукта [1-4]. Принципы «зеленой» химии, необходимость соблюдения норм экологической безопасности требуют замены

существующих старых технологий на более эффективные альтернативы с использованием молекулярного кислорода, перекиси водорода или других легко доступных и экологически чистых окислителей [5, 6].

В настоящей работе представлены данные по изучению каталитической активности полимерсодержащих никелевых катализаторов, закрепленных на оксиды в реакциях окисления циклогексана и н-октана пероксидом водорода при температуре 40°C и атмосферном давлении. Показаны результаты исследования образцов катализатора с применением просвечивающей электронной микроскопии.

Экспериментальная часть

Роль полимера-модификатора выполняет водорастворимый полимер полигексаметиленгуанидин (ПГМГ). Введение пектина в состав нанесенных катализаторов способствует формированию на поверхности носителя наночастиц металлов активной фазы. В качестве носителей использованы синтетические сорбенты: SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO . Катализаторы готовили последовательным закреплением полимера, а затем ионов никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) на поверхности носителя при комнатной температуре и постоянном перемешивании [7]. Содержание металла в катализаторе составляло 7%.

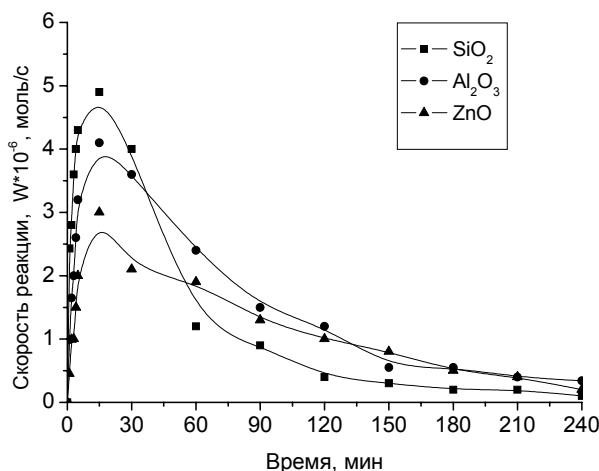
В качестве субстратов использовали циклогексан (ЦГ) и н-октан марки «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра. Растворитель – ацетонитрил (CH_3CN) марки «о.с.ч.». Он обладает слабощелочным характером, повышающим основность раствора, что препятствует полному распаду перекиси водорода.

Для проведения реакции окисления вначале в реактор вносилась навеска катализатора (0,03г), затем 5 мл ацетонитрила. Далее вводился субстрат (0,3мл) и окислитель. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура проведения процесса 40°C, давление - атмосферное. Время проведения реакции для циклогексана – 4 ч, для н-октана - 6ч. Количество выделившегося кислорода определялось волунометрически.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл 2000М».

Результаты и их обсуждение

Для изучения первоначальной активности разработанные катализаторы были протестированы в процессе разложения пероксида водорода при 40°C и атмосферном давлении. Исследование скорости разложения H_2O_2 показало, что катализаторы Ni-ПГМГ/носитель в зависимости от использованных носителей располагаются в ряд: SiO_2 ($4,9 \cdot 10^{-6}$ моль/с) > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($4,1 \cdot 10^{-6}$ моль/с) > ZnO ($3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/с) (рис.1), что коррелирует с кислотностью носителей и их удельной поверхностью [8]. Возможно, полиоснование (ПГМГ) образует более прочные связи с оксидами, обладающими выраженными кислотными свойствами (оксид кремния).



Условия опыта: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, CH_3CN – 5 мл, $T=40^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Рисунок 1 – Влияние носителя на скорость разложения пероксида водорода на 7% Ni-ПГМГ/носитель катализаторах

Полученные данные подтверждаются результатами исследования процесса окисгенирования циклогексана. По данным хроматографического анализа, в процессе окисления ЦГ происходит селективное образование двух продуктов: циклогексанона (ЦОН) и циклогексанола (ЦОЛ). Наибольшая конверсия циклогексана достигается на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид кремния (табл. 1). Выход продуктов окисления на каталитических системах, закрепленных на SiO₂ почти в 2 раза выше, чем на ZnO.

При исследовании процесса окисления н-октана также обнаружено влияние природы носителя на свойства полимермодифицированных систем, но при более низких значениях конверсии и селективности (табл. 1).

Наименьшая конверсия н-октана по образованию кетонов наблюдается на системах, нанесенных на оксид цинка. Следует отметить, что селективность процесса образования кетонов практически не зависит от природы носителя, т.е. активные центры, осуществляющие процесс окисгенирования, на всех катализаторах имеют, по-видимому, близко строение, предположительно металл-полимерный комплекс. Носитель, вероятно, не участвует в процессе катализа, его роль сводится к фиксации полигексаметиленгуанидинового комплекса палладия с образованием гетерогенного катализатора.

Таблица 1. Влияние природы носителя в катализаторах 7% Ni-ПГМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления циклогексана

Носитель	Продукты реакции		Конверсия, %	S _{кетон} , %
	Σкетоны	Σспирты		
Циклогексан				
ZnO	14,9	4,7	19,6	76,0
Al ₂ O ₃	28,0	7,8	35,8	78,2
SiO ₂	30,2	9,5	39,7	76,0
н-Октан				
ZnO	5,4	2,5	7,9	68,4
Al ₂ O ₃	4,5	10,0	14,5	68,9
SiO ₂	8,1	4,1	12,2	66,4

Таким образом, на основании проведенных исследований оптимальным катализатором окисления циклогексана и н-октана является ПГМГ-содержащая никелевая система, нанесенная на оксид кремния.

Методом электронной микроскопии были исследованы исходные компоненты каталитической системы 7% Ni-ПГМГ/SiO₂ и отработанный в окислении катализатор. Образцы исследовались методом реплик с экстракцией, а также съемки на просвет с применением микродифракции.

Оксид кремния представлен крупными агрегатами, составленными из частиц округлой (близкой к сферической) формы (Рис. 2, а). При введении полимера при малом увеличении (х24000) наблюдается обволакивание носителя плотными сгустками полимера (Рис. 2, б).

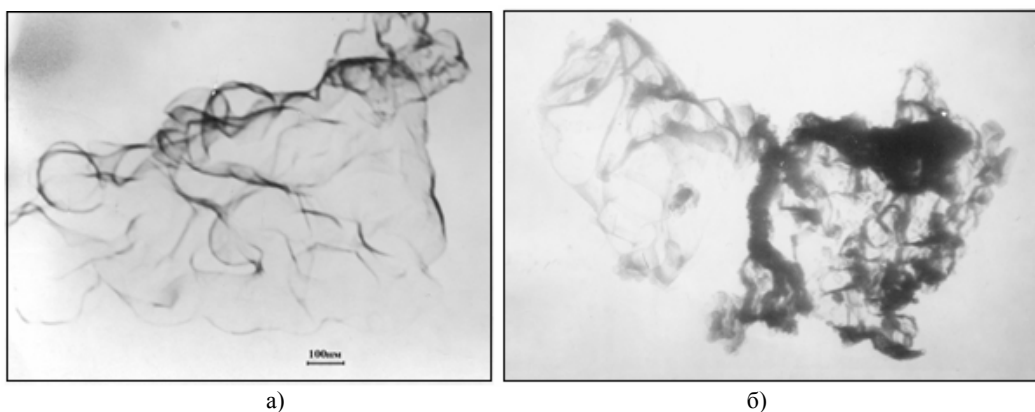


Рисунок 2 – Микрофотографии (ПЭМ) SiO₂ (а) и ПГМГ/SiO₂ (б)

При исследовании полной каталитической системы 7% Ni-ПГМГ/SiO₂ обнаружено обширное скопление агрегатов из плотных частиц округлой формы, размеры которого варьируют от 7 до 20 нм (Рис. 3, а).

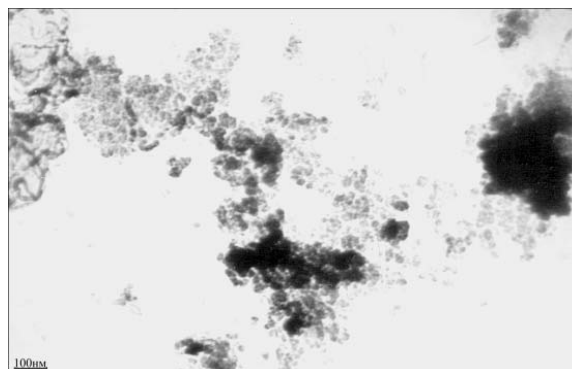


Рисунок 3 – Микрофотографии (ПЭМ) 7% Ni-ПГМГ/SiO₂

Для 7% Ni-ПГМГ/SiO₂ катализатора были сняты ПЭМ микрофотографии отработанного образца (Рис. 4). При малом увеличении обнаружен плотный агрегат дендритного типа. Показано скопление полупрозрачных скрученных полимерных пленок округлой формы размером 40-50 нм, «разбросанных» по всей поверхности носителя. Вероятно, в процессе катализа происходит перестройка активных центров, что приводит к частичному разрыву связей полимера с поверхностью носителя и его скручиванию.

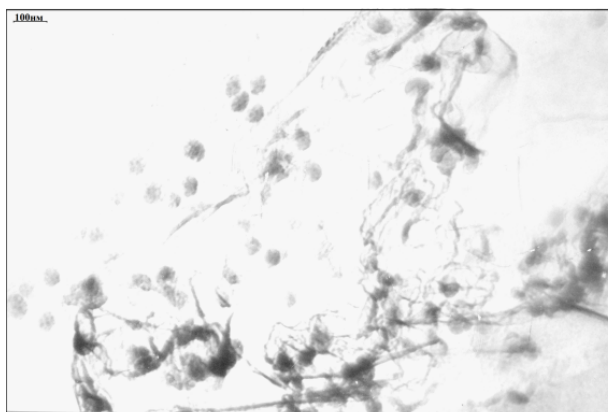


Рисунок 4 – Микрофотография (ПЭМ) отработанного 7% Ni-ПГМГ/SiO₂ катализатора

Таким образом, разработанные нанесенные ПГМГ-содержащие никелевые катализаторы показали каталитическую активность в реакциях разложения пероксида водорода и окисления циклогексана и н-ктана в мягких условиях. Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о закреплении ионов металлов и полимера на поверхности неорганического сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Караханов Э.А., Максимов А.Л., Рунова Е.А. Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза // Успехи химии. 2005. Т.74. №1. С.104-119.
- 2 G. B. Shul'pin. Metal-catalysed hydrocarbon oxidations // C. R. Chimie. 2003. №6. P. 163–178.
- 3 Lei Z., Han X., Hu Y., Wang R., Wang Y. Synthesis and Catalytic Oxidation Properties of Polymer-bound Cobalt Complexes. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V.75. №8. P.1068-1074.
- 4 Auisssi A. Oxidation of Cyclohexane by Hydrogen Peroxide over Ammonium 12-molybdophosphate // Malaysian Journal of Chemistry. 2008. V.10. №1. P.32-38.
- 5 P.T. Anastas, M.M. Kirchoff. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry // Acc. Chem. Res. 2002. V.35. № 9. P. 686-694.
- 6 James H. Clark. Green chemistry: today (and tomorrow) // Green Chem., 2006. №8. P. 17-21.

7 Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алюмосиликате // Известия НАН РК. Сер. хим. 2005. №3. С. 3-10.

8 Жармагамбетова А.К., Селенова Б.С., Сафаров Р.З., Шаповалов А.А. Влияние кислотно-основных характеристик поверхности некоторых носителей на каталитические свойства полимер-ферроцианидного комплекса Mn(II) // Известия НАН РК. Сер. хим. 2006. №4. С. 21-24.

REFERENCES

- 1 Karahanov Je.A., Maksimov A.L., Runova E.A. *Uspehi himii*, **2005**, 74, 1, 104-119 (in Russ.).
- 2 G. B. Shul'pin. *C. R. Chimii*, **2003**, 6, 163-178.
- 3 Lei Z., Han X., Hu Y., Wang R., Wang Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75, 8, 1068-1074.
- 4 Auisssi A. *Malaysian Journal of Chemistry*, **2008**, 10, 1, 32-38.
- 5 P.T. Anastas, M.M. Kirchoff. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 9, 686-694.
- 6 James H. Clark. *Green Chem.*, **2006**, 8, 17-21.
- 7 Safarov R.Z., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2005**, 3, 3-10 (in Russ.).
- 8 Zharmagambetova A.K., Selenova B.S., Safarov R.Z., Shapovalov A.A. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2006**, 4, 21-24 (in Russ.).

A.K. Zharmagambetova, A.S. Auyezkhanova

(JSC «D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry», Almaty)

SUPPORTED NICKEL-POLYMER CATALYSTS FOR PARTIAL OXIDATION OF CYCLOHEXANE AND N-OCTANE

Summary

The catalytic activity of polyhexamethylene guanidine (PHMG)-modified nickel catalysts fixed on oxides (SiO₂, Al₂O₃, ZnO) have been studied in reactions of hydrogen peroxide decomposition and oxidation of cyclohexane and n-octane at 40°C and atmospheric pressure. The optimum support for the synthesis of nickel catalysts was silica. The electron microscopy study showed formation of nickel nanoparticles of 7-10nm sizes on the surfaces of oxide supports.

Key words: oxidation, cyclohexane, octane, decomposition of hydrogen peroxide, polymer, nickel catalysts.

Ә.Қ. Жармагамбетова, Ә.С. Әуезханова

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

ЦИКЛОГЕКСАН МЕН ОКТАНДЫ ПАРЦИАЛДЫ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН БЕКІТІЛГЕН НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРЛІ КАТАЛИЗАТОРЛАР

Резюме

40°C және атмосфералық қысымда сутек тотығымен циклогексан мен октанды тотықтыру және H₂O₂ ыдырау реакцияларында тасымалдағыштардың бетіне (SiO₂, Al₂O₃, ZnO) бекітілген полигексаметиленгуанидинмен (ПГМГ) түрлендірілген никель жүйелердің каталитикалық белсенділігі зерттелген. Никель каталитикалық жүйелерді жасау үшін оңтайлы тасымалдағыш болып кремний тотығы саналады. Электрондық микроскопия арқылы өлшемі 7-10нм никель нанобөлшектерінің қалыптасуы анықталды.

Тірек сөздер: тотығу, циклогексан, октан, сутек асқын тотығының ыдырауы, полимер, никель катализаторлары.

Поступила 21.09.2013 г.

А.З. ДЖУМАНАЗАРОВА, К.К. ЭРНАЗАРОВ

(Инновационный Центр Фитотехнологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЛИПОФИЛЬНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ЭФИРОВ МОНОАМИНОМОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Аннотация

В данной статье рассчитаны значения липофильности некоторых алифатических аминокислот с помощью программ Dragon 5.5, Chem3D Ultra 6.0 и методом инкрементов. Точность расчетов определена путем сравнения с экспериментальными значениями липофильностей аминокислот. Далее, развивая эти методы, найдены расчетные значения липофильностей эфиров моноаминомонокарбоновых аминокислот.

Ключевые слова: липофильность, аддитивность, липофильность атомных групп, метод инкрементов.

Тірек сөздөр: липофильділік, аддитивтілік, атом топтарының липофилдігі, инкремент әдісі.

Keywords: lipophilicity, additivity, lipophilicity of atomic groups, increments method.

Для оценки липофильности $\text{Log}P$ существует множество теоретических подходов. Теоретическая оценка и некоторые экспериментальные данные доступны в некоторых версиях ряда пакетов прикладных программ Dragon 5.5 и Chem3D Ultra 6.0 [1,2]. Возьмем, к примеру, некоторые виды аминокислот в алифатическом строении (табл. 1). Компьютерные программы позволяют рассчитать искомую величину. Например, найдя экспериментальные данные по некоторым аминокислотным молекулам можно построить график корреляции экспериментальных [3,4] значений, от расчетных данных, вычисленных по программе Dragon 5.5 (рис. 1).

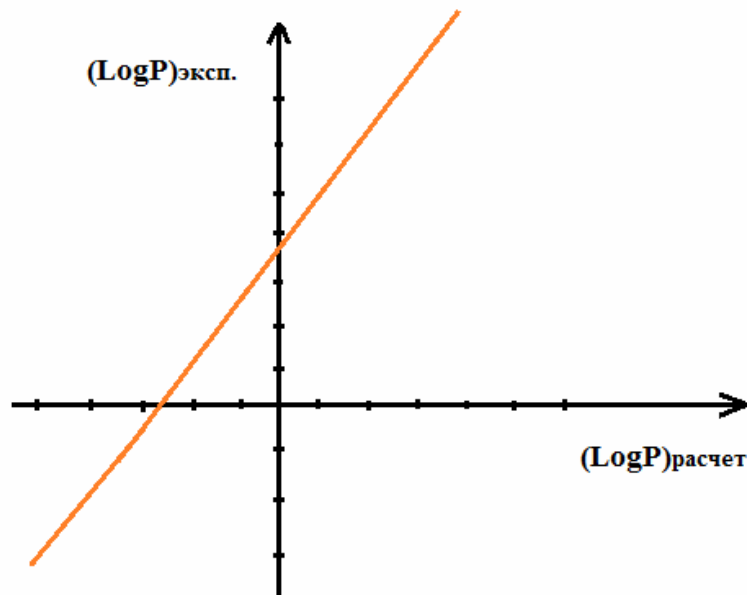


Рисунок 1 – График зависимости экспериментальных значений липофильности аминокислот от расчетных значений липофильности по программе Dragon 5.5

Для многих систем на основании предположения об аддитивности вклада субструктурных фрагментов молекулы может быть проведен приближенный расчет величин $\text{Log}P$. Расчет параметров гидрофобности непосредственно из структуры молекулы был выполнен еще Реккером [5]. Метод расчета основан на определении параметров гидрофобности f фрагментов молекулы, которые описывают вклад отдельных субструктур в суммарную липофильность молекулы. Таким образом, величина $\text{Log}P$ рассчитывается по следующему соотношению:

$$\lg(p) = \sum a_i f_i, \quad (1)$$

где f_j – параметр гидрофобности фрагмента (AB) (A, B – обозначение атомов химических элементов), a_j – число фрагментов данного типа в структуре. Величины f_j находят путем множественного регрессионного анализа представительной выборки молекул, для которых известны значения липофильности. После этого липофильность соединения, не представленного в обучающей выборке, может быть рассчитана путем суммирования значений f структурных фрагментов исследуемой молекулы.

Для определения липофильности атомных групп с помощью аддитивного суммирования выбраны восемь аминокислот из табл. 1. Выбранные аминокислоты являются алифатическими соединениями и состоят из множества относительно одинаковых атомных групп [6]. При определении аддитивных параметров разновидностей аминокислот, содержащих циклические радикалы, с помощью атомных групп, их необходимо рассмотреть по отдельности, так как алифатическим и циклическим формам соединения одной атомной группы соответствуют различные значения аддитивного параметра.

Для веществ, входящих в табл. 1, составим систему линейных уравнений вида:

$$\begin{aligned} 1(\text{CH}) + 0(\text{CH}_2) + 1(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 1(\text{COOH}) &= -0.4; \\ 1(\text{CH}) + 1(\text{CH}_2) + 0(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 2(\text{COOH}) &= -1.31; \\ 1(\text{CH}) + 2(\text{CH}_2) + 0(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 2(\text{COOH}) &= -1.22; \\ 0(\text{CH}) + 1(\text{CH}_2) + 0(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 1(\text{COOH}) &= -0.67; \\ 2(\text{CH}) + 1(\text{CH}_2) + 2(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 1(\text{COOH}) &= 1.25; \\ 2(\text{CH}) + 1(\text{CH}_2) + 2(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 1(\text{COOH}) &= 1.22; \\ 1(\text{CH}) + 4(\text{CH}_2) + 0(\text{CH}_3) + 2(\text{NH}_2) + 1(\text{COOH}) &= -0.67; \\ 2(\text{CH}) + 0(\text{CH}_2) + 2(\text{CH}_3) + 1(\text{NH}_2) + 1(\text{COOH}) &= 0.91. \end{aligned}$$

В правой части равенств записаны экспериментальные значения липофильности. Решая систему уравнений в программе MathCad 14.0 и с помощью метода наименьших квадратов в программе Microsoft Office Excel 2007 [7, 8] найдены соответствующие значения липофильности для каждой атомной группы. В этом случае каждая аминокислота рассматривается в виде строчной матрицы. Далее, используя вышеуказанную систему уравнений, путем суммирования значений липофильности атомных групп можно вычислить липофильности каждой из аминокислот (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения липофильности некоторых алифатических аминокислот

№	Аминокислота	Экспериментальные и расчетные значения липофильности (LogP)					Количество групп				
		Эксперимент [2]	Dragon 5.5	Chem3D Ultra 6.0	На Microsoft Excel 2007	На MathCad 14	-CH	-CH ₂	-CH ₃	-NH ₂	COOH
1	Аланин	-0.4	-0.601	-1.409	-0.1717	-0.171	1	0	1	1	1
2	Аспарагиновая кислота	-1.31	-1.245	-1.674	-1.4599	-1.459	1	1	0	1	2
3	Глутаминовая кислота	-1.22	-0.924	-1.395	-1.0718	-1.071	1	2	0	1	2
4	Глицин	-0.67	-0.978	-1.327	-0.7844	-0.784	0	1	0	1	1
5	Изолейцин	1.25	0.699	-0.293	1.2185	1.218	2	1	2	1	1
6	Лейцин	1.22	0.631	0.293	1.2186	1.218	2	1	2	1	1
7	Лизин	-0.67	-0.680	-1.154	-0.676	-0.67	1	4	0	2	1
8	Валин	0.91	0.242	-0.749	0.833	0.83	2	0	2	1	1
Расчетные значения липофильностей, соответствующие каждой атомной группе		на Microsoft Excel 2007					-0.27556	0.387778	1.2767	-0.7733	-0.39889
		на MathCad 14					-0.276	0.388	1.277	-0.773	-0.399

Экспериментальные и расчетные значения липофильности в программе Dragon 5.5 имеют корреляции высокого порядка ($k = 0,983$), и они находятся друг с другом в следующей функциональной зависимости.

Таблица 2. Расчетные значения липофильности эфиров моноаминомонокарбоновых кислот [9] $R - CH(NH_2) - COO - R^1$

Радикалы		расчетные значения липофильности			Количество групп					Липофильность атомной группы -COO-
R	R ¹	LogP dragon	Расчет LogP по формуле (2)	Расчет LogP по методу инкрементов	-CH	-CH ₂	-CH ₃	NH ₂	-COO-	
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₃ H ₇	1.755	2.795	3.248	2	3	3	1	1	-0.875
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₄ H ₉	2.211	3.422	3.636	2	4	3	1	1	-0.636
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₅ H ₁₁	2.667	4.05	4.024	2	5	3	1	1	-0.396
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₆ H ₁₃	3.123	4.677	4.412	2	6	3	1	1	-0.157
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₇ H ₁₅	3.579	5.305	4.8	2	7	3	1	1	0.083
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₈ H ₁₇	4.036	5.934	5.188	2	8	3	1	1	0.324
CH ₃	C ₃ H ₇	0.523	1.1	1.859	1	2	2	1	1	-1.1
CH ₃	C ₄ H ₉	0.979	1.727	2.247	1	3	2	1	1	-0.942
CH ₃	C ₅ H ₁₁	1.435	2.355	2.635	1	4	2	1	1	-0.702
CH ₃	C ₆ H ₁₃	1.892	2.983	3.023	1	5	2	1	1	-0.462
CH ₃	C ₇ H ₁₅	2.348	3.611	3.411	1	6	2	1	1	-0.222
CH ₃	C ₈ H ₁₇	2.804	4.238	3.799	1	7	2	1	1	0.017
Среднее значение липофильности атомной группы -COO-: -0.4223										

В данной статье впервые вычислены значения липофильности эфиров моноаминомонокарбоновых аминокислот с помощью программы Dragon 5.5 и методом инкрементов (табл. 2). С помощью формулы (2) вычислены значения липофильности близкие к экспериментальным значениям. Как видно из таблиц 1 и 2, эти соединения построены из множества почти одинаковых атомных групп, и они отличаются всего лишь по количеству атомных групп. Все соединения, приведенные в таблице, являются алифатическими соединениями. Итак, опираясь на экспериментальные значения липофильности аминокислот и аддитивные свойства липофильности приведенных в табл. 1, можно с помощью метода инкрементов рассчитать приближенные значения липофильности эфиров моноаминомонокарбоновых аминокислот. Вычисление липофильности соединений в таблицах 1 и 2 произведено методом инкрементов и осуществлено с помощью программ Microsoft Office Excel 2007 и MathCad 14.0. Здесь аминокислоты приведенные в табл. 1, и эфиры моноаминомонокарбоновых аминокислот приведенные в табл. 2, отличаются по атомным группам -COOH и -COO-. Поэтому при проведении расчетов соединений показанных в табл. 2, липофильности -COO- атомных групп в каждом соединении рассчитаны по отдельности. А при вычислении методом инкрементов липофильности соединений в табл. 2 использованы среднее значение липофильности атомной группы -COO-.

В работах [10] и [11] исследованы пути синтеза сложных эфиров аминокислот и физико-химические свойства полученных соединений, применение их в медицине, в пищевой промышленности и в аграрной отрасли. Как показывают наши многолетние экспериментальные исследования, сложные эфиры аминокислот обладают малой токсичностью. Например, токсичность хлоргидрата децилового и децилтридецилового эфира глицина при пероральном введении белым мышам составляет LD₅₀ = 1500 мг/кг. Особенно высокая антибактериальная активность проявилась у октилового, тетрадецилового, гексадецилового эфира лизина против грамположительных инфекций (пневмококков, стрептококков, бациллы сибирской язвы, стафилококков и энтерококков).

Сложные эфиры аминокислот до сегодняшнего дня применяется как исключительно хорошее средство в пищевой промышленности и в других областях производства. Например, с целью уменьшения действия сахара на эмаль зубов применяют метиловый эфир L-аспартил-L-фенилаланина. Он входит в состав диетических малокалорийных конфет и жевательной резинки. Кроме этого они используются в качестве различных добавок, в том числе для придания вкуса фруктам, которые используются в различных напитках, для устранения различных неприятных запахов в некоторых пищевых продуктах.

Выводы:

1) Если известно экспериментальные значения аддитивных параметров алифатических соединений, состоящих из множества одинаковых атомных групп, то с помощью метода инкрементов можно определить неизвестный аддитивный параметр исследуемых алифатических соединений, состоящих из различных атомных групп.

2) При установлении корреляционной связи высокого порядка между расчетными данными, полученными с помощью программ Dragon 5.5 и Chem3D Ultra 6.0, найдя между ними численные зависимости с помощью наименьших квадратов, можно получить результаты, близкие к экспериментальным значениям.

3) Методы, предложенные в данной статье могут применяться для уменьшения экономических затрат при исследовании активности, фармакологических свойств разных исследуемых биологически активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 CS Chem3D Ultra Molecular Modeling and Analysis. 2001 Cambridge Soft. www.cambridgesoft.com.
- 2 Dragon Evaluation Version 5.5. -2007. (Software for Molecular Descriptor Calculations)
- 3 Электронный справочник: аминокислоты и белки. http://molbiol.edu.ru/appendix/02_01.html
- 4 Sweet, R.M. and Eisenberg, D. 1983. Correlation of sequence hydrophobicities measures similarity in three-dimensional protein structure. J. Mol. Biol. 171:479-488.
- 5 Mannhold R., Rekker R.F. The hydrophobic fragmental constant approach for calculating log P in octanol/water and aliphatic hydrocarbon/ water systems // Perspective in Drug Discovery and Design. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 2000. №18. P.1-18.
- 6 Эрнзаров К.К. Прогнозирование физико-химических свойств L-аминокислот на основании их химического строения экспериментально-статистическими методами. Известия НАН Кыргызской Республики, выпуск 3, 2011, Бишкек, стр. 8-12.
- 7 Mathcad, version 14.0.0.163 [build 701291152]
- 8 Microsoft Office Excel 2007
- 9 Джусупова К.А., Бакасова З.Б., Молдоярлова А.А. Диэфиры моноаминодикарбоновых кислот и их свойства // IV Всесоюз. конф. «Аминокислоты для сельского хозяйства, пищ. пром-ти, медицины и науч. иссл.»: М., 1988. – С.91.
- 10 Джусупова К.А., Бакасова З.Б. Синтез алифатических эфиров L – глутаминовой кислоты и их физико – химические свойства // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: М.; 1981. – С.167.
- 11 Пат. 3857962 США, кл. 426 – 3 (A23q 3/00 A 23g 3/30) Flavor preservation in sugar res chewing gum Composition and Candy products / Westall Edward B., Scanlan Jamas (США). Заявл. 31.10.73; Оpub. 31.12.74.

REFERENCES

- 1 CS Chem3D Ultra Molecular Modeling and Analysis. 2001 Cambridge Soft. www.cambridgesoft.com.
- 2 Dragon Evaluation Version 5.5. -2007. (Software for Molecular Descriptor Calculations)
- 3 Electronic handbook: amino acids and proteins (in Russ). http://molbiol.edu.ru/appendix/02_01.html
- 4 Sweet, R.M. and Eisenberg, D. 1983. Correlation of sequence hydrophobicities measures similarity in three-dimensional protein structure. J. Mol. Biol. 171:479-488.
- 5 Mannhold R., Rekker R.F. The hydrophobic fragmental constant approach for calculating log P in octanol/water and aliphatic hydrocarbon/ water systems // Perspective in Drug Discovery and Design. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 2000. №18. P.1-18.
- 6 Ernazarov K.K. Prognosis for physics-chemical properties of L-amino acids on the basis of its chemical structure by experimental-statistical methods // Proceedings of the Academy of Sciences of Kyrgyz Republic// 2011, volume 3, -p. 8-12 (in Russ).
- 7 Mathcad, version 14.0.0.163 [build 701291152]
- 8 Microsoft Office Excel 2007
- 9 Zhupupova K.A., Bakasova Z.B., Moldoyarova A.A. Diesters of monoaminomonocarboxylic acids and its properties// IV Soviet Union conference «Aminoacids for agriculture, food industry, medicine and scientific researches», Moscow, 1988. – p. 91. (in Russ.)

10 Zhusupova K.A., Bakasova Z.B. Synthesis of L - glutamic acid aliphatic esters and its physical-chemical properties // XII Mendeleev congress on general and applied chemistry. Moscow, 1981. – p.167, (in Russ).

11 Patent 3857962 USA, 426 – 3 (A23q 3/00 A 23g 3/30) Flavor preservation in sugar resses chewing gum Composition and Candy products / Westall Edward B., Scanlan James (USA). Application date 31.10.73; Published on 31.12.74.

A.З. Джуманазарова, К.К. Эрнazarov

(Қырғыз Республикасының Ұлттық ғылым академиясы Фитотехнологиялар инновациялық орталығы,
Бішкек, Қырғызстан)

АЛИФАТТЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЛИПОФИЛЬДІГІН АНЫҚТАП ЕСЕПТЕП ШЫҒАРУДА МОНОАМИНОМОНОКАРБОН ҚЫШҚЫЛЫ ЭФИРИ МЫСАЛЫН ҚОЛДАНУ

Резюме

Бұл мақалада кейбір алифаттық аминқышқылдарының липофильділік мөлшері Dragon 5.5, Chem3D Ultra 6.0 және инкремент әдісімен есептелген. Есептеудің дәлдігі липофильді аминқышқылдарының тәжірибедегі мөлшерімен салыстыру арқылы есептелді. Бұл әдістерді одан әрі қарай дамыта отырып, моноаминомонокарбон аминқышқылдары эфирінің липофильдігін есептеу жолдары табылды.

Тірек сөздер: липофильділік, аддитивтілік, атом топтарының липофильдігі, инкремент әдісі.

A.Z. Dzhumanazarova, K.K. Ernazarov

(Innovation Phytotechnology Centre, National Academy of Sciences of Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyzstan)

CALCULATING METHODS OF ALIPHATIC COMPOUND'S LIPOPHILICITY IN THE EXAMPLE OF THE ESTERS OF MONOAMINOMONOKARBOXYLIC ACIDS

Summary

In this article, the values of the lipophilicity of some aliphatic amino acids are calculated on the program Chem3D Ultra 6.0 and by using increments method. The accuracy of calculations has determined by comparing the experimental values of lipophilicity of amino acids. The calculated values of lipophilicity of esters monoaminomonokarboxylic amino acids have found by further developing these methods.

Keywords: lipophilicity, additivity, lipophilicity of atomic groups, increments method.

Поступила 26.08.2013 г.

Э.Т. МУРЗАБЕКОВА

(Институт Химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДЛЯ НАНОСТРУКТУР КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В ЖИДКОСТИ

Аннотация

В микроэмульсии (вода-толуол), на межфазной поверхности с использованием энергии импульсной плазмы получены наноструктуры кадмия. Наноструктуры кадмия получены в среде чистого толуола и в дистиллированной воде. Для полученных образцов проведен рентгенофазовый анализ и рассчитан размер частиц по полуширине дифракционных линий.

Ключевые слова: наночастицы и наноструктуры, микроэмульсия, рентгенофазовый анализ.

Тірек сөздер: нанобөлшектер және нанокұрылымдар, микроэмульсия, рентгендіфазалық талдау.

Keywords: nanoparticles and nanostructures, microemulsion, X-ray analysis.

Введение

В последнее время в направлении нанотехнологий большой практический интерес представляют стабилизация изолированных наночастиц и самоорганизация их в более сложные наноструктуры. Известно немало данных, посвященных синтезу и исследованию органических и неорганических нанослоев, нанопроводов, нанодисков и т.д.

Области применения таких материалов огромны: твердые смазки, химические сенсоры, транспортировка лекарств, катализаторы и т.д.

Наноматериалы, полученные на основе металлического кадмия, малоизучены, в основном работы посвящены получению и исследованию наностержней, нанотрубок халькогенидов кадмия. В работе [1] были синтезированы нанослои кадмия с гексагональной сингонией, термическим разложением порошка CdS.

По литературным данным, различные одномерные наноструктуры CdO как нанопроволоки, наноиглы, наноленты и наностержни были синтезированы твердотельной трансформацией металл - органических рамок, паро-фазовым транспортом с помощью темплатного метода и методом термического расщепления [1].

Нанопроводы гидроксида кадмия как темплатные соединения были трансформированы в полупроводниковые наноматериалы [2] оксида кадмия прокаливанием при 350С на воздухе в течение 3ч.

Все известные технологии получения наноструктур кадмия наряду со своими достоинствами имеют и ряд определенных недостатков, в связи с этим поиск перспективных методов получения является актуальным.

В последнее время очень интересным являются закономерности формирования наноразмерных объектов на границе двух фаз, которые открывают возможности создания принципиально нового поколения наноустройств, многоуровневая архитектура которых базируется именно на присущем наночастицам уникальном свойстве самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли как в объеме дисперсии, так и на межфазных поверхностях [3].

Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров.

Микроэмульсии типа «вода в масле» (или обратные мицеллы) в последнее время привлекают все большее внимание как микрореакторы для получения наночастиц. Высокодисперсные капли воды представляют собой идеальные микрореакторы для получения микрочастиц, а размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых наночастиц [4].

Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой частиц дисперсной фазы, а также реологическими свойствами межфазных адсорбционных слоёв, образованных поверхностно-активными веществами. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью и большой поверхностью раздела между фазами, они могут служить универсальной средой для проведения многих химических синтезов, в том числе и для получения твёрдых наночастиц.

Экспериментальная часть

Для получения наноструктур нами предложена импульсная плазма в жидкости (ИПЖ) и микроэмульсия, которая создается с помощью высокоскоростной магнитной мешалки (Рис. 1). Наночастицы формируются из пара или расплава, возникающих в результате воздействия единичного импульса при давлениях 3-10 кбар и температурах -10^4 - 10^5 К. Далее протекает самосборка наночастиц на межфазной поверхности между двумя несмешивающимися жидкостями за счет энергии поверхностного натяжения. Получение самоорганизованных наноструктур с использованием импульсной плазмы [5] имеет свои преимущества: возможность регулирования энергии единичного импульса позволяет увеличить долю

частиц с наноразмерами, а применение в качестве реакционной среды - диэлектриков способствует стабилизации формирующихся наночастиц компонентами среды.

Для наноструктурирования на межфазных областях в качестве электродов был взят металлический кадмий 98,90 % чистоты. Наноструктурирование кадмия проводилось в водно-толуольной микроэмульсии с использованием высокоскоростной магнитной мешалки, в результате чего были получены две фракции - тяжелая (осадок) и легкая (всплывшая на поверхность эмульсии). В полученных образцах легкая фракция аккуратно отделялась от поверхности эмульсии, а осадок отфильтровывали и хорошо просушивали.

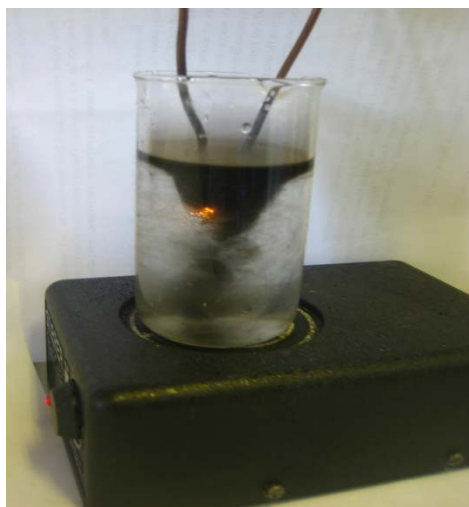


Рисунок 1 – Процесс диспергирования металла в микроэмульсии с использованием энергии ИПЖ

Полученные в микроэмульсии дисперсные порошки подвергали анализу на рентгеновском аппарате Rigaku Geigerflex X-Ray Diffractometer с Cu K_α - излучением. Дифрактограмма осадка, продукта диспергирования кадмия содержала рефлексы (002), (100), (101), (102), (103) и (112) (рис.2), относящиеся к металлическому кадмию. Кристаллическая решетка кадмия гексагональная, с параметрами $a_{\text{лит.}}=2,9793?$, $c_{\text{лит.}}=5,6181?$. Экспериментальные параметры кристаллической решетки частиц кадмия, выпавших в осадок эмульсии (вода-толуол): $a_{\text{эксп.}}=3,176757?$, $c_{\text{эксп.}}=5,46586?$. Были также обнаружены дифракционные линии оксида кадмия CdO с рефлексами (220) (311) кубической кристаллической решеткой с параметром $a_{\text{эксп.}}=4,73477?$, ($a_{\text{лит.}}=5,273?$). Определены дифракционные линии CdCO_3 с рефлексами (012), (104), (202), (024), (115), (102) имеющую тригональную кристаллическую решетку с параметрами $a_{\text{эксп.}}=4,76469?$ и $c_{\text{эксп.}}=13,84346?$, ($a_{\text{лит.}}=4,930?$, $c_{\text{лит.}}=16,27?$), а кристаллическая решетка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ гексагональная с рефлексами (001), (100), (102), и (110), где $a_{\text{эксп.}}=3,51904?$, $c_{\text{эксп.}}=5,18070?$ ($a_{\text{лит.}}=3,496?$, $c_{\text{лит.}}=4,702?$). По полуширине

выявленных рефлексов, с использованием формулы Шеррера, для каждой фазы рассчитаны размеры частиц:

$$D(\text{Cd})=15.7\text{нм}; D(\text{CdO})=17\text{нм}; D(\text{CdCO}_3)=17,64\text{нм}; D(\text{Cd}(\text{OH})_2)= 16\text{нм}.$$

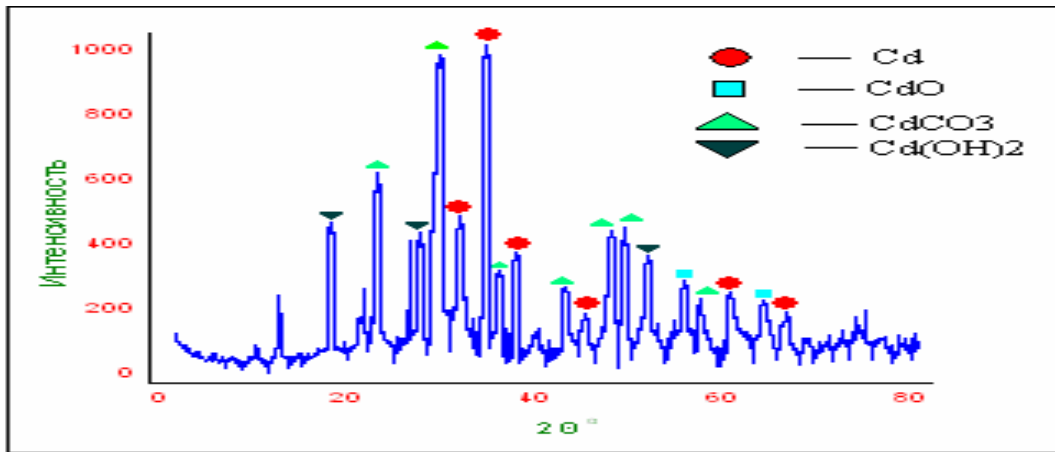


Рис.2. Дифрактограмма наночастиц кадмия, выпавших в осадок, в системе (вода-толуол)

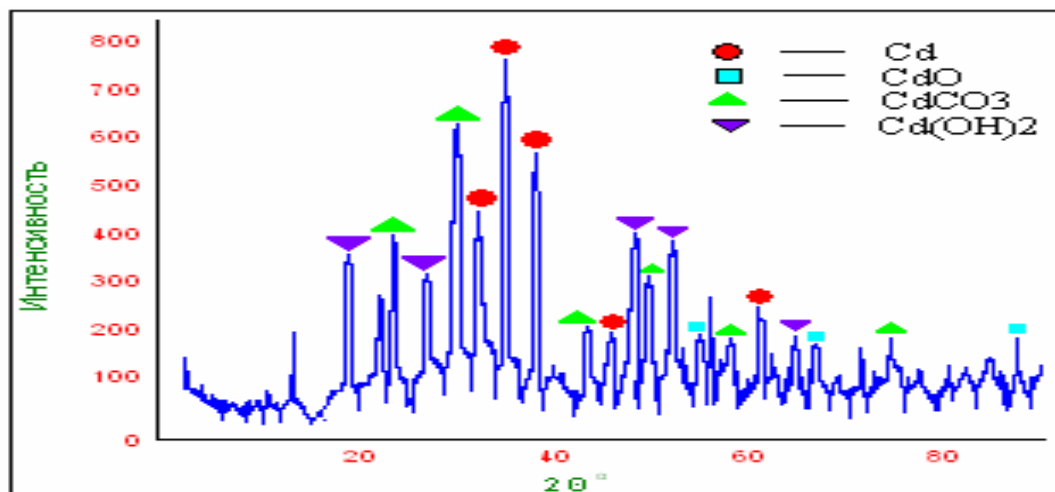


Рисунок 3 – Дифрактограмма наночастиц кадмия, всплывшего на поверхность эмульсии (вода-толуол)

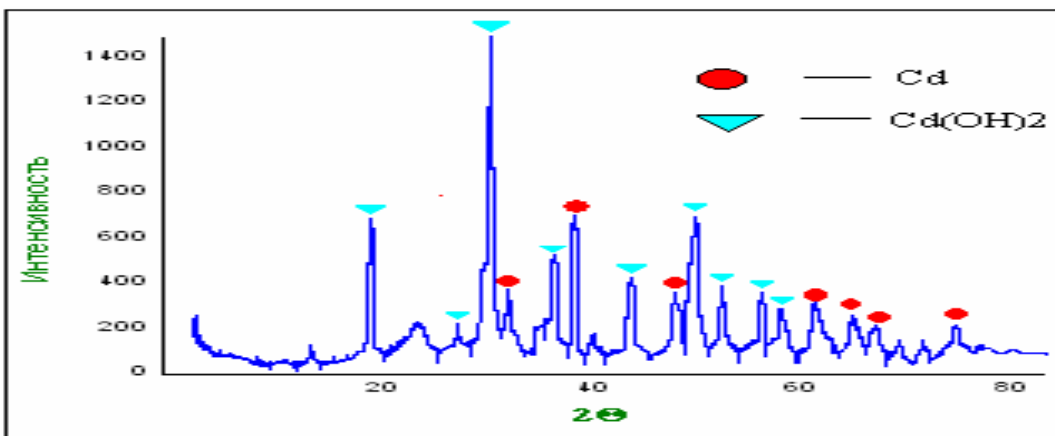


Рисунок 4 – Дифрактограмма наночастиц кадмия, полученного в воде

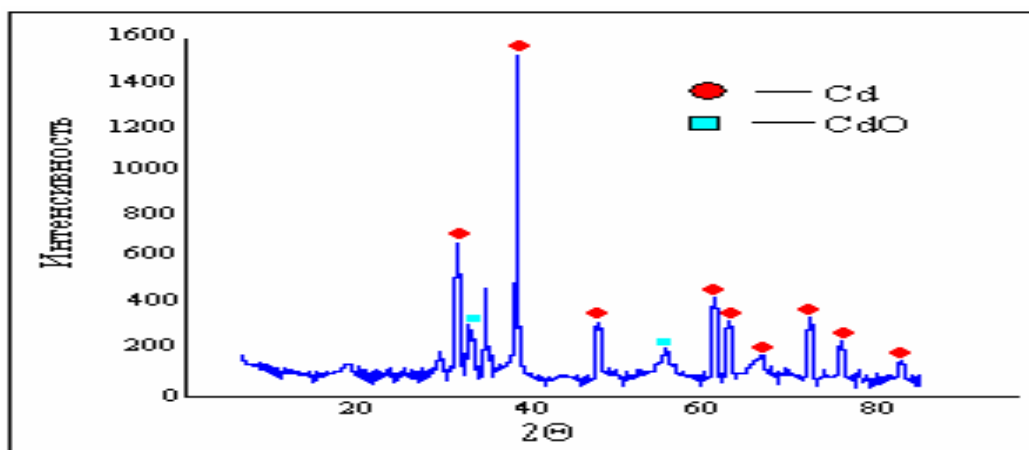


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца наночастиц кадмия, полученных в чистом толуоле

Для легкой фракции образца кадмия выявлены такие же рефлексы, что и для тяжелой фракции, но здесь дифракционные линии менее выражены.

Параметры кристаллической решетки легкой фракции, для металлического кадмия равна $a_{\text{эксп}}=2,89963?$, $c_{\text{эксп}}=5,65593?$. Кристаллическая решетка CdO кубическая с параметром $a_{\text{эксп}}=4,5786?$. Карбонат кадмия CdCO_3 имеет тригональную кристаллическую решетку с параметрами $a_{\text{эксп}}=4,08286?$, $c_{\text{эксп}}=16,7953?$. Параметры кристаллической решетки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ $a_{\text{эксп}}=3,74282?$, $c_{\text{эксп}}=4,71737?$ ($a_{\text{лит.}}=3,496?$, $c_{\text{лит.}}=4,702?$) с гексагональной структурой. Размер частиц составил: $D(\text{Cd})=19,64\text{нм}$; $D(\text{CdO})=22,3\text{нм}$; $D(\text{CdCO}_3)=21,5\text{нм}$; $D(\text{Cd}(\text{OH})_2)=16,3\text{нм}$.

Обработка дифрактограмм наночастиц кадмия синтезированных в воде показывают, что частицы кадмия имеют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами кристаллических решеток: $a_{\text{эксп}}=3,01199?$, $c_{\text{эксп}}=5,73735?$. Кристаллическая решетка наноструктур $\text{Cd}(\text{OH})_2$ моноклинная с параметрами $a_{\text{эксп}}=5,93525?$, $b_{\text{эксп}}=10,38348?$, $c_{\text{эксп}}=3,51046?$, а литературные данные $\gamma\text{Cd}(\text{OH})_2$ $a_{\text{лит.}}=5,63?$, $b_{\text{лит.}}=10,18?$, $c_{\text{лит.}}=3,40?$. Размер частиц которых составил: $D(\text{Cd})=15,14\text{нм}$; $D(\text{Cd}(\text{OH})_2)=18,25\text{нм}$.

Обработка дифрактограмм наночастиц кадмия синтезированных в чистом толуоле показывают, что частицы кадмия имеют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a_{\text{эксп}}=2,9927?$, $c_{\text{эксп}}=1,6352?$, где литературные данные $a_{\text{лит.}}=2,9793?$, $c_{\text{лит.}}=5,6181?$. Кристаллическая решетка CdO кубическая, параметр $a_{\text{эксп}}=4,7273?$. Размер частиц составляет: $D(\text{Cd})=20,8\text{нм}$; $D(\text{CdO})=12\text{нм}$.

Заключение

Впервые были проведены работы по диспергированию металлического кадмия с использованием энергии ИПЖ в среде толуола, в воде и в микроэмульсии (вода-толуол), где использована суммарная энергия ИПЖ и энергия поверхностных натяжений на межфазной поверхности. Изучен фазовый состав полученных соединений и определен их размер. Из выше приведенных экспериментальных данных наблюдается изменения в параметрах кристаллических решеток синтезированных соединений. Для продуктов, полученных в микроэмульсии размер частиц металлического кадмия, оксида кадмия, карбоната кадмия и гидроксида кадмия намного меньше по сравнению с размерами частиц, полученных в чистом толуоле, с использованием энергии ИПЖ. Таким образом, при диспергировании кадмия в микроэмульсии под воздействием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии поверхностных натяжений происходит существенное уменьшение размера частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 J.Zhao, Ch.Ye et.al \Synthesis of single crystalline cadmium nanosheets by a thermal decomposition method // Journal of Crystal Growth 277 (2005) 445-449.
- 2 Mingfu Ye, Haizeng Zhong et al. //Ultralong Cadmium hydroxide nanowires: Synthesis, characterization, and transformation into CdO Nanostrands // Langmuir, 2007, 23 (17), pp 9064-9068.
- 3 Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. // Успехи химии 72 (2) 2004. –С. 129.

- 4 Сергеев Г.Б. Нанохимия / Учебное пособие.- М.: Книжный дом, 2009. С.28-34
- 5 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Кыргызпатент. Бишкек, 2002. 264с.

REFERENCES

- 1 J.Zhao, Ch.Ye et.al \Synthesis of single crystalline cadmium nanosheets by a thermal decomposition method // Journal of Crystal Growth 277 (2005) 445-449.
- 2 Mingfu Ye, Haizeng Zhong et al. // Ultralong Cadmium hydroxide nanowires: Synthesis, characterization, and transformation into CdO Nanostrands // Langmuir, 2007, 23 (17), pp 9064-9068.
- 3 Roldugin V.I. Self-organization of nanoparticles at interfaces / Russian Chemical Reviews 72 (2) 2004. –p. 129. (in Russ.)
- 4 Sergeyev G.B. Nanochemistry / Textbook. –М.: Knizhnyy dom, 2009, p. 28-34. (in Russ.)
- 5 Sulaimankulova S.K., Asanov U.A. Power-intensive environments in the plasma spark. Kyrgyzpatent. Bishkek, 2002. 264 p. (in Russ.)

Мурзабекова Э.Т.

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясынын,
Химия және Химиялық технологиялар институты, Бішкек, Қырғызстан)

СҰЙЫҚТЫҚТАҒЫ ИМПУЛЬСТЫ ПЛАЗМА ЭНЕРГИЯСЫН ПАЙДАЛАНУ АРҚЫЛЫ ФАЗААРАЛЫҚ БЕТТІКТЕН АЛЫНҒАН КАДМИЙ НАНОҚҰРЫЛЫМЫНА АРНАЛҒАН ФАЗАЛЫҚ ТАЛДАУ ЖӘНЕ БӨЛШЕКТЕР ӨЛШЕМІН АНЫҚТАУ

Резюме

Микроэмульсияда (су-толуол) импульстік плазма энергиясын пайдалана отырып фазааралық беттіктен кадмий нанокұрылымдары алынды. Кадмий нанокұрылымдары таза толуол және тазартылған су ортасынан алынды. Үлгілерді алу үшін дифракциялық сызықтың жартылай көлденең бөлшегінің өлшемі есептеп шығарылды.

Тірек сөздер: нанобөлшектер және нанокұрылымдар, микроэмульсия, рентгендіфазалық талдау.

Murzabekova E.T.

(Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan)

PHASE ANALYSIS AND DETERMINING SIZE OF PARTICLES FOR THE NANOSTRUCTURES OF CADMIUM, GOT ON AT THE INTERFACE, WITH THE USE OF ENERGY OF IMPULSIVE PLASMA IN A LIQUID

Summary

In a microemulsion(water-toluene), on a interface, with the use of energy of impulsive plasma the nanostructures of cadmium are got. The Nanostructures of cadmium are got in the environment of clean toluene and in the distilled water. For the got standards a X-ray analysis is conducted and the size of particles is expected on the semiwidth of diffraction lines.

Keywords: nanoparticles and nanostructures, microemulsion, X-ray analysis.

Поступила 07.10.2013 г.

А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ, Т.Э. ГАИПОВ, У.А. АБДУВАЛИЕВА

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского», г. Алматы)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Аннотация

Исследовано электрохимическое поведение элементного селена в сернокислом растворе методом электролиза в гальваностатических условиях. Изучено влияние плотности тока, концентрации серной кислоты и температуры электролита, продолжительности электролиза на выход по току (ВТ) окисления и восстановления селена. Показано, что селен проявляет высокую электрохимическую активность в составе селен-графитового электрода.

Ключевые слова: электрохимия, селен, композиционный селен-графитовый электрод.

Тірек сөздер: электрохимия, селен, композитті селен-графит электроды.

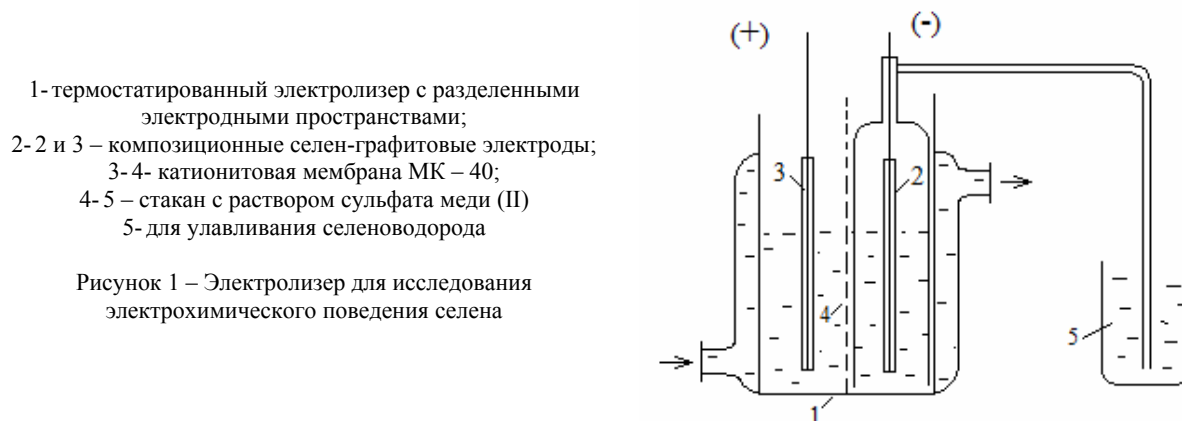
Keywords: electrochemistry, selenium, composite selenium - a graphite electrode.

Вопросами электрохимического поведения селена и его соединений занимался ряд ученых [1, 2]. Еще в XIX веке (1829) учеными были сделаны попытки получения селена электрохимическим методом. (Магнус, позднее Бертолет). Позднее в трудах [3, 4] были опубликованы работы, которые отражали неоднозначные данные. Причиной этому являются неучтенные к тому времени полупроводниковые свойства селена, а также пребывание последнего в разных аллотропических модификациях.

Цель данной работы заключается в исследовании электрохимического поведения элементарного селена в составе композиционного электрода в сернокислых растворах при электрохимической поляризации. Композиционный селен-графитовый электрод был изготовлен по специально разработанному методу профессором А. Баешовым с сотрудниками [5]. Одним из существенных преимуществ данного электрода является его малоотходность, т.к. осыпающийся на дно в процессе электролиза порошок графита может повторно использоваться для приготовления селен-графитового электрода. Кроме того, метод позволяет сформировать электрод с развитой поверхностью без дополнительного связующего компонента при атмосферном давлении и невысокой температуре [5-7].

В качестве анода и катода использовались сера-графитовые композиционные электроды. Одновременно исследовались и анодное окисление и катодное восстановление селена.

Изучены такие параметры, как зависимость ВТ растворение селена от плотности анодного и катодного токов, концентрации серной кислоты, продолжительности электролиза и температуры электролита. Электролиз проводили в электролизере с разделенными электродными пространствами с герметизированной катодной камерой (рисунок 1). В качестве электродов использовали селенграфитовые электроды, так как высокое сопротивление селена ($10^5 - 10^{11}$ ом·см) затрудняет использование чистого селена в качестве анода и катода.

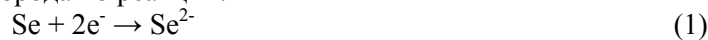


- 1-термостатированный электролизер с разделенными электродными пространствами;
 2-2 и 3 – композиционные селен-графитовые электроды;
 3-4- катионитовая мембрана МК – 40;
 4-5 – стакан с раствором сульфата меди (II)
 5- для улавливания селеноводорода

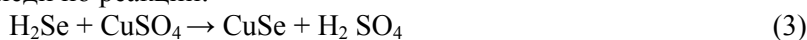
Рисунок 1 – Электролизер для исследования электрохимического поведения селена

Поэтому были использованы композиционные электроды, состоящие из смеси селена с графитом, соотношение (вес) Se:C = 1:1. Как показали предварительные исследования, при поляризации селенграфитового электрода в катодном пространстве селен восстанавливается до селенид-ионов и сразу же взаимодействует с ионами водорода, образуя селеноводород, а в анодном пространстве селен растворяется с образованием селенит- и селенат-ионов.

В сернокислом растворе при катодной поляризации наблюдается интенсивное восстановление селен-электрода с образованием селеноводорода по реакции:



Образовавшийся на катоде селеноводород через газовую трубку улавливался слабокислым раствором сульфата меди (II). Свежеобразованный селеноводород, взаимодействуя с сульфатом меди, образует порошок селенида меди по реакции:



Рентгенофазовым методом установлено, что полученный порошок имеет состав CuSe (рис. 2).

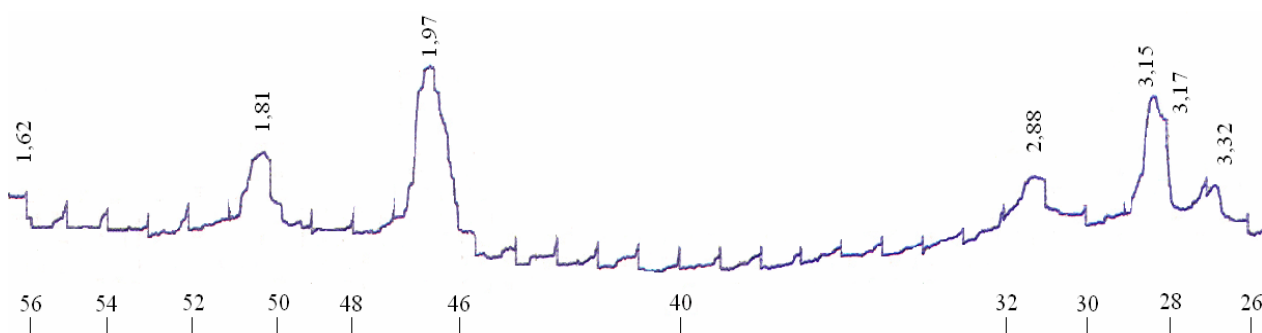
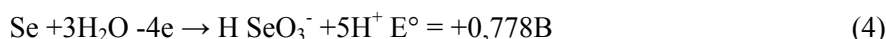


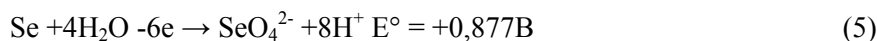
Рисунок 2 – Рентгенограмма селенида меди, номер картотеки: (ASTM 34-171; 20-1020)

По окончании процесса электролиза в улавливающем H_2Se из католита слабокислом растворе определяли количество селенида меди гравиметрическим методом.

В анодном пространстве наблюдается интенсивное растворение селена в составе композиционного электрода с образованием селенистой кислоты или смеси селенистой и селеновой кислот.



Общее содержание ионов селена анодного пространства определяли титриметрическим методом.



Влияние плотности тока на электрохимическое поведение селена показано на рисунке 3. Как видно, с увеличением анодной плотности тока ВТ образования селенит-иона увеличивается (рисунок 3, кривая 1). Проведенные анализы показывают, что образование селенат-ионов очень незначительно. В катодном пространстве с увеличением плотности тока образование селеноводорода уменьшается (рисунок 3, кривая 2), по-видимому, это связано с частичным окислением селеноводорода растворимым кислородом и образованием элементарного красного селена. В связи с этим ВТ образования коллоидного селена с увеличением плотности тока растет (рисунок 3, кривая 3).

Следует отметить, что в аналогичных условиях без наложения поляризации, при комнатной температуре композиционный селен-графитовый электрод практически не растворяется и раствор остается бесцветным.

Изучение влияния температуры раствора на электродные процессы показало, что с ее увеличением ВТ окисления селена незначительно растет (рисунок 4, кривая 1), а при катодной поляризации до 43°C ВТ образования селеноводорода и красного аморфного селена незначительно растет, затем снижается. Дальнейшее повышение температуры электролита до 63°C ведет к понижению ВТ образования селеноводорода, что объясняется протеканием побочных реакций, т.е. снижением перенапряжения реакции восстановления ионов водорода.

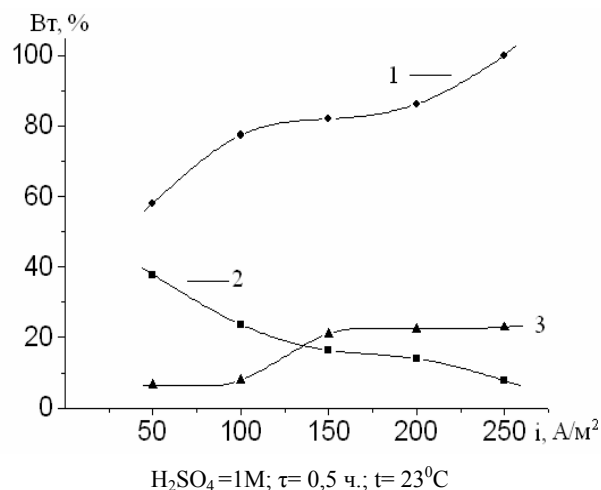


Рисунок 3 – Влияние плотности тока на ВТ растворения селена: 1 – селенит ион на аноде; 2 – селеноводород; 3 – красный коллоидный селен

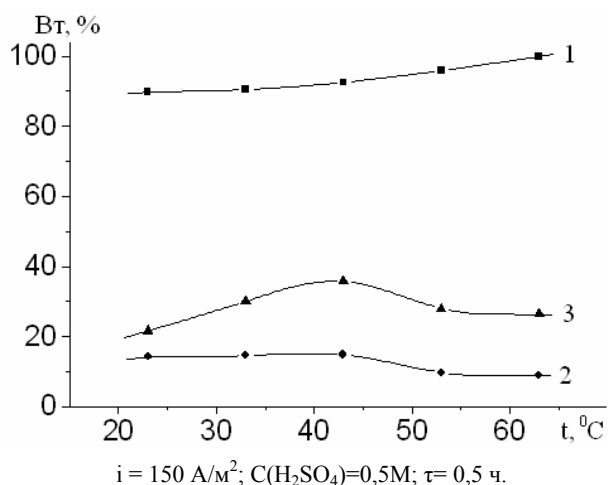


Рисунок 4 – Зависимость выхода по току растворения селена от температуры раствора: 1 – селенит ион; 2 – селеноводород; 3 – красный коллоидный селен

Исследование влияния продолжительности электролиза на электродные процессы элементарного селена проводились в пределах 5-60 минут (рисунок 5).

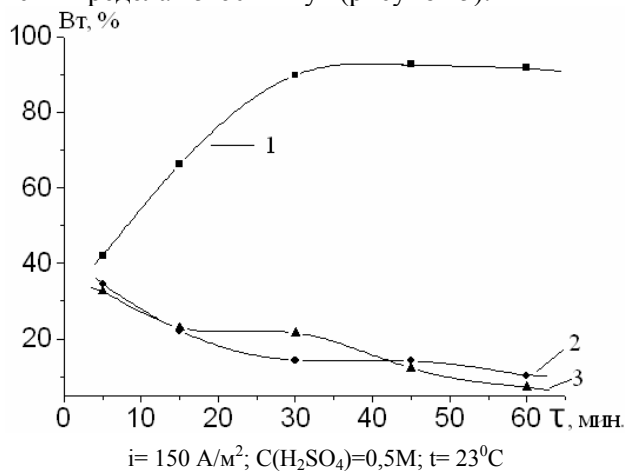


Рисунок 5 – Влияние продолжительности электролиза на ВТ селена: 1 – селенит ион; 2 – селеноводород; 3 – красный коллоидный селен

Установлено, что с увеличением продолжительности электролиза ВТ окисления селена с образованием селенит-ионов на аноде увеличивается до 30 минут, а затем практически остается постоянным (рисунок 5, кривая 1). Тогда как ВТ восстановления селена с образованием селеноводорода уменьшается, что связано с пассивацией электрода (рисунок 5, кривые 2, 3).

Таким образом, впервые исследовано электрохимическое поведение селена в составе композиционного электрода в сернокислой среде методом гальваностатического электролиза и установлены закономерности растворения селена на аноде и катоде в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. –Алма-Ата.: Наука, 1989. -170 с.
- 2 Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. 2-е изд., перераб.и доп. –М.: Металлургия, 1968. -339 с.
- 3 Fink C.S. Alpern D.K. Trans. Amer. Electrochem. Soc. -1932, v. 62, -p. 369.
- 4 Sella G. Ricerca Scient... -1939, v. 10, -p. 1193.
- 5 Баешов А., Сарбаева Қ.Т., Серазитдинова Г., Баешова А. Способ получения селенографитового электрода / Предпатент РК № 18474, бюл. № 5, 2007.
- 6 Баешов А., Бейбитова А.Д., Журинов М.Ж., Баешова А.К., Лисова И.В. Электрохимическое поведение серы, селена, теллура и их кислородных соединений в водных растворах // Тез.докл. VII Всес. конф. по электрохимии, т.2-Черновцы, 1988.-86 с.
- 7 Баешов А.Б., Серазитдинова Г.Ш., Баешова С.А. Изучение электрохимического поведения селенового электрода в кислых растворах при анодной поляризации. Доклады НАН РК, 2005, №4, -с. 85.

REFERENCES

- 1 Bayeshov A. Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Elektrokhimiya of selenium, tellurium and polonium. – Alma-Ata. : Science, 1989. -170 pages.
- 2 Kudryavtsev A.A. Chemistry and technology of selenium and tellurium. 2nd prod. перераб.и additional – М: Metallurgy, 1968. -339 pages.
- 3 Fink C.S. Alpern D.K. Trans. Amer. Electrochem. Soc. -1932, v. 62, - p. 369 .
- 4 Sella G. Ricerca Scient... -1939, v. 10, - p. 1193 .
- 5 Bayeshov A. Sarbayeva Қ. T. Serazitdinova G., Bayeshova A. Way of receiving a selenografitovy electrode / Predpatent of RK No. 18474, bulletin No. 5, 2007.
- 6 Bayeshov A. Beybitova A.D. Zhurinov M.Zh., Bayeshova A.K. Lisova I.V. Electrochemical behavior of sulfur, selenium, tellurium and their oxygen connections in water solutions//Tez.Dokl. VII Vses. конф. in electrochemistry, т.2-Chernovtsy, 1988.-86 pages.
- 7 Bayeshov A.B. Serazitdinova G. Sh., Bayeshova S. A. Studying of electrochemical behavior of a selenic electrode in sour solutions at anode polarization. НАН РК reports, 2005, No. 4, - page 85.

Ә.Б. Баешов, Н.С. Иванов, Т.Ә. Гаипов, У.А. Абдувалиева

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ

СЕЛЕННИҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Резюме

Селеннің электрохимиялық қасиеті күкірт қышқылы ерітіндісінде гальваностатикалық электролиз әдісі арқылы зерттелді. Селеннің тотығу және тотықсыздану ток шығымына (ТШ) ток тығыздығының, күкірт қышқылы концентрациясының және температурасының, электролиз ұзақтығының әсері зерттелді. Селен селен-графит электроды құрамында жоғары электрохимиялық белсенділік көрсететіндігі анықталды.

Тірек сөздер: электрохимия, селен, композитті селен-графит электроды.

A.B. Bayeshov, N.S. Ivanov, T.E. Gaipov, U.A. Abduvaliyeva

(JSC Institute of the Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SELEN IN SULFURIC ACID SOLUTION

Summary

It was investigated electrochemical behaviour of selen in sulfuric acid on polyarization by direct current. Influence of density of current, concentration of sulfuric acid and temperature of electrolyte, electrolysis duration on an exit on current of oxidation and selenium restoration is studied. It is shown that selenium shows high electrochemical activity in structure selenium - a graphite electrode.

Keywords: electrochemistry, selenium, composite selenium - a graphite electrode.

Поступила 22.09.2013 г.

УДК 539.216.2:539.3

У.БЕСТЕРЕКОВ, А.А.БОЛЫСБЕК, У.Б.НАЗАРБЕК

(Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, Шымкент)

РАСЧЕТНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ВОДЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ВОЛНОВОЙ ТЕОРИИ

Аннотация

Применительно ко всем фазовым разновидностям водной структуры с позиции новейшей квантово-волновой теории строения воды получены количественные сведения о структурных составляющих и некоторых параметрических и физико-химических показателях последней. Показано, что в интервале температуры от 0К до 546,15 К в водной структуре имеет место 18 полноценно завершенных структурных образований и одно переходное незавершенное структурное состояние, которое наблюдается при 273К и соответствует числу координационных слоев в водном ферми – комплексе, равному 8,53.

Ключевые слова: квантово-волновая теория, молекула Ферми, потенциал Ферми, свободная вода, водный Ферми-комплекс.

Тірек сөздер: квантты-толқынды теория, Ферми молекуласы, Ферми әлеуеті, бос су, сулы ферми-кешен.

Key words: quantum-wave theory, Fermi molecule, Fermi potential, free water, bound water, water Fermi-complex.

Структурные и свойственные особенности всеобщие известной воды и ныне являются объектом пристального внимания ученых и специалистов. Вода, несмотря на ее вездесущность и доступность, все еще остается загадкой. Исследования по данной тематике, преимущественно с использованием традиционных методов и подходов, проводятся в странах ближнего зарубежья в МГУ им. М.В. Ломоносова Зацепиной Г.Н.Шахпароновым М.И., в Новосибирском государственном университете Наберухиным Ю.И., в институте физической химии РАН Чураевым Н.В., в Санкт-Петербургском государственном университете Вуксом М.Ф., Полтарацким Г.М., в институте теоретической физики АН Украины Антонченко В.Я., в институте коллоидной химии и химии воды им. Думанского Овчаренко В.Д., Тарасеевичем Ю.И., в институте технической теплофизики АН Украины Манком В.В., в научно-исследовательском институте традиционных методов лечения Зениным С.В. и другими. В странах дальнего зарубежья подобного рода исследования проводятся в США, Японии, Германии, Канаде, Англии, Франции. На сегодня создано большое множество теорий и положений о структуре воды и ее свойствах. Однако ни одна из них не позволяет полноценно раскрыть причинно-следственные основы и суть большого разнообразия физико-химических, тепловых и иных особенностей воды [1-4].

Анализ современного состояния знаний по теории строения конденсированных фаз показывает, что в искомой области науки все еще достигнуты достаточно скромные результаты. На сегодня, как для теоретических исследований, так и для практических задач наибольшее значение имеет так называемая молекулярная теория явлений переноса в конденсированных системах, отличительная особенность, которой сводится к тому, что здесь связи структуры конденсированной фазы со свойствами ее структурных составляющих придаётся первостепенное значение. На основе достижений молекулярной теории сделан ряд существенной научной значимости обобщений и выводов. На сегодня не вызывают возражений суждения о том, что конденсированные системы могут быть подразделены на системы простые, сложные и квантовые. Как в простых, так и в сложных конденсированных системах тепловое движение их структурных составляющих и закономерности их распределения подчиняются законам классической механики и статистике нормального распределения Максвелла-Больцмана. В отличие от этого кинетические и энергетические характеристики структурных элементов квантовых жидкостей подчиняются закономерностям квантовой статистики Ферми-Дирака. В основе последних лежат новые научные положения о том, что любая совокупность материальных микро- или макрочастиц в условиях,

когда их тепловая длина волны λ_T сравнима со средним расстоянием между ними, проявляет одновременно с корпускулярными также и волновые свойства. На сегодня принято считать, что квантовые жидкости – одна из широко распространенных форм существования материи во вселенной [5,6].

Квантово-волновые представления, закономерности квантовой статистики на сегодня в мировой практике для описания свойств и структуры воды все еще не находят должного применения. По нашему мнению, предложенная нами сравнительно недавно [7,8] квантово-волновая теория строения водных структур позволит раскрыть все еще неизвестные закономерности конденсированного состояния веществ, установить научно-обоснованные причинно-следственные основы многообразий нормальных и аномальных поведений воды. Это, вне сомнения, способствует невиданному прорыву и прогрессу в областях науки, техники и технологии, непосредственно связанных с водными процессами.

В качестве объектов исследования выбраны все фазовые разновидности воды, свойства которых достаточно хорошо изучены экспериментально [1-3,9-13]. Результаты теоретических исследований получены на базе принципиальных положений новой структурной модели воды, которая от известных на сегодня отличается тем, что в основе ее использованы современные представления о квантово-волновой сущности материальных частиц. При этом водная среда рассматривается как гомогенная система, состоящая из двух составных частей – свободных молекул воды и связанных водных ферми-комплексов. В объеме водной среды между ее составными частями в установившемся режиме поддерживается динамическое равновесие. Равновесное состояние водной среды может быть нарушено в результате воздействия температуры. Результаты вычислительных экспериментов показали, что сдвиг равновесия в водной среде сопровождается формированием водных ферми-комплексов или их деструкцией – распадом. В основе вычислительных экспериментов использованы как общеизвестные, так и новые расчетные выражения [14,15], полученные впервые на базе общепризнанных фундаментальных закономерностей выдающихся ученых - физиков Ландау и Лифшиц, установленных [6] применительно к особому типу конденсированного состояния веществ - квантовых жидкостей.

Как было показано нами ранее [7,8,14,15], наиболее новые и достаточно убедительные сведения о структуре и свойствах воды удастся получить на основе квантово-волновых представлений. Установлено, что волновое уравнение де Бройля справедливо и для молекулярных частиц типа отдельных молекул воды. В пределах линейного размера отдельной водной ферми-молекулы образуется стоячая волна, длина которой такова, что на протяжении диаметра водной молекулы укладывается целое число полувольт ($n_{1/2}$). Образование подобной стоячей волны обусловлено волновым процессом, вызванным движением электронов в рамках линейного размера водной молекулы. В общем случае такой волновой процесс осуществляется трехмерно и результирует пространственные эффекты. Важной характеристикой такого трехмерного волнового процесса является то, что на внешних границах линейного размера водной молекулы амплитуда стоячей волны обращается в нуль. Такая стоячая волна не перемещается в пространстве, она способна лишь передавать энергию в водное окружение, создавая тем самым здесь импульсное пространство. В силу этого отдельная водная молекула ведет себя подобно ферми-частице, которая в зависимости от уровня ее ферми-потенциала, передаваемого в окружающее пространство квантованно в виде энергии электромагнитного излучения, свое импульсное пространство заполняет свободными водными молекулами дискретно, и в общем случае может иметь одну и более координационных сфер. Такая водная структура может быть названа водным ферми-комплексом и формируется в зависимости от температуры в объеме всех разновидностей - твердой, жидкой и парообразной воды, имеет вполне определенную конфигурацию и геометрические размеры. Все структурные и свойственные особенности воды являются прямым следствием взаимопревращений и динамических переходов, осуществляемых в системе, содержащей свободные водные молекулы и связанные водные ферми-комплексы.

В таблице приведены результаты теоретических исследований состава структурных составляющих и некоторых параметрических и физико-химических показателей водной наноструктуры в интервале $T=0$ К до $T=546,15$ К в расчете на один моль.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что на основе квантово-волновых представлений удастся установить основные структурно - параметрические характеристики водной

наноструктуры и на их основе вычислить расчетным путем физико-химические показатели всех ее фазово - составных разновидностей.

Таблица 1 – Структурно-параметрические характеристики и физико-химические показатели водной наноструктуры

T, K	Число свободных молекул	Фактор упаковки комплексов	Плотность свободных молекул, г/см ³	Плотность комплексов, г/см ³	Общая плотность, г/см ³	Общий удельный объем, см ³ /моль	Удельный объем свободных молекул, см ³ /моль	Удельный объем комплексов, см ³ /моль	Удельный объем свободных пустот, см ³ /моль
0	6,00E+23	0,000000	5,38E-01	1,90E-03	0,53946	33,357858	2,254768	0,00E+00	3,11E+01
3,76	5,87E+23	0,106436	5,42E-01	1,37E-02	0,55619	32,354465	2,206879	3,44E+00	2,67E+01
14,3	5,62E+23	0,182975	5,46E-01	3,92E-02	0,58546	30,736908	2,111101	5,62E+00	2,30E+01
32,18	5,24E+23	0,231198	5,38E-01	8,08E-02	0,61928	29,05831	1,967433	6,72E+00	2,04E+01
57,21	4,73E+23	0,295465	5,25E-01	1,44E-01	0,66879	26,907146	1,775877	7,95E+00	1,72E+01
89,39	4,09E+23	0,360220	4,99E-01	2,36E-01	0,73503	24,482307	1,536431	8,82E+00	1,41E+01
128,72	3,32E+23	0,423136	4,51E-01	3,66E-01	0,81645	22,040823	1,249096	9,33E+00	1,15E+01
175,21	2,43E+23	0,475895	3,65E-01	5,39E-01	0,90449	19,895444	0,913872	9,47E+00	9,51E+00
228,54	1,41E+23	0,501711	2,29E-01	7,48E-01	0,97718	18,415471	0,530759	9,24E+00	8,65E+00
273	8,60E+22	0,438324	1,43E-01	8,57E-01	0,99987	17,99757	0,32324	7,89E+00	9,79E+00
274,95	1,41E+23	0,431455	2,35E-01	7,65E-01	0,99993	17,99649	0,530759	7,76E+00	9,70E+00
283,8	2,43E+23	0,409828	4,04E-01	5,96E-01	0,99963	18,001891	0,913872	7,38E+00	9,71E+00
299,8	3,32E+23	0,389887	5,50E-01	4,46E-01	0,99659	18,056804	1,249096	7,04E+00	9,77E+00
322,96	4,09E+23	0,368003	6,71E-01	3,17E-01	0,98809	18,212137	1,536431	6,70E+00	9,97E+00
353,26	4,73E+23	0,341187	7,63E-01	2,09E-01	0,97166	18,520089	1,775877	6,32E+00	1,04E+01
390,72	5,24E+23	0,308891	8,22E-01	1,23E-01	0,94513	19,039952	1,967433	5,88E+00	1,12E+01
435,33	5,62E+23	0,273074	8,44E-01	6,07E-02	0,90512	19,881596	2,111101	5,43E+00	1,23E+01
487,09	5,87E+23	0,224214	8,24E-01	2,09E-02	0,84468	21,304198	2,206879	4,78E+00	1,43E+01
546,15	6,00E+23	0,000000	7,59E-01	2,69E-03	0,7612	23,640607	2,254768	0,00E+00	2,14E+01

Результаты расчетов показывают, что всем агрегатно-фазовым модификациям воды свойственны характерные особенности типичных представителей квантовых конденсированных систем. Закономерности изменения их параметрических характеристик и физико-химических показателей подчиняются общепризнанным на сегодня теоретическим положениям квантовой статистики.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Эрдей-Груз. Т. Явление переноса в водных растворах. - М.: Мир, 1976. – 595 с.
- 2 Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. - М.: МГУ, 1987. – 171 с.
- 3 Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев: Наукова думка, 1991. – 672.
- 4 Зенин С.В. Структурированное состояние воды как основа управления поведением и безопасностью живых систем. Докторская диссертация. М.: РГБ, 2005 г. -207 с.
- 5 Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. - М.: Мир, 1967. – 432 с.
- 6 Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. - М.: Высшая школа, 1976. – 296 с.
- 7 Бестереков У.Б., Бишимбаев В.К. Основы квантово-статистических представлений строения объемной водной среды //Химия и химическая технология. – 2004. Т. 47, В 9. Иваново. - С. 46-50.
- 8 Бишимбаев В.К., Болысбек А.А., Евдокимова Е.Г., Ермеков С.Р.Г.А.Камбарова. Квантово - волновое представление о структуре и свойствах водных систем. // Материалы международной научно-практической конференции «Индустриально-инновационное развитие – основа устойчивой экономики Казахстана» 23-24 октября, 2006 г. 3 том. Шымкент. С. 487-489.
- 9 Краткий справочник химика. Под ред. В.И. Перельман, Москва-Ленинград, Химия, 1964, 624 стр.
- 10 Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Ленинград: Химия, 1983, 232 стр.
- 11 Вода // Справочник химика. – М.: Химия, т.5, 1966. – С. 17-23.
- 12 Маэно Н. Наука о льде /Н. Маэно.; Пер. с японского – М.: Мир, 1988. – 271 с.
- 13 Теплофизические свойства воды и водяного пара. Ривкин С.Л., Александров А.А. - М.: Энергия, 1980. -424 стр.

14 Бестереков У. Основы теории пленочной модели механизма мембранного разделения водных смесей и ее эколого-технологические аспекты. Док. дисс. Шымкент. 2006, С.312.

15 Евдокимова Е.Г. Модель структуры, свойства и технология нанофракционирования воды. Канд. дисс. Шымкент. 2009, С.132.

REFERENCES

1. Erdey-Gruz T. Iavlenie perenosa v vodnyx rastvorax. Moscow, Mir, **1976**, 595.
2. Zatschina G.N. Fizicheskaya svoystva i struktura vody. Physical properties and structure of water. Moscow, MGU **1987**, 171.
3. Antonchenko V.Y., Davydov A.S., Ilyin V.V. Osnovy fiziki vody. Kiev, Naukovadumka, **1991**, 672.
4. Zenin S.V. Doctoral thesis. Moscow, RGB, **2005**, 207.
5. Pains D., Nozier F. Teoya kvantovykh zhidkosti, Mir, **1967**, 432.
6. Shahparonov M.I. Vvedenie v sovremennuiu teoriyu rastvorov.. Moscow, Vysshayashkola, **1976**. 296.
7. Besterekov U.B., Bishimbayev V.K. Himia i himicheskaya tehnologia, **2004**, 47, 9, 46-50.
8. Bishimbayev V.K., Bolysbek A.A.,Evdokimova E.G., Ermekov S.R., KambarovaG.A. Materialy Mezhdunarodnoi konf. Shymkent, **2006**, 3, 487-489.
9. Kratki spravochnik himika. Pod red. V.I.Perelmann. Moscow, Leningrad, Himia, **1964**, 624.
10. kratki spravochnik fizika-himicheskikh velichin. Pod red. A.A.Ravdel i A.M.Ponomareva. Leningrad, Himia, **1983**, 232.
11. Voda. Spravochnik himika. Moscow, Himia, **1966**, 5, 17-23.
12. Maeno N. Nauka o lde. Pod red. N.Maeno. Per.s yaponskogo. Moscow, Mir, **1988**, 271.
13. Rivkin S.L., Aleksandrov A.A. Termofizicheskie svoystva vody i vodinogo para. Moscow, Energiya, **1980**,424.
14. Besterekov U. Doctoral thesis. Shymkent, **2006**, 312.
15. Evdokimova E.G.. Candidate's dissertation. Shymkent, **2009**, 132.

У.Бестереков, А.А.Болысбек, Ұ.Б.Назарбек

(М.Ауезов Атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті, Шымкент қ.)

КВАНТТЫ-ТОЛҚЫНДЫ ТЕОРИЯСЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН СУ ҚҰРЫЛЫМЫН ЗЕРТТЕУДІҢ ЕСЕПТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ

Резюме

Су құрылысының жаңа квантты-толқынды теориясы тұрғысынан су құрылысының барлық түріне қолдануға болатын судың бірқатар параметрлі және физика-химиялық көрсеткіштері және құрылымдық құраушылар туралы сандық мәліметтер алынған. 0 К-нен 546,15К-ге дейінгі температура аралығында су құрылымында 18 толық аяқталған құрылымдық түзілімдер және 273 К кезінде байқалатын бір аяқталмаған құрылымдық күй орын алады және 8,53-ке тең болатын сулы ферми-кешенде координациялық қабаттар санына сәйкес келеді.

Тірек сөздер: квантты-толқынды теория, Ферми молекуласы, Ферми әлеуеті, бос су, сулы ферми-кешен.

U.Besterekov, A.A.Bolysbek, U.B.Nazarbek

(M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent)

CALCULATION RESULTS OF RESEARCH OF WATER STRUCTURE, OBTAINED ON THE BASIS OF THE QUANTUM-WAVE OF THEORY

Summary

Concerning all the phase varieties of water structure from the position of the modern quantum-wave theory of water structure the quantitative data on structural components and some parametrical and physicochemical parameters of the latter have been obtained. It is proved, that in the temperature interval between 0 K and 546,15 K in water structure take place 18 full-rate and completed structural formations and one transient uncompleted structural condition which is observed at 273 K and corresponds to the number of coordinating layers in water of Fermi complex, equal to 8,53.

Key words: quantum-wave theory, Fermi molecule, Fermi potential, free water, bound water, water Fermi-complex.

Поступила 02.10.2013 г.

С.П. НАЗАРБЕКОВА¹, Н.К. САРЫПБЕКОВА¹, Г.М. АДЫРБЕКОВА¹,
А.С. ТУКИБАЕВА¹, У.Б. НАЗАРБЕК¹, Ж.К. ЖУРГЕНБАЕВА²

(Южно-Казахстанский Государственный университет им. М. Ауезова, г. Шымкент)¹,
(Военная школа-интернат им. Б. Момышулы, г. Алматы)²

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА Cu (II) С КОЙЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Показано, что в полученном тройном комплексе ацетилацетоната меди (II) с койевой кислотой происходит перераспределение электронной плотности неспаренного электрона Cu(II) и неподеленных пар атома кислорода койевой кислоты во взаимно перпендикулярных направлениях.

Ключевые слова: комплексообразование, ацетилацетоны переходных металлов, койевая кислота.

Тірек сөздер: кешен түзілу, ауыспалы металдардың ацетилацетондары, коя қышқылы.

Key words: complex formation, acetylacetonates of transition metals, kojic acid.

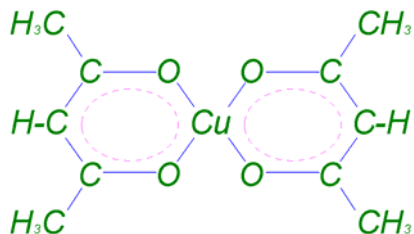
Ацетилацетонаты переходных металлов обладают уникальной анизотропией, тонкой и сверхтонкой структурой спиновых состояний и плоскоквадратным расположением кислородных атомов. Это способствует образованию комплексных соединений с силой поля лигандов, оптимальной для взаимодействия с аксиальными молекулами, находящимися как в триплетном, так и в синглетном состояниях [1]. Кроме того, ацетилацетонаты способны к взаимодействию с дистальными и проксимальными субстратами по σ - и π -механизмам [2, 3].

Легко растворяясь в липофильных средах, они могут катализировать внутриклеточные биохимические реакции [4]. Эти особенности, а также возможность связывания ацетилацетонатов переходных металлов с азот и кислородсодержащими центрами явились обоснованием объектов исследования.

Термодинамически живая материя весьма неустойчива к возможности сгорания в кислороде. Однако кинетическая устойчивость и инертность кислорода обусловлены тем, что, имея два неспаренных электрона на π^* -разрыхляющих молекулярных орбиталях, кислород с большим трудом присоединяет один электрон.

Плоские системы с ионами переходных металлов способны осуществлять быстрые процессы с участием кислорода и других молекул, в то время как, неплоские формы биологически важных молекул с ионами металла выступают в качестве катализаторов или субстратов.

Ацетилацетонат меди (II) представляет собой прочное нерастворимое в воде кристаллическое вещество с плоскоквадратным расположением атомов кислорода. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ состоит из тетрамерных молекул, однако, в донорных растворителях ацетилацетонат меди (II) является мономерным соединением. В хелатных циклах ацетилацетоната меди (II) наблюдается делокализация π -электронов, что позволяет отнести комплекс к квазиароматическим соединениям с соответствующими свойствами.



Взаимодействие ацетилацетонатов по аксиальному направлению с азот- и кислородсодержащими молекулами приводит к изменению симметрии комплексов и их физико-химических свойств. Одним из наиболее доступных соединений, находящихся в моноформе

является койевая кислота, в молекуле которой содержатся три кислородных атома, из которых два могут переходить в активные супероксидные формы.

Синтез ацетилацетоната меди $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ с койевой кислотой (КК) проводили в несколько стадий. Сначала был получен ацетилацетонат меди (II), который растворили в 40 мл хлороформа, исходя из соотношения 1:1 добавили водно-спиртовой раствор койевой кислоты. Образовался осадок светло-зеленого цвета, его высушили, а затем промыли дистиллированной водой и снова высушили. Комплекс растворим в диметилсульфоксиде подкисленном до $\text{pH}=3,5-4,0$ и хлороформно-метанолевой смеси с $\text{pH}=4,0$.

Регистрацию спектров ЭПР исходных компонентов и комплекса проводили в поликристаллическом и жидком состояниях. Спектры ЭПР комплекса в поликристаллическом состоянии регистрировали при комнатной температуре, а растворы снимали при комнатной температуре и температуре жидкого азота (-196°C) в специальной кварцевой кювете по отношению к стандартному образцу $\text{Mn}(\text{II})$ в кристаллической структуре MgO .

Спектры ЭПР твердых образцов $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ и $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{KK}$ представляют собой широкие синглетные линии, обусловленные диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами. Изменение их магнитных параметров (таблица 1) ΔH и g_0 указывает на изменение электронной структуры ближайшего окружения атома меди (II) при комплексообразовании.

Таблица 1 – Анализ параметров спектров ЭПР

Соединение	Поликристалл. состояние		Раствор ДМСО $T=20^\circ\text{C}$		Раствор ДМСО $T=-196^\circ\text{C}$			
	ΔH	g_0	A_0	g_0	A_{\perp}	g_{\perp}	A_{\parallel}	g_{\parallel}
$\text{Cu}(\text{AcAc})_2$	68	2,053	65	2,140	12,6	2,049	178	2,276
$\text{Cu}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{KK}$	71	2,055	57	2,153	14,6	2,058	169	2,287

Несмотря на то, что диметилсульфоксид (ДМСО) не является «хорошим» растворителем в ЭПР-спектроскопии (большая вязкость раствора и его полярность), тем не менее именно в ДМСО удалось обнаружить четырехкомпонентный сигнал $\text{Cu}(\text{II})$ (d^9 - электронов), характеризующий неодинаковое взаимодействие плотности неспаренного электрона с проекциями спина ядра меди, равного $3/2$. для этих спектров изменение магнитных параметров «А» и «g» еще более существенно, чем в поликристаллических системах.

Более качественную информацию получили при снятии спектров ЭПР $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ и его комплекса с койевой кислотой в ДМСО при температуре жидкого азота (рис.1, 2). Спектры представлены двумя наборами четырехкомпонентных сигналов меди (II) в области g_{\perp} и g_{\parallel} от молекул расположенных параллельно магнитному полю и перпендикулярно ему. Различие магнитных параметров, а именно уменьшение A_{\perp} и увеличение g_{\parallel} и увеличение A_{\parallel} в комплексе $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{KK}$ по сравнению с $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ свидетельствуют об изменении степени ковалентности как σ -, так и π -связей медь-кислород в плоскости молекулы ацетилацетоната $\text{Cu}(\text{II})$.

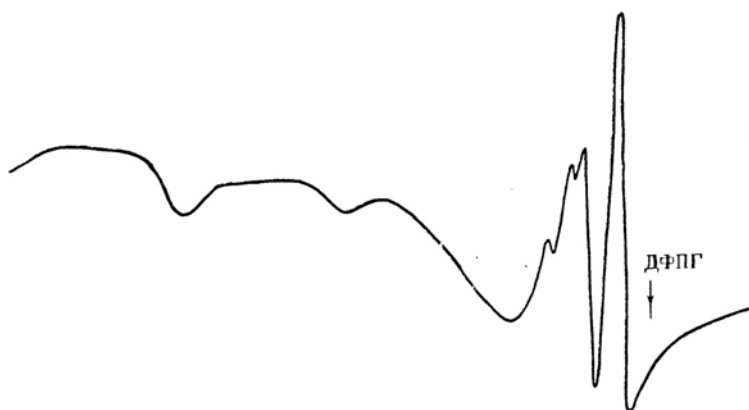
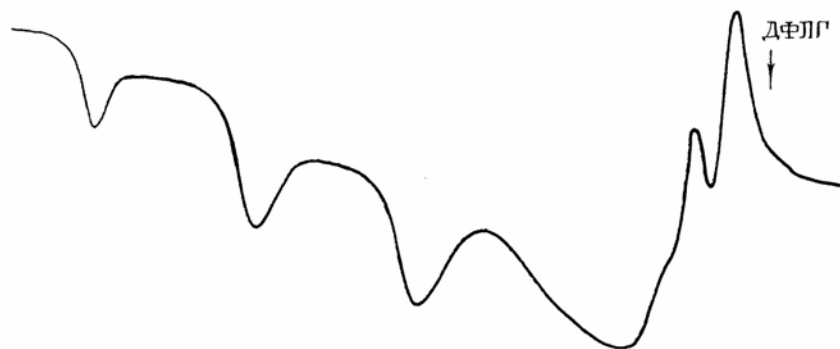


Рисунок 1 – Спектр ЭПР $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ в ДМСО при $T=-196^\circ\text{C}$

Рисунок 2 – Спектр ЭПР $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{КК}$ в DMSO при $T = -196^\circ\text{C}$

Анализ параметров спектров ЭПР (таблица 1), включая и изменение вида спектров, позволил заключить, что комплексообразование ацетилацетоната $\text{Cu}(\text{II})$ с койевой кислотой идет в аксиальном направлении. Причем молекулярные орбитали $\text{Cu}(\text{II})$ могут осуществлять взаимодействие только с таким кислородным атомом койевой кислоты, молекулярные орбитали которого способны связываться по σ - и π -механизмам одновременно. Отсюда следует, что этими атомами в койевой кислоте могут быть либо лактонный, либо хиноидный кислород.

Используя метод ИК-спектроскопии, мы изучили электронно-конформационные изменения, происходящие при комплексообразовании и найти факторы, подтверждающие наше предположение. При сравнительном анализе ИК-спектров $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$, койевой кислоты и их комплекса $\text{Cu}(\text{AcAc})_2 \cdot \text{КК}$ можно сделать следующие выводы: существенное отличие полос поглощения в области отпечатков пальцев ($900\text{--}1300\text{cm}^{-1}$) в исходных компонентах и комплексе подтверждают факт образования последнего. Далее происходит смещение полосы поглощения с 1659 cm^{-1} , относящееся к валентному колебанию хиноидного карбонила койевой кислоты до 1626 cm^{-1} в комплексе, обусловленном делокализацией электронов $\text{C}=\text{O}$ в общую π -систему, где происходит стабилизированное образование квазиароматического цикла, при этом полосы поглощения $\text{C}=\text{C}$ π -ароматической системы, в ацетилацетонате меди (II) с частоты 1533 cm^{-1} смещаются в комплексе до 1569 cm^{-1} , что подтверждает смещение электронов по π -механизму. Уменьшение частоты валентных колебаний OH - групп с 3348 cm^{-1} метилена и 3213 cm^{-1} OH - групп фенола в койевой кислоте до 3143 cm^{-1} в комплексе соответствует возрастанию кислотности этих групп [5].

Таким образом в полученном тройном комплексе ацетилацетоната меди (II) с койевой кислотой происходит перераспределение электронной плотности неспаренного электрона $\text{Cu}(\text{II})$ и неподеленных пар атома кислорода койевой кислоты во взаимно перпендикулярных направлениях, что позволило установить строение исследуемого комплекса (рис.3).

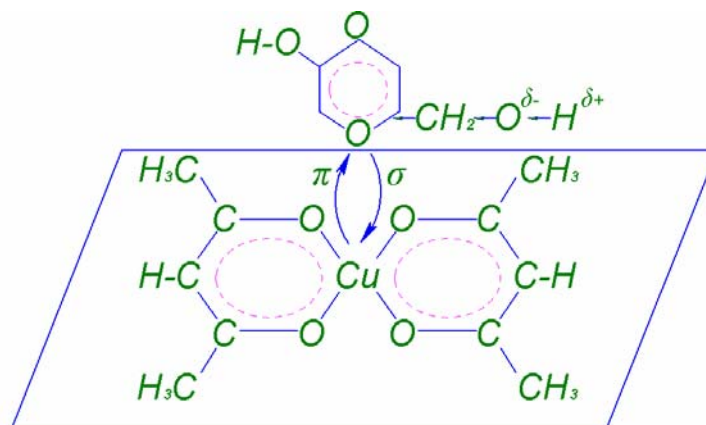


Рисунок 3 – Тройной комплекс ацетилацетоната меди (II) с койевой кислотой

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gersmann H.R., Suralen I.D. EPR Spectrs of Coppen Complexes // J. Chem. Phys. -1962. -V. 36, № 12, -P. 3221-3229.
- 2 Татарский В.П., Леонтьев В.Б., Талипов Г.Ш. Изучение π - π взаимодействия в комплексах ацетилацетоната меди с аминами методами ЭПР и ЯМР // ТЭХ, 1973, №9, с. 324-325.
- 3 Татарский В.П., Леонтьев В.Б., Талипов Г.Ш. Изучение взаимодействия ацетилацетоната марганца с аминами методом ЭПР // ТЭХ. -1974. -№10, -С. 135-141.
- 4 Татарский В.П. Биологическая активность противоопухолевых свойств комплексов ацетилацетонатов металлов с аминами. Диссертация. Ташкент, 1994.
- 5 Бранд Дж., Элингтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. -М.: Химия, 1967, 280 с.

REFERENCES

- 1 Gersmann H.R., Suralen I.D. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 12, 3221-3229 (in Engl.).
- 2 Tatarsky V.P., Leont'ev V.B., Talipov G.Sh. *Teoreticheskaya i eksperimentalnaya himia*, **1973**, 9, 324-325 (in Rus).
- 3 Tatarsky V.P., Leont'ev V.B., Talipov G.Sh. *Teoreticheskaya i eksperimentalnaya himia*. **1974**. 10, 135-141 (in Rus).
- 4 Tatarsky V.P. Dissertacia na soiskanie uchenoi stepeni doktora biologicheskikh nauk - Tashkent, **1994** (in Rus).
- 5 Brande J., Elyngton G. *Primenenie spektroskopii v organicheskoi himii*. Moscow, Himia, **1967**, 280 (in Rus).

Назарбекова С.П.¹, Сарыбекова Н.К.¹, Адырбекова Г.М.¹,
Түкібаева А.С.¹, Назарбек У.Б.¹, Жүргенбаева Ж.К.²

(М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.)¹,
(Б.Момышұлы атындағы Әскери мектеп-интернаты, Алматы қ.)²

Cu (II) КОЯ ҚЫШҚЫЛЫМЕН АЦЕТИЛАЦЕТОНАТТЫ КЕШЕНІН АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Резюме

Алынған коя қышқылымен мыстың (II) ацетилацетонаты үштік кешенінде Cu(II) жұптаспаған электронында электрон тығыздығының және коя қышқылының оттегі атомының жұптаспаған жұптарының ішінара перпендикулярлы бағыттарда қайта таралуы жүретіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: кешен түзілу, ауыспалы металдардың ацетилацетондары, коя қышқылы.

Nazarbekova S.P.¹, Sarypbekova N.K.¹, Adyrbekova G.M.¹,
Tukibayeva A.S.¹, Nazarbek U.B.¹, Zhurgenbayeva Zh.K.²

(M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent)¹,
(B.Momyshuly Military boarding school, Almaty)²

OBTAINING AND STUDY OF ACETYLACETONATE COMPLEX OF Cu (II) WITH KOJIC ACID

Summary

It was shown that the obtaining triple complex of copper (II) acetylacetonate with kojic acid takes place a redistribution of electronic density of unpaired electron Cu(II) and unshared pairs of oxygen atom of kojic acid in mutually perpendicular directions.

Key words: complex formation, actylacetones of transition metals, kojic acid.

Поступила 16.09.2013 г.

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, Е. ЖАНДАРОВ., А.А. ШАПОВАЛОВ

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г.Алматы)

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА ГЕКСАНА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Ni-Mo-P-M- КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства новых Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+ZSM- катализаторов (группа КГИ) в процессе гидрокрекинга гексана.

Ключевые слова: катализаторы, гидропереработка, исследование.

Тірек сөздер: катализаторлар, гидроқайта өңдеу, зерттеу.

Keywords: catalysts, hydroprocessing, research.

Высококремнеземные цеолиты, благодаря своим уникальным свойствам (структурным, физико-химическим), широко используются в составе катализаторов для гидропереработки различных нефтяных фракций. Эффективным способом регулирования гидрокрекирующей активности цеолитсодержащих катализаторов является введение в их состав элементов с переменной валентностью [1]. При модифицировании поливалентными катионами концентрация и сила кислотных центров катализатора могут меняться в широких пределах. Кроме того, цеолиты позволяют обеспечить одновременную гидродепарафинизацию и гидроочистку парафинистых и сернистых топливных и масляных дистиллятов[1].

n-Алканы являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения насыщенных углеводородов достаточно хорошо характеризуют условия реакции гидропереработки и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание.

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и способа приготовления на физико-химические и каталитические свойства новых Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+ZSM- катализаторов (группа КГИ) в процессе гидрокрекинга гексана.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили одновременной и ступенчатой пропиткой смеси гидроксида алюминия с высококремнеземным цеолитом HZSM-5 воднорастворимыми солями никеля, молибдена, РЗЭ, а также фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов формовали и сушили при 150⁰С в течении 5 часов, далее прокаливали при 550⁰С в течении 5 часов. Были синтезированы катализаторы Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+60%ZSM

(КГИ-1) и Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM (КГИ-5) методом совместной пропитки и катализатор Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM (КГИ-9) методом ступенчатой пропитки.

Активность синтезированных катализаторов изучали в реакциях процессе гидропереработки гексана. Гидропереработку гексана проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при температурах 320-400⁰С, объемной скорости подачи сырья 2 час⁻¹, давлении 0,8 МПа.

Для изучения структуры и состояния поверхности катализаторов группы КГИ были использованы методы дифракции электронов и электронная микроскопия. Кислотно-основные характеристики синтезированных катализаторов определены методом температурно-программированной десорбции аммиака [2-7].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты, полученные при исследовании гидропревращений n-гексана на катализаторе Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30% ZSM (КГИ-5). Установлено, что при 320⁰С конверсия гексана составляет 45,4 %. Выход газообразных продуктов (C₁-C₄- углеводороды)

составляет 55,2%, жидкого катализата – 44,8%. В жидкой фазе содержатся парафины C₅-C₆ (66,5%), изо-алканы (20,7%), олефины (1,5%), ароматические (6,9%) и нафтеновые (4,4%) углеводороды.

Таблица 1 – Гидропревращения гексана на катализаторе КГИ-5

Основные показатели процесса	t, °C			
	320	350	380	400
Конверсия, %	45,4	58,3	54,4	56,4
Выход газовой фазы, %	55,2	49,4	52,9	61,4
Выход жидкой фазы, %	44,8	50,6	47,1	38,6
Состав жидкой фазы, %				
Парафины C ₅ -C ₆	66,5	57,0	58,2	48,0
Изо-алканы	20,7	26,0	16,5	14,6
Олефины	1,5	1,5	1,8	0,6
Ароматические углеводороды	6,9	11,1	20,6	33,9
Нафтеновые углеводороды	4,4	4,4	2,9	2,9
Октановое число по исследовательскому методу				
	54,3	64,3	66,5	68,1
Октановое число по моторному методу				
	49,2	57,3	58,3	60,0
Примечание: P=0,8 МПа и V=2,0 ч ⁻¹				

С ростом температуры от 320 до 350°C конверсия гексана увеличивается – 58,3 %, снижается выход газообразных C₁-C₄- углеводородов до 49,4%. Выход жидкой фазы растет до 50,6%. В жидкофазной части катализата возрастает содержание изо-алканов и ароматических соединений до 26,0 и 11,1% соответственно, при одновременном снижении количества парафинов C₅-C₆ до 57,0%. Выход олефинов и нафтеновых углеводородов не меняется – 1,5 и 4,4% соответственно.

При изменении температуры до 400°C степень превращения гексана понижается до 56,4%. В этих условиях наблюдается усиление крекингового направления процесса, сопровождающееся увеличением выхода газообразных C₁-C₄- углеводородов до 61,4%. Рост температуры оказывает существенное влияние на выход C₅+ соединений. Наблюдается снижение выхода парафинов C₅-C₆ до 48,5%, изо-алканов до 14,6 %, олефинов до 0,6% и нафтеновых углеводородов до 2,9%. Существенно повышается концентрация ароматических углеводородов – 33,9%.

Октановое число катализата, полученного в процессе гидропереработки гексана при 320°C и определенное по моторному методу равно 49,2. С ростом температуры до 400°C эта величина достигает 60,0. Соответствующие значения, полученные по исследовательскому методу, составляют 54,3 и 68,1.

При гидропереработке н-гексана на Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+60% ZSM (катализатор КГИ-1) с повышением температуры от 320 до 400°C степень его конверсии возрастает от 53,9 до 83,8% (таблица 2.). Выход C₁-C₄- углеводородов растет от 65,0 до 71,5%, тогда как суммарное количество жидкофазной составляющей снижается от 35,0 до 28,5%.

Таблица 2 - Гидропревращения гексана на катализаторе КГИ-1

Основные показатели процесса	t, °C			
	320	350	380	400
Конверсия, %	53,9	46,4	44,5	83,8
Выход газовой фазы, %	65,0	59,5	63,0	71,5
Выход жидкой фазы, %	35,0	40,5	37,0	28,5
Состав жидкой фазы, %				
Парафины C ₅ -C ₆	57,2	63,9	55,1	23,8
Изо-алканы	18,1	20,7	23,0	42,4
Олефины	2,7	4,4	1,0	1,4
Ароматические углеводороды	19,0	8,0	17,6	29,2
Нафтеновые углеводороды	3,0	3,0	3,3	3,2
Октановое число по исследовательскому методу				
	65,1	56,3	56,9	75,8
Октановое число по моторному методу				
	59,6	52,2	53,9	67,3
Примечание: P=0,8 МПа и V=2,0 ч ⁻¹				

В отличие от катализатора КГИ-5 изомеризирующая активность системы КГИ-1 растет при повышении температуры: в интервале 320 - 400° С выход жидкофазных продуктов изостроения увеличивается от 18,1 до 42,4%. Количество парафинов C₅-C₆ меняется экстремально в зависимости от температуры, максимальный выход наблюдается при 350°С (63,9 %). Выход ароматических соединений снижается от 19,0 (320°С) до 8,0% (350°С) и повышается до 29,2 % при 400°С. Как и на катализаторе КГИ-5 выход олефинов и нафтеновых углеводородов невысок – 1,0 - 4,4 и 3,0-3,3 % соответственно. С ростом температуры октановое число по исследовательскому методу растет от 65,1 до 75,8, по моторному – от 59,6 до 67,3.

Метод, используемый при синтезе катализатора, оказывает существенное влияние на его физико-химические характеристики и, следовательно, на активность, селективность и др. при проведении каталитических процессов [8-11], в том числе, и при гидропереработке углеводородного сырья.

Проведено исследование процесса гидропревращений гексана на катализаторе Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30% ZSM, при приготовлении которого использован метод ступенчатой пропитки Al₂O₃+30% ZSM воднорастворимыми солями металлов (катализатор КГИ-9).

Использование катализатора КГИ -9 в процессе гидропереработки гексана повышает его конверсию по сравнению с катализатором КГИ-5 (таблица 3). Так, максимальная конверсия н-гексана на КГИ-9 наблюдается при 400°С (70,0%), при этих условиях конверсия н-С₆ на катализаторе КГИ-5 составляет 56,4%.

Крекирующая активность катализатора КГИ-9 в интервале 350-400 °С выше, чем у КГИ-5: выход газообразных C₁-C₄- углеводородов равен 57,4 -79,7 % и 49,4- 61,4% соответственно. С ростом температуры от 320 до 400°С на КГИ-9 гидроконверсия гексана в изоалканы практически не меняется 17,3-19,2 %. Однако значительно усиливаются процессы ароматизации гексана: количество ароматических углеводородов растет от 4,2 до 35,1%. В этих условиях октановое число по исследовательскому методу повышается от 54,8 до 83,2, по моторному – от 50,2 до 67,7.

Таблица 3- Гидропревращения гексана на катализаторе КГИ-9

Основные показатели процесса	t, °С			
	320	350	380	400
Конверсия, %	45,2	53,6	65,5	70,0
Выход газовой фазы, %	19,0	57,4	73,0	79,7
Выход жидкой фазы, %	81,0	42,6	27,0	20,3
Состав газовой фазы, %				
Парафины C ₁ -C ₅	77,1	78,1	79,1	91,3
Олефины C ₂ -C ₄	17,4	19,5	18,8	1,2
Изопарафины C ₄ -C ₅	5,5	2,4	2,1	7,5
Состав жидкой фазы, %				
Парафины	69,0	57,4	47,0	38,4
Изо-алканы	18,6	1,8	19,2	17,3
Олефины	5,8	5,5	0,7	2,2
Ароматические углеводороды	4,2	12,8	27,2	35,1
Нафтеновые углеводороды	2,4	4,5	6,1	7,1
Октановое число по исследовательскому методу	54,8	61,5	73,8	83,2
Октановое число по моторному методу	50,2	55,7	63,6	67,7
Примечание: P=0,8 МПа и V=2,0 ч ⁻¹				

Таким образом, результаты, полученные при исследовании процесса гидропереработки гексана, показывают, что степень его конверсии и количественный состав образующихся продуктов различны и зависят как от состава, так и от метода приготовления катализаторов КГИ.

Максимальная конверсия гексана для всех катализаторов наблюдается при 400 °С. Количество превращенного гексана снижается в ряду:

$$\text{КГИ-1 (83,8\%)} > \text{КГИ-9 (70,0\%)} > \text{КГИ-5 (56,4\%)}$$

Весьма важным является выяснение активности катализаторов группы КГИ в реакциях гидроизомеризации и дегидроциклизации *n*-гексана в изо-алканы и ароматические углеводороды. Установлено, что в зависимости от состава катализатора выход изо-алканов (400 °С) меняется в следующей последовательности:– КГИ-1 (42,4%) > КГИ-9 (17,3%) > КГИ-5 (14,6%); ароматических соединений –: КГИ-9 (35,1%) > КГИ-5 (33,9%) > КГИ-1 (29,2%).

Однако следует заметить, что в области более низких температур (320 °С) имеет место иная зависимость выхода продуктов: изо-алканы – КГИ-5 (20,7%) > КГИ-9 (18,6%) ≈ КГИ-1 (18,1%); ароматические соединения – КГИ-1 (19,0%) > КГИ-5 (6,9%) > КГИ-9 (4,2%). Причем, в отличие от катализаторов КГИ-5 и КГИ -9, изомеризирующая активность системы КГИ-1 растет при варьировании температуры от 320 до 400 °С

Активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов связана со структурой поверхности, концентрацией и энергетическим состоянием активных центров, в том числе, кислотных.

Исследования методом электронной микроскопии показали, что частицы на поверхности катализаторов КГИ являются высокодисперсными. В зависимости от природы металл-модификатора, количества вводимого цеолита и способа приготовления их размер колеблется от 2,0 до 10,0 -15,0 нм. Для всех катализаторов группы КГИ характерно внедрение металл-модификаторов в структуру матрицы с образованием MoNiSi, MoSi, SiP, SiP, CoSi, CoSi₂, MoPCo₂ Si, Co₃Al₃Si₄ и др. Эти структуры могут работать как льюисовские кислотные центры.

Кислотно-основные характеристики катализаторов КГИ исследованы методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака.

Из данных, приведенных в таблице 4, видно, что аммиак на поверхности катализатора КГИ-1, приготовленного методом совместной пропитки, в состав которого входят Ni, Mo, P, редкоземельный элемент (М) и Al₂O₃+ZSM – композиция (соотношение Al₂O₃:ZSM = 4:6), неоднороден и адсорбируется в трех формах. Слабоадсорбированный аммиак десорбируется с $t_{\max}=265^{\circ}\text{C}$, более прочносвязанный - с $t_{\text{дес.}}=470^{\circ}\text{C}$ и крепкосвязанный аммиак десорбируется при $t_{\max}=895^{\circ}\text{C}$. Количество их равно 11,07; 10,11 и $4,86 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора. Суммарное содержание кислотных центров равно $26,07 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора.

Снижение содержания цеолита в составе катализатора КГИ-1 до 30% (катализатор КГИ-5) изменяет его кислотные характеристики (таблица 4). Максимум десорбции слабосвязанных форм аммиака смещается от 265 до 280 °С и понижается их количество до $8,57 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора. Максимум десорбции аммиака со средней энергией связи смещается в область более низких температур до 460 °С, а количество его растет до – $12,86 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора. Энергетические характеристики форм аммиака наиболее прочносвязанного с поверхностью практически не меняются ($t_{\max}=890^{\circ}\text{C}$), однако содержание их несколько увеличивается – $5,86 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора. Суммарная количество кислотных центров практически не отличается от наблюдаемой у катализатора КГИ-1.

Таблица 4 – Температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД NH₃) катализаторов группы КГИ

Катали-затор	Количество десорбированного аммиака, ммоль 10 ⁻⁴ /г к-ра			ΣNH ₃ , ммоль 10 ⁻⁴ /г к-ра
	1	2	3	
КГИ-1	11,07 (265 °С)	10,11 (470 °С)	4,86 (895 °С)	26,07
КГИ-5	8,57 (280 °С)	12,86 (460 °С)	5,86 (890 °С)	27,29
КГИ-9	3,75 (220 °С) 9,82 (280 °С)	-	-	13,57

Ступенчатая пропитка резко изменяет кислотные характеристики катализатора: на поверхности КГИ-9 имеется только слабосвязанный аммиак с $t_{\max} = 200^\circ\text{C}$ ($3,75 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора) и 280°C ($9,82 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора). Более прочно хемосорбированный аммиак не обнаружен. Суммарное количество кислотных центров почти в 2 раза ниже, чем у приготовленного методом одновременной пропитки катализатора КГИ-5: $13,57 \cdot 10^{-4}$ и $27,29 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г катализатора.

Необходимо отметить, что энергетические характеристики кислотных центров в цеолитсодержащих катализаторах существенно зависят от температуры процесса. Как показано в [12, 13] с ростом температуры меняется концентрация протонодонорных групп в цеолитах и соотношение концентраций брэнстедовских и льюсовских кислотных центров. Кроме того, в [13] установлено, что металлическая составляющая катализатора, в данном случае Ni-, Mo-, PЗЭ-содержащие структуры, в зависимости от температуры могут быть закреплены внутри цеолитных полостей или на внешней стороне кристаллов цеолитов. С ростом температуры частицы металлической фазы склонны укрупняться и менять электронное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Коновальчиков О.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. и др. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – №9. – С.12-16.
- 2 Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов механизм их образование и разрушения // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 4, - С. 628-635.
- 3 Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 3. – С. 472-479.
- 4 Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972. – 299 с.
- 5 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. – М.: Наука, 1960. – 290 с.
- 6 Ющенко В.В., Захаров А.Н., Романовский Б.В. О применении метода температурно-программированной десорбции к исследованию кислотных свойств высококремнекислых цеолитов // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 27, № 2.-С. 474-478.
- 7 Dondur V., Vesna R., Damjanovic L. Comparative study of active sites in zeolites by different probe molecules // J.Serbian Chem.Soc. - 2005. - V. 70, № 3 - P. 457-474.
- 8 Roussel M., n Norsic S., Lemberton J.-L., Guisnet M., Cseri T. and Benazzi E. Hydrocracking of n-decane on a bifunctional sulfided NiW/silica –alumina catalyst: effect of the operating conditions // Appl.Catal.A: General. - 2005. - V. 279, № 1-2. - P. 53-58.
- 9 Лопаткин С.В., Степанов В.Г., Ионе К.Г. Гидропревращения углеводородов C_6-C_8 на никельсодержащих цеолитах // Химия и технология топлив и масел. - 2003. - № 6. - С. 32-38.
- 10 Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Махмутянова Е.Ю. Изомеризация газоконденсатных парафинов C_5-C_6 на Pd-катализаторах // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 3. - С. 33-34.
- 11 Неведов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. - М.: Химия, 1992. – 256 с.
- 12 Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Туктин Б. Превращения тетрадекана на $La/Al_2O_3 + ZSM$ катализаторах // Нефтехимия. – 2010. - №2. – С.146-151.
- 13 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.- Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с

REFERENCES

- 1 Konovalchik O.D., Melik- Ahnazarov T.H., Khavkin V.A. etc. *Refining and Petrochemicals* . -**2000**. - № 9.- P.12 -16 (in Russ.).
- 2 Chukin G.D., Serikov G.Y. *Kinetics and Catalysis* . - **1999** . - Т. 40 , № 4, - S. 628-635 (in Russ.).
- 3 Lamberov A.A., Romanov R.G., AG Liakumovich G.Y. *Kinetics and Catalysis* . - **1999** . - Т. 40 , № 3 . - S. 472-479 (in Russ.).
- 4 Schimmel H. *Technique of electron microscopy*. - Academic Press , 1972 . - 299 p (in Russ.).
- 5 Lukyanovich V.M. *Electron microscopy in the physical- chemical research*. - Moscow: Nauka , **1960** . - 290 . (in Russ.).
- 6 Yushchenko V. Zakharov A., Romanovsky B.V. *Kinetics and Catalysis* . - **1986** . - V. 27 , № 2.-S. 474-478 (in Russ.). .
- 7 Dondur V., Vesna R., Damjanovic L. *J.Serbian Chem.Soc.* - **2005** . - V. 70 , № 3 - P. 457-474 .
- 8 Roussel M., n Norsic S. , Lemberton J.-L., Guisnet M., Cseri T. and Benazzi E. *Appl.Catal.A: General*. - **2005** . - V. 279 , № 1-2. - P. 53-58 .
- 9 Lopatkin S.V., Stepanov V.G., Ione K.G. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - **2003** . - № 6. - S. 32-38 (in Russ.).
- 10 Lapidus A.L., Krylov A., Mahmutyanova E.J. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - **2002** . - № 3 . - S. 33-34 (in Russ.).
- 11 Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. *Catalysts for the deep processing of oil*. - М.: Chemistry , **1992** . - 256 с. (in Russ.).
- 12 Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. Omarova A.A., Tuktin B. *Petrochemicals* . - **2010** . - № 2 . - P.146 -151 (in Russ.).
- 13 Ione K.G. *Multifunctional catalysis on zeolites* . - Novosibirsk : Nauka , **1982** . – 272 (in Russ.).

Түктің Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е., Шаповалов А.А.

ГЕКСАНДЫ ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТИ БАР NI-MO-P-M\AL₂O₃ +ZSM-КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА
СУТЕК ҚАТЫСЫНДА ӨНДЕУ

Резюме

Осы жұмыста гексанның гидрокрекинг үдерісінде жаңа Ni-Mo-P-M\Al₂O₃ +ZSM-катализаторлардың (КГИ тобы) физика- химиялық және каталитикалық қасиетіне цеолит концентрациясының және дайындау әдісінің әсер етуін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Тірек сөздер: катализаторлар, гидроқайта өңдеу, зерттеу.

Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhandarov E., Shapovalov A.A.

HYDROPROCESSING OF HEXANE ON ZEOLIT CONTAINING NI-MO-P-M CATALYST

Summary

In this paper we present data on the effect of concentration of zeolite and the method of preparation on the physico-chemical and catalytic properties of new

Ni-Mo-R-M/Al₂O₃ + ZSM-catalysts during the hydrocracking of hexane.

Keywords: catalysts, hydroprocessing, research.

Поступила 5.09.2013 г.

УДК 541.12 б. 13;665.26: 665.658:62

Б. ТУКТИН, Л.Б. ШАПОВАЛОВА, М.Ж. ЖЕДЕЛХАН, Л.В. КОМАШКО

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г.Алматы)

**ГИДРОПЕРЕРАБОТКА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Ni-Mo-P-M- КАТАЛИЗАТОРАХ**

Аннотация

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и химической природы компонентов на физико-химические и каталитические свойства новых Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+ZSM-катализаторов в процессе гидропереработки прямогонного бензина.

Ключевые слова: гидропереработка, исследование, катализаторы, процесс.

Тірек сөздер: гидроқайта өңдеу, , зерттеу, катализаторлар, үдеріс.

Keywords: hydroprocessing, research, catalysts, process.

Для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности представляет интерес рациональное использование ресурсов легкого углеводородного сырья, получаемого из нефти. Как известно, различные бензиновые фракции нефти содержат значительное количество линейных алканов, для которых характерна низкая детонационная стойкость, что не позволяет напрямую использовать их в качестве автомобильного бензина. В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция повышения в них содержания изопарафинов, имеющих высокие октановые числа и лучшие экологические характеристики по сравнению с ароматическими углеводородами.

В связи с этим, процесс гидроизомеризации является одним из методов улучшения эксплуатационных характеристик легких бензиновых фракций. Проблема, связанная с повышением октанового числа бензиновых фракций, весьма важна [1-4]. В настоящее время требования, предъявляемые к высокооктановым моторным топливам, предусматривают ограничения по содержанию ароматических углеводородов, особенно бензола ($\leq 1\%$), олефинов и серы. Ключевыми процессами нефтепереработки становятся гидрокрекинг, гидрообессеривание, гидродеароматизация, гидроизомеризация, алкилирование, дегидрирование и каталитический риформинг. Таким образом, создание новых катализаторов для направленной гидропереработки нефти и ее фракций в высококачественное топливо в настоящее время и в ближайшем будущем будет оставаться актуальной задачей [5,6].

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации цеолита и состава компонентов на физико-химические и каталитические свойства Co-Mo-P-M- и Ni-Mo-P-M- систем, нанесенных на Al_2O_3+ZSM , а также рассмотрено влияние температуры на процесс гидрооблагораживания прямогонного бензина

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили одновременной пропиткой смеси гидроксида алюминия с высококремнеземным цеолитом HZSM-5 воднорастворимыми солями никеля, молибдена, РЗЭ (М), кобальта, а также фосфорной кислотой. После пропитки образцы катализаторов формовали и сушили при $150^\circ C$ в течении 5 часов, далее прокаливали при $550^\circ C$ в течении 5 часов. Были синтезированы Ni-Mo-P-M/ $Al_2O_3+60\%$ ZSM (КГИ-1), Co-Mo-P-M/ $Al_2O_3+60\%$ ZSM (КГИ-2) и Ni-Mo-P-M/ $Al_2O_3+30\%$ ZSM (КГИ-5) катализаторы методом совместной пропитки.

Активность синтезированных катализаторов изучали в реакциях процессе гидропереработки прямогонного бензина. Гидропереработку прямогонного бензина проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора при температурах $320-400^\circ C$, объемной скорости подачи сырья 2 час^{-1} , давлении $0,8 \text{ МПа}$.

Для изучения структуры и состояния поверхности катализаторов были использованы методы дифракции электронов и электронная микроскопия. [7-10].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены результаты, полученные при гидропереработке прямогонного бензина на катализаторе КГИ-2 (Co-Mo-P-M/ $Al_2O_3+60\%$ ZSM) в интервале $320-400^\circ C$. Углеводородный состав исходного прямогонного бензина: парафинов — $33,3\%$, изопарафинов — $28,3\%$, ароматических углеводородов — $4,6\%$, нафтенов — $33,5\%$, олефинов - $0,3\%$, октановое число по исследовательскому методу равно $73,7$; октановое число по моторному методу – $53,0$ (таблица 1).

Таблица 1 – Гидропереработка прямогонного бензина на катализаторе КГИ-2

Основные показатели процесса	$320^\circ C$	$350^\circ C$	$380^\circ C$	$400^\circ C$
Выход газовой фазы, %	17.6	23.3	37.4	43.2
Выход жидкой фазы, %	82,4	76.7	62.6	56.8
Состав жидкой фазы, %				
Парафины	20.9	20.5	13.1	11.7
Изо- алканы	34.2	37.8	42.5	45.1
Олефины	15.1	6.7	15.4	13.5
Ароматические углеводороды	7.8	9.9	12.5	12.6
Нафтеновые углеводороды	22.0	25.2	16.4	17.2
Октановое число по исследовательскому методу	79.1	85.2	81.8	81.0
Октановое число по моторному методу	60.1	63.6	63.2	63.1

Сравнение состава исходного бензина и образующихся продуктов гидропереработки на катализаторе КГИ-2 при $320^\circ C$ показывает, что содержание изоалканов возрастает от $28,3$ до $34,2$, ароматических углеводородов — от $4,6$ до $7,8\%$, олефинов — от $0,3$ до $15,1\%$. Одновременно наблюдается снижение количества парафинов от $33,3$ до $20,9\%$ и нафтенов от $33,3$ до $22,0\%$.

Октановое число по исследовательскому методу после гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторе КГИ-2 повысилось: по исследовательскому методу – от 73,7 до 79,1, по моторному – от 53,0 до 60,1.

С повышением температуры от 320 до 400°С наблюдается увеличение выхода изоалканов до 45,1 % и ароматических углеводородов до 12,6%. Содержание олефинов колеблется в пределах 6,7-13,5%. Усиливается крекинговое направление: уменьшается доля нафтеновых углеводородов и парафинов до 17,2 и 11,7% соответственно. Образование легких C₁-C₄ углеводородов в рассматриваемом температурном режиме возрастает и увеличивается до 43,2%. В этих условиях октановое число по исследовательскому методу после гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторе КГИ -2 достигает максимального значения – 81,0, по моторному – 63,1.

Исследован процесс гидрокрекинга прямогонного бензина на катализаторе КГИ-1, в состав которого введен кобальт вместо никеля (таблица 2).

Таблица 2 – Гидропереработка прямогонного бензина на катализаторе КГИ-1

Основные показатели процесса	320°С	350°С	380°С	400°С
Выход газовой фазы, %	18,1	26,6	30,9	34,5
Выход жидкой фазы, %	81,9	73,4	69,1	65,6
Состав жидкой фазы,%				
Парафины	20.5	14.3	8.3	15.4
Изо-алканы	41.9	22.4	37.4	24.6
Олефины	8.5	9.5	6,0	6.7
Ароматические углеводороды	6.2	29.0	24.8	22.7
Нафтеновые углеводороды	22.9	24.9	23.6	30.6
Октановое число по исследовательскому методу	78.5	90.1	90.3	86,8
Октановое число по моторному методу	61.3	67,1	69.7	64.9

Результаты исследования гидропереработки прямогонного бензина с использованием катализатора КГИ-1 показали, что с увеличением температуры от 320 до 400°С выход жидкого катализата: меняется от 81,9 до 65,6 %. Эти количества несколько выше, чем на КГИ-2, т.е. крекирующее направление менее выражено. В отличие от катализатора КГИ-2, содержание изоалканов в продуктах переработки прямогонного бензина на КГИ-1 в интервале 320 - 400°С снижается от 41,9 до 24,6,0%, олефинов – от 8,5 до 6,7%. Наблюдается повышение выхода ароматических углеводородов от 6,2 до 22,7%, нафтенов – от 7,0 до 34,5%. Октановое число гидрооблагороженного бензина максимально при 350°С – 85,2 (ИМ) и 63,6 (ИМ) соответственно.

Уменьшение содержания цеолита до 30% в составе катализатора КГИ-1 (катализатор КГИ-5) приводит к незначительному падению крекирующей активности в области 320- 350°С (таблица 3): выход газовой фазы не превышает 17,7- 23,3%. С ростом температуры гидропереработки прямогонного бензина до 400°С выход облагороженного бензина снижается – 59,3%.

Таблица 3 – Гидропереработка прямогонного бензина на катализаторе КГИ-5

Основные показатели процесса	320°С	350°С	380°С	400°С
Выход газовой фазы, %	17.7	23.3	33.3	40,7
Выход жидкой фазы, %	82.3	76.7	66.7	59.3
Состав жидкой фазы,%				
Парафины	25.5	19.6	13.9	13.4
Изо-алканы	31.5	33.0	37.7	38.6
Олефины	6.7	7.9	7.7	7.2
Ароматические углеводороды	5.1	10.5	15.1	16.5
Нафтеновые углеводороды	31.2	29.0	25.6	24.3
Октановое число по исследовательскому методу	77.8	85.5	84.7	85.0
Октановое число по моторному методу	55.5	63.2	70.3	64.7

При варьировании температуры от 320 до 400°C на катализаторе КГИ-5 наблюдается линейное повышение образования изолканов от 31,5 до 38,6% и ароматических углеводородов от 5,1 до 16,2%. Выход олефинов практически не зависит от температуры процесса и колеблется в пределах 6,7-7,9%. Октановое число гидрооблагороженного бензина мало меняется в интервале 350- 400°C 85,0-85,5 (И.М.) и 63,2-70,3 (М.М.).

Сравнение результатов, полученных при исследовании гидрооблагораживания прямогонного бензина на катализаторах КГИ-1, КГИ-2 и КГИ-5, показывает, что в равных условиях (например, 400°C) соотношение количества углеводородов, влияющих на октановое число бензина, следующее: на КГИ-1 количество изо-алканов составляет 24,6%, ароматических углеводородов – 22,7%, на КГИ-2 – 45,1 и 12,6% соответственно, тогда как на КГИ-5 эти величины равны 38,6 и 16,5 % соответственно. Количество олефинов в катализате, полученном на катализаторах КГИ-1 и КГИ-5, близки – 6,7 и 7,2 % соответственно, а на КГИ-2 существенно выше – 13,5%.

С целью выявления причины различий поведения катализаторов КГИ в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции с помощью методов электронной микроскопии и дифракции электронов были исследованы их дисперсность, структура и состояние активных центров

Установлено (рисунок 1), что на поверхности катализатора КГИ- 1 имеются небольшие равномерно расположенные наноразмерные частицы NiO и MoNiSi с $d \approx 4,0-5,0$ нм и скопления частиц Ni_2O_3 с размером 7,0-10,0 нм. Присутствуют структуры пленочного типа с $d=15,0$ нм, микродифракционная картина которых представлена симметричными рефлексамии и может быть отнесена к смеси модификаций Mo_9O_{26} , MoSi и $M Mo_3O_{13}$. Кроме того, обнаружены полупрозрачные агрегаты ($d \approx 20,0$ нм), состоящие из рыхлых, более мелких частиц, которые идентифицированы как смесь состояний, включающих редкоземельный элемент: MO_2 , M_2O_3 , $M(MoO_4)$, MoP, SiP и NiOOH. Следует отметить, что методами электронной микроскопии и дифракции электронов были обнаружены в составе катализаторов кластеры, например, MoSi, SiP и MoNiSi, которые свидетельствуют о прямом взаимодействии атомов матрицы с модифицирующими металлами. Согласно [11] эти структуры могут работать как Льюисовские кислотные центры.

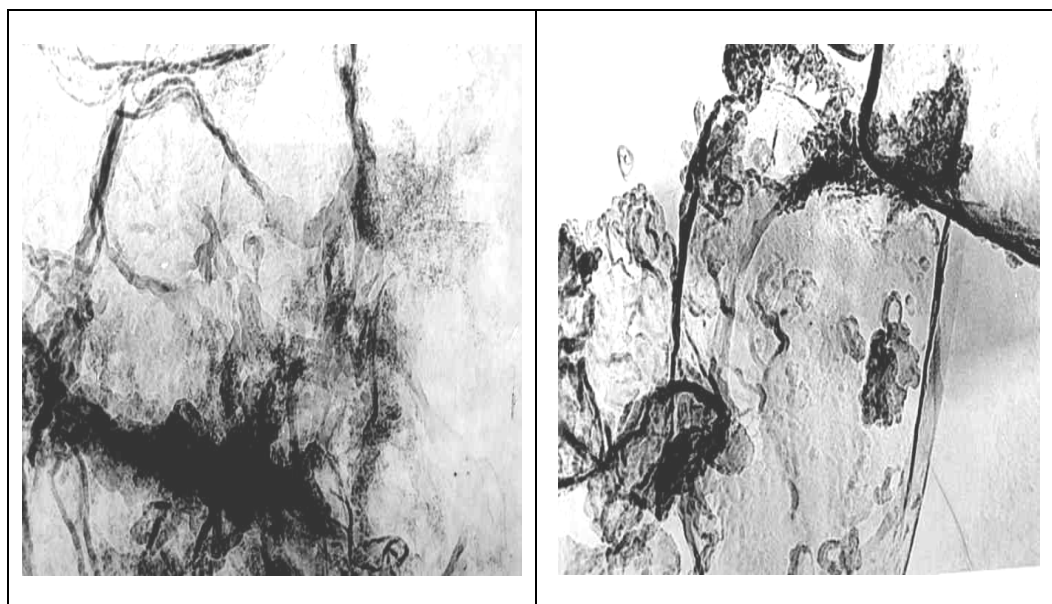


Рисунок 1 –Электронно-микроскопические снимки катализатора Ni-Mo-P-M/ Al_2O_3 +60%ZSM (КГИ-1)

Замена никеля на кобальт (Co-Mo-P-M/ Al_2O_3 +60%ZSM — катализатор КГИ-2) в составе катализатора приводит к изменению дисперсности частиц на поверхности катализатора. Превалируют образования с $d \approx 4,0- 6,0$ нм, состоящие из AlM_3 , Co_2O_3 , $Co_2 SiO_3$, M_6O_{11} (рисунок 2).

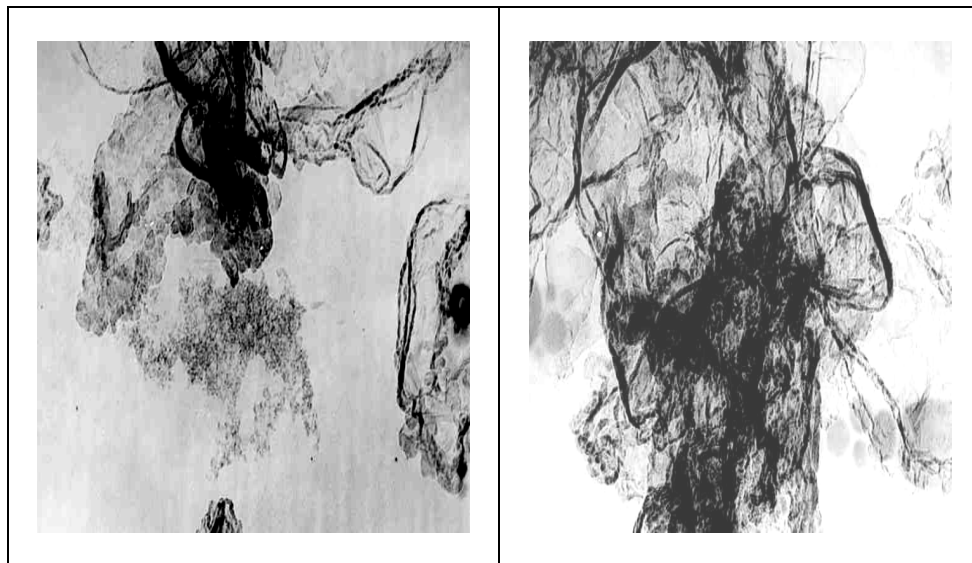


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки катализатора
Co-Mo-P-M/Al₂O₃+60%ZSM (КГИ-2)

Кобальт образует на поверхности единичные структуры металлического Co⁰ с $d \approx 2,5$ нм. Присутствуют также скопления ($d \approx 15,0$ нм) мелких ($d \approx 2,5$ нм) частиц CoSi, Co Si₂, MoPCo₂ Si; частицы пластинчатого типа ($d \approx 15,0$ нм), состоящие из MoPCo₂ Si, CoO, Mo₃ Si; полупрозрачные структуры ($d \approx 2,5$ нм) MoO(OH)₂, Co₂O₃, MoP₂, Co₃Al₃ Si₄, SiP₂O₇; скопления частиц с $d \approx 6,0 - 10,0$ нм, в состав которых входят М Р, MoO₃, Mo₃Si.

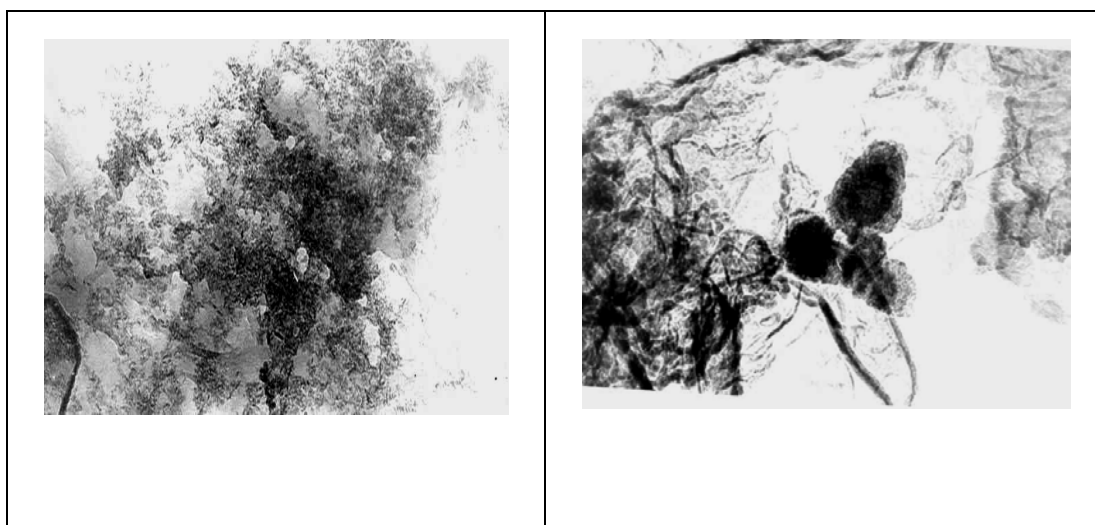


Рисунок 3 –Электронно-микроскопические снимки катализатора
Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM (КГИ-5)

Снижение содержания цеолита в составе катализатора КГИ-1 до 30% (катализатор КГИ-5 - Ni-Mo-P-M/Al₂O₃+30%ZSM) заметно изменяет состояние активных центров (рисунок 3). На его поверхности преобладают высокодисперсные структуры AlNi, Ni₂O₃, Mo₃O₅, Mo₅Si₃ с $d \leq 2,0$ нм. Имеются равномерно расположенные небольшие скопления частиц MoNiSi, Ni₂O₃, MoSi₂, M₆O₁₁ с $d \approx 6,0-10,0$ нм. Кроме того, окисленные состояния никеля Ni₂O₃ образуют единичные островки, размер которых колеблется от 5,0 до 10,0 нм.

Анализ результатов электронной микроскопии показывает, что на поверхности катализаторов группы КГИ кислотные центры сосуществуют с металлическими: характерно присутствие кислотных (бренстедовские и льюсовские), M⁰ - или Mⁿ⁺ - металлических и смешанных центров. В

состав кислотных центров могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне, что согласуется с работами [11, 12] и подтверждается данными электронной микроскопии. Функционирование различных типов центров в каталитических процессах часто рассматривают как независимое, не принимая во внимание возможность совместного их воздействия на молекулу реагента. Однако можно предположить, что именно одновременное их присутствие обеспечивает полифункциональность каталитической системы.

Таким образом, данные, полученные при исследовании процесса гидропереработки прямогонной бензиновой фракции на катализаторах группы КГИ, показывает, что рассмотренные системы полифункциональны и способны одновременно проводить несколько процессов. Процесс превращения протекает по сложному механизму, включающему гидрокрекинг по С-Н и С-С-связям с образованием более низкомолекулярных н- и изо-алканов и олефинов, которые на поверхности катализатора вступают во вторичные процессы гидрирования, циклизации (нафтен), дегидроциклизации (ароматические углеводороды), алкилирования и др.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кашин О.Н., Ермоленко А.Д. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. -2005.-№5.- С.32-38.
- 2 Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные и перспективные топлива и автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел. - 2003.-№6.- С. 3-6.
- 3 Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Завалинский Д.В., Завалинская И.С. Превращение прямогонных бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах // Химия и технология топлив и масел. - 2003.-№5.- С.32-35.
- 4 Коновальчиков О.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. и др. Полифункциональные цеолитсодержащие катализаторы для процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. -2000.-№9.-С.12-16.
- 5 Костенко А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловых А.И., Шокун А.Н. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «ИЗОМАЛК-2» // Нефтепереработка и нефтехимия. -2006.-№2.- С.58-59.
- 6 Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова Л.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах// Нефтехимия. -2004.-Т.44.-№4.- С.274-277.
- 7 Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов механизм их образование и разрушения // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 4, - С. 628-635.
- 8 Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40, № 3. - С. 472-479.
- 9 Шimmel Г. Методика электронной микроскопии. - М.: Мир, 1972. - 299 с.
- 10 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. - М.: Наука, 1960.- 290 с.
- 11 Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно основном катализе. - Новосибирск: Наука, 1992. - 225 с.
- 12 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.- Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с.

REFERENCES

- 1 Kashin O.N., Ermolenko A.D., *Refining and neftehimiya*. -2005 . - № 5 . - P.32 -38 (in Russ.).
- 2 Onoychenko S.N., Emelyanov V., Krylov I.F. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - 2003 . - № 6. - P. 3-6 (in Russ.).
- 3 Yasyan Y.P, Kolesnikov A., Zavalinsky D.V., Zavalinskaya I.S. *Chemistry and Technology of Fuels and oils*. - 2003 . - №5 . - P.32 -35(in Russ.).
- 4 Konovalchik O.D., Melik- Ahnazarov T.H., Khavkin V.A., etc. *Refining and Petrochemicals* . -2000. - № 9.- P.12 -16 (in Russ.).
- 5 Kostenko A.V., Goev M.M., Ferkel E.V., Solovykh A.I., Shokun A.N. *Refining and neftehimiya*. -2006 . - № 2 . - P.58 -59 (in Russ.).
- 6 Tomin N.N., Pimerzin A.A., Loginov L.N., Sharikhin M.A.. *Neftehimiya*. - 2004. - Т.44 . - № 4 . - S.274 -277 . (in Russ.).
- 7 Chukin G.D., Serikov G.Y. *Kinetics and Catalysis* . - 1999 . - Т. 40 , № 4 , - S. 628-635 (in Russ.) (in Russ.).
- 8 Lamberov A.A, Romanov R.G., Liakumovich A.A. *Kinetics and Catalysis* . - 1999 . - Т. 40 , № 3 . - S. 472-479 (in Russ.).
- 9 Shimmel H. *Technique of electron microscopy*. Academic Press , 1972. - 299 p (in Russ.).
- 10 Lukyanovich V.M. *Electron microscopy in the physical- chemical research*. - Moscow: Nauka , 1960 . - 290p (in Russ.)
- 11 Paukshitis E.A. *Infrared spektraskopiya in heterogeneous acid-base catalysis*. - Novosibirsk : Nauka , 1992 . - 225p (in Russ.) .
- 12 Ione K.G. *Multifunctional. catalysis on zeolites* . - Novosibirsk : Nauka , 1982 . - 2 (in Russ.).

Түктің Б., Шаповалова Л.Б., Жеделхан М.Ж., Комашко Л.В.

БЕНЗИН ФРАКЦИЯЛАРЫН ҚҰРАМЫНДА ЦЕОЛИТИ БАР NI-MO-P-M\AL₂O₃ +ZSM-
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА СУТЕК ҚАТЫСЫНДА ӨНДЕУ

Резюме

Осы жұмыста бензин фракцияларын сутек қатысында өңдеу үдерісінде жаңа Ni-Mo-P-M\Al₂O₃ +ZSM-катализаторларының (КГИ тобы) физика-химиялық және каталитикалық қасиетіне цеолит концентрациясының және компоненттердің химиялық табиғатының әсер етуін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Тірек сөздер: гидроқайта өңдеу, , зерттеу, катализаторлар, үдеріс.

Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhedelhan M.J., Komashko L.V.

HYDROPROCESSING OF GASOLINE ON ZEOLIT CONTAINING NI-MO-P-M CATALYSTS

Summary

In this paper are presented the data on the effect of concentration of zeolite and the chemical nature of the components on the physico-chemical and catalytic properties of new Ni-Mo-R-M/Al₂O₃ + ZSM-catalysts during the hydrotreating of Gasoline.

Keywords: hydroprocessing, research, catalysts, process.

Поступила 16.09.2013 г.

УДК 66.02.071.7

Волненко А.А., Балабеков О.С., Кениг Е.Я., Серикулы Ж.

(«Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова» г. Шымкент)

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ АППАРАТОВ С РЕГУЛЯРНО
ПОДВИЖНОЙ НАСАДКОЙ**

Анотация

В работе представлен метод гидродинамического моделирования теплообменных аппаратов с подвижной насадкой. Проведены исследования по выявлению неравномерностей: распределения потоков жидкости и газа на входе в аппарат, вызванные дефектами монтажа, вызванные внутренними закономерностями двухфазного течения (продольное перемешивание жидкости и газа). Для устранения неравномерностей предложены: устройство распределения газового потока, рекомендованы шаги расположения насадочных элементов в вертикальном и радиальном направлениях, определены опытные коэффициенты $B_{E_{ж}}$ для расчета коэффициентов продольного перемешивания в жидкой фазе.

Ключевые слова: теплообменные аппараты, регулярно подвижная насадка, гидродинамическое моделирование.

Тірек сөздер: жылу-масса алмастырғыш аппараттары, жүйелі қозғалмалы саптамалар, гидродинамикалық модельдеу.

Keywords: heat and mass transfer devices, regularly moving nozzle, hydrodynamic modeling.

Разработанные Казахстанскими учеными аппараты с регулярно подвижной насадкой [1,2] отличаются от большинства известных насадочных и тарельчатых аппаратов низкими энергозатратами и повышенной эффективностью проведения процессов теплообмена. Это достигается за счет реализации организованного вихревого взаимодействия газожидкостных потоков.

Другой характерной особенностью массообменных аппаратов с регулярно подвижной насадкой является их многофункциональность. Обладая всеми достоинствами класса аппаратов с подвижной насадкой, таких как простота конструкции, низкое гидравлическое сопротивление и высокая эффективность, исследуемые аппараты с регулярной пластинчатой, трубчатой и шаровой насадкой одинаково успешно могут быть применены в процессах абсорбции, ректификации, конденсации, контактного охлаждения газов и пылеулавливания. Основной областью применения этих аппаратов является химическая технология и нефтепереработка, где имеются большие объемы газовых выбросов и процессы обработки газов требуют большого числа единиц переноса. Кроме того, указанные аппараты с достаточной степенью эффективности могут быть использованы также в пищевой технологии, в технологии получения лака и красок, бумаги и других.

При разработке и проектировании промышленных аппаратов используется метод гидродинамического моделирования [3], основной задачей которого является максимальное сближение гидродинамических характеристик промышленного и лабораторного аппарата, т.е. устранение возникающих неравномерностей.

В проведенной нами работе при исследовании неравномерностей были выбраны установки приближенные к колоннам промышленных размеров, диаметром 1000 мм. Проведены исследования по выявлению неравномерностей: распределения потоков жидкости и газа на входе в аппарат, вызванные дефектами монтажа, вызванные внутренними закономерностями двухфазного течения (продольное перемешивание жидкости и газа).

Неравномерности распределения потоков жидкости и газа на входе в аппарат. Особенностью конструкции аппаратов с регулярной подвижной насадкой является регулярное и равномерное размещение насадочных элементов в объеме контактной зоны. Это обеспечивает реализацию принципа продольно-поперечного секционирования. В связи с этим способы первоначальной подачи жидкости в аппарат практически не влияют на равномерность распределения ее в объеме контактной зоны. Нами исследованы два способа первоначальной подачи жидкости в аппарат: душевые разбрызгиватели и равномерно размещенные трубы с отбойниками. Визуальные наблюдения показали, что равномерно распределенная оросителями жидкость, достигнув первого слоя насадочных элементов, в последующих слоях перераспределяется самими элементами насадки.

Равномерность распределения газового потока при его входе в аппарат во многом зависит от конструкции узла ввода. Наиболее распространенной конструкцией является боковой ввод газового потока. Поэтому нами проведены исследования равномерности распределения газового потока по сечению аппарата при боковом подводе.

При проведении исследований были использованы сигнальные ленточки, равномерно распределенные по сечению колонны с помощью проволочной решетки, конструкция которой практически не оказывает влияния на поле скоростей газа. Качественную картину равномерности распределения газа фиксировали с помощью фотосъемки, а количественную оценку получали измерением трубкой Пито в комплекте с микроманометром. Диапазон изменения скорости газового потока составил от 1 до 5 м/с.

Практически во всем диапазоне скоростей газового потока наблюдается поперечная неравномерность. Наибольшие скорости газовый поток имеет у стенки аппарата, противоположной точке ввода газа в аппарат.

Подтверждением этому являются результаты замеров поля скоростей в различных сечениях аппарата, представленных на рисунке 1а. При малых и больших скоростях газового потока основной его объем проходит в сечениях 3-5 и у стенки аппарата, противоположной точке ввода.

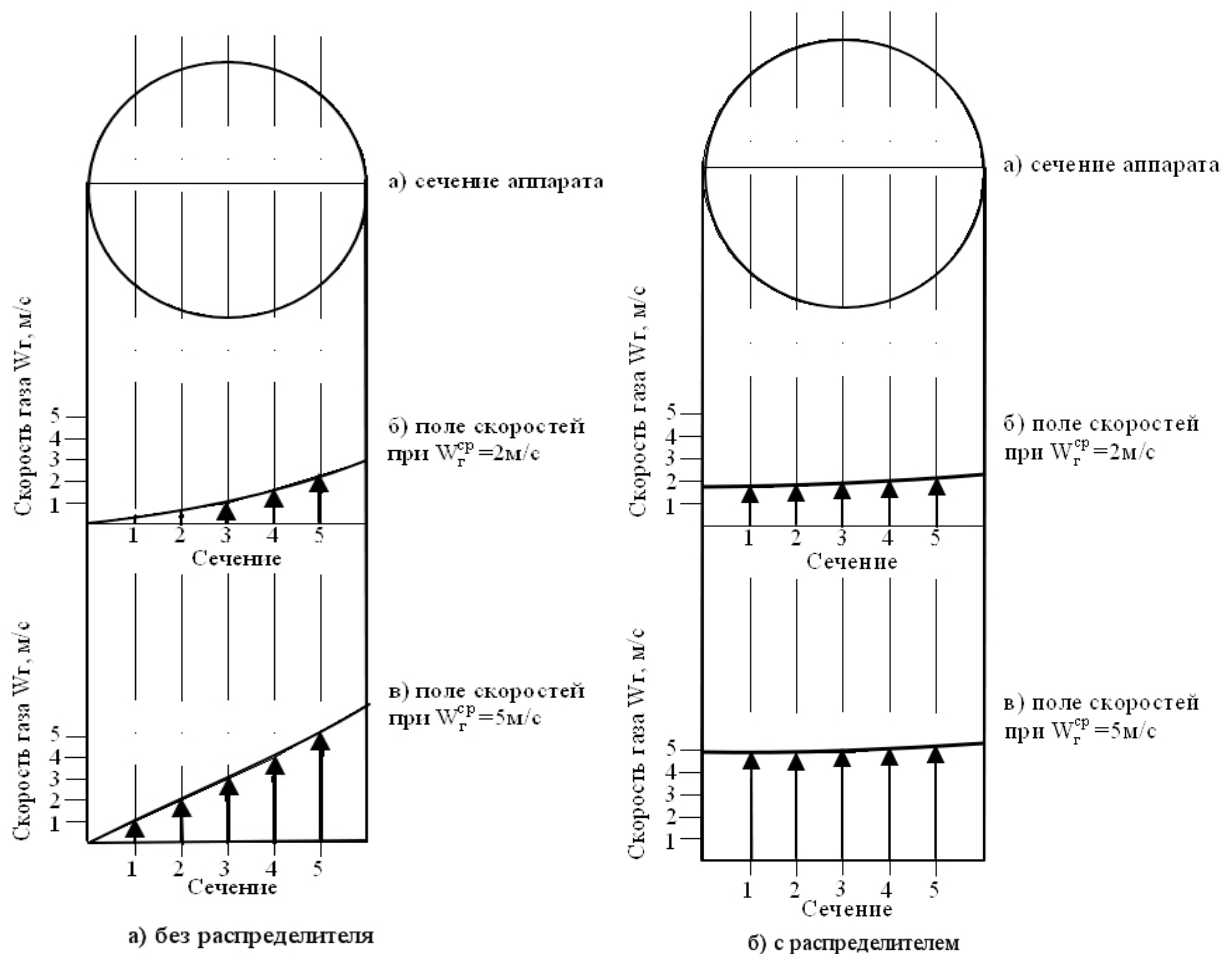


Рисунок 1 – Поле скоростей газового потока по сечению аппарата

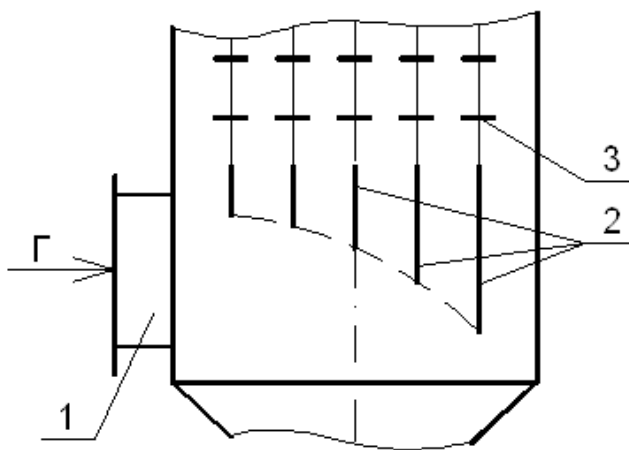


Рисунок 2 - Распределительное устройство

На рисунке 2 представлен распределитель газового потока, состоящий из вертикальных пластин 2, нижние кромки которых образуют дугу, вогнутостью расположенную навстречу газовому потоку. Высота вертикальных пластин увеличивается в сторону, противоположную от штуцера входа газа 1, а длина их равна длине горизонтального ряда насадочных элементов 3 соответствующей плоскости сечения[4].

Располагая вертикальные пластины таким образом, чтобы их нижние кромки образовали вогнутость, расположенную навстречу движению газового потока, можно добиться равномерного деления газового потока по сечению аппарата, особенно большого диаметра, и тем самым обеспечить высокую эффективность работы насадочной зоны аппарата.

Установка вертикальных пластин с высотой, увеличивающейся в сторону, противоположную от штуцера входа газа, обеспечивает равномерное деление цилиндрического потока газа условным диаметром, соответствующим диаметру входного патрубка. Длина вертикальных пластин должна быть равна длине горизонтального ряда насадочных элементов соответствующей плоскости сечения. Это позволяет равномерно распределить разделенный газовый поток в зазоре между вертикальными пластинами.

Результаты исследований подтвердили эффективность использования распределителя газового потока. В исследуемом диапазоне скоростей газа. Как видно из рисунка 1б, установка распределителя способствовала выравниванию потока газа по сечению аппарата, причем даже при малых скоростях. Замеры поля скоростей показали, что средние скорости газа по сечению аппарата выровнялись.

Неравномерности, вызванные дефектами монтажа.

К неравномерностям, вызванными дефектами монтажа, можно отнести несоблюдение шагов расположения насадочных элементов в вертикальном и радиальном направлениях и перекося элементов насадки.

Исследования показали, что несоблюдение рекомендуемых размеров шагов в вертикальном направлении может привести к нарушению синфазности во взаимодействии вихрей, в результате чего эффективность проводимых процессов (абсорбции, пылеулавливания и т.д.) будет снижаться. Как было отмечено выше, в расчетных уравнениях гидродинамики и массообмена степень взаимодействия вихрей учитывается параметром θ_v (степень взаимодействия вихрей в вертикальном направлении). Несоблюдение рекомендуемых размеров шагов в радиальном направлении может быть учтено параметром θ_r (степень взаимодействия вихрей в радиальном направлении)[5]. Реальное несоответствие оптимальному значению шагов в радиальном направлении сказывается при уменьшении шагов, тогда как увеличение их размеров влияет незначительно.

Исследования показали, что несоблюдение рекомендуемых размеров шагов в вертикальном и радиальном направлениях может привести к нарушению синфазности во взаимодействии вихрей, в результате чего эффективность проводимых процессов будет снижаться. Для аппаратов с регулярно подвижной насадкой цилиндрической и пластинчатой форм шаг расположения насадочных элементов в вертикальном направлении равен 2, а для шаровой формы равен 4,7. В радиальном направлении шаг расположения насадочных элементов для всех видов равен 2.

Тщательное проведение монтажа насадочных элементов исключает их перекося. Вместе с тем для трубчатой и пластинчатой насадок возможен перекося в горизонтальной плоскости, и, кроме того для шаровой и пластинчатой насадок возможна несоосность со струнами. Перекося элементов насадки влияет на толщину пленки жидкости и среднюю скорость ее стекания, а через них на гидродинамические характеристики и параметры массообмена. Влияние перекося элементов насадки может быть учтено через угол их наклона α . Тогда уравнения для определения толщины пленки жидкости и средней скорости ее стекания [6] примут вид:

$$\delta_{пл} = \left(\frac{U_{жс} \cdot b \cdot v_{жс}}{g} \right)^{1/3} \left(\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)^{2/3} \quad (1)$$

$$\bar{U}_{пл} = 0,12 \cdot \left(\frac{g}{v_{жс}} \right)^{1/3} \cdot U_{жс}^{2/3} \cdot b^{2/3} \cdot \left(\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)^{2/3} \quad (2)$$

Неравномерности, вызванные внутренними закономерностями двухфазного течения (продольное перемешивание газа и жидкости).

Для определения параметров продольного перемешивания был выбран импульсный метод[7].

Исследования коэффициентов продольного перемешивания жидкой фазы $E_{ж}$ в зависимости от режимных параметров (скорости газа и плотности орошения) показали, что с увеличением скорости газового потока и плотности орошения коэффициенты $E_{ж}$ растут. Это очевидно, так как рост скоростей потоков приводит к возрастанию интенсивности перемешивания.

Результаты исследований коэффициентов продольного перемешивания в жидкой фазе $E_{ж}$ в зависимости от конструктивных параметров t_v и t_r представлены на рисунке 3а,б. Увеличивающаяся мощность взаимодействующих вихрей в режимах одновременного вихреобразования приводит к удерживанию большего количества жидкости и интенсивности перемешивания, тогда как нарушение синфазности ведет к потере мощности вихрей, уменьшению их числа, а, следовательно, и к удерживанию меньшего количества жидкости.

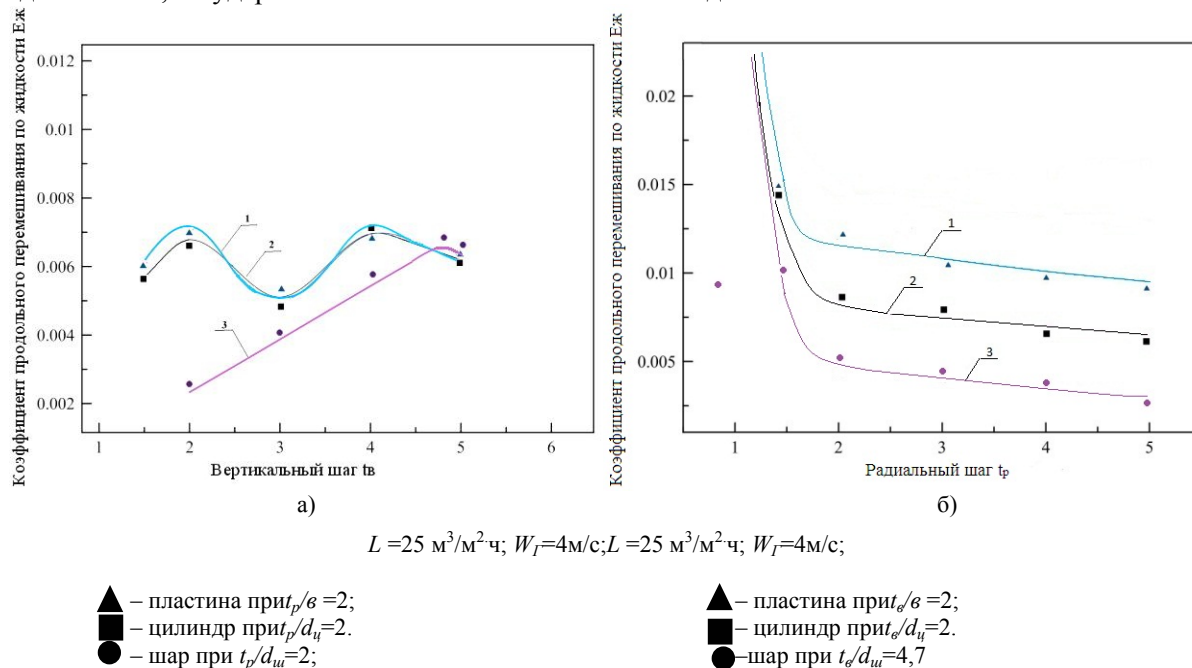


Рисунок 3 – Зависимость коэффициентов продольного перемешивания в жидкой фазе $E_{ж}$ от вертикального и радиального шагов

Результаты исследований коэффициентов продольного перемешивания по жидкости подтвердили экстремальные значения шагов расположения исследуемых насадок в вертикальном и радиальном направлениях.

Для расчета коэффициентов продольного перемешивания по жидкости исходили из интенсивности движения газового потока[7]. В результате получено уравнение для расчета коэффициентов продольного перемешивания по жидкости для аппарата с регулярной пластинчатой насадкой:

$$E_{жс} = B_{E_{жс}} (\xi_L d_{o.э.})^{1/3} \left(\frac{\epsilon t_\theta}{t_p} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_{жс}} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon - \varphi} \right)^{1/3} \frac{W_g}{\epsilon_o} \quad (3)$$

В процессе обработки экспериментальных данных получено значение опытного коэффициента $B_{E_{жс}} = 3,42(\epsilon - \varphi)$. Уравнения для расчета коэффициента продольного перемешивания в потоке жидкости $E_{жс}$ нами использованы для расчета аппаратов с регулярной насадкой трубчатой и шаровой формы. В этом случае в уравнениях изменялись обозначения характерных размеров насадочных элементов, а значения опытных коэффициентов составили: для аппарата с трубчатой насадкой $B_{E_{жс}} = 2,85(\epsilon - \varphi)$; для аппарата с шаровой насадкой $B_{E_{жс}} = 6,04(\epsilon - \varphi)$.

Таким образом, для аппаратов с регулярно подвижной насадкой проведены исследования по выявлению неравномерностей (распределения потоков жидкости и газа на входе в аппарат, вызванные дефектами монтажа, вызванные внутренними закономерностями двухфазного течения) и предложены способы устранения неравномерностей.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты. М.: Химия, 1991. 256 с.
- 2 Балабеков О.С. Физико-химическая гидродинамика и закон о синфазности вихреобразования. Шымкент 2001. 227 с.
- 3 Розен А. М. Масштабный переход в химической технологии М.: Химия, 1980. 24 с.
- 4 Инновационный патент РК № 25541 Волненко А.А., Серикулы Ж., Хусанов Ж.Е., Раматуллаева Л.И. Аппарат с насадкой для тепломассообмена и пылеулавливания // Оpubл. 17.02.2012г.
- 5 Волненко А.А., Серикулы Ж., Балабеков О.С., Хусанов Ж.Е., Бажиров Т.С. О едином подходе к расчету гидравлического сопротивления и количества удерживаемой жидкости в аппаратах с регулярной насадкой // Химический журнал Казахстана. 2012. №4 С.92-96
- 6 Волненко А.А., Бишимбаев В.К., Хусанов Ж.Е., Серикулы Ж. Интенсификация процесса тепломассообмена в аппаратах с регулярной подвижной насадкой и методология их расчета // Химический журнал Казахстана. 2011. №4. С.132-146
- 7 Волненко А.А., Балабеков О.С., Серикулы Ж. Расчет коэффициентов продольного перемешивания в газовой и жидкой фазах в аппаратах с регулярно подвижной насадкой // Наука и образование Южного Казахстана. 2012. №3/4. С.80-85

REFERENCES

- 1 Balabekov O.S., Baltabaev L.Sh. *Ochistka gazov v himicheskoy promyshlennosti. Processy i apparaty*. M.: Himija, 1991, 256 (in Russ.)
- 2 Balabekov O.S. *Fiziko-himicheskaja gidrodinamika i zakon o sinfaznostiv hreobrazovanija*. Shymkent 2001, 227. (in Russ.)
- 3 Rozen A.M. *Masshtabnyj perehod v himicheskoy tehnologii* M.: Himija, 1980, 24 (in Russ.)
- 4 Innovacionnyj patent RK № 25541 Volnenko A.A., Serikuly Zh., Husanov Zh.E., Ramatullaeva L.I. *Apparat s nasadkoj dlja teploobmena i pylulavlivanija*. Opubl. 17.02.2012. (in Russ.)
- 5 Volnenko A.A., Serikuly Zh., Balabekov O.S., Husanov Zh.E., Bazhirov T.S. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, 2012, №4, 92-96 (in Russ.)
- 6 Volnenko A.A., Bishimbaev V.K., Husanov Zh.E., Serikuly Zh. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, 2011, №4, 132-146 (in Russ.)
- 7 Volnenko A.A., Balabekov O.S., Serikuly Zh. *Nauka i obrazovanie Juzhnogo Kazahstana*, 2012, №3/4, 80-85 (in Russ.)

Волненко А.А., Балабеков О.С., Кениз Е.Я., Серикулы Ж.

(«М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті», Шымкент қ.)

ҚОЗҒАЛМАЛЫ САПТАМАЛЫ ЖЫЛУМАССААЛМАСТЫРҒЫШ АППАРАТТАРЫН ГИДРОДИНАМИКАЛЫҚ ҮЛГІЛЕУ ӘДІСІ

Резюме

Жұмыста қозғалмалы саптамалы жылумассаалмастырғыш аппараттарын гидродинамикалық үлгілеу әдісі көрсетілген. Әркелкіліктерді анықтауға зерттеу жұмыстары жүргізілді. Келесідей әркелкіліктер зерттелді: аппаратқа кіре берісте сұйық және газ ағындарының таратылуы, құрастыру ақаулары салдарынан пайда болатын, екіфазалық ағынның ішкі заңдылықтар нәтижесінде пайда болатын (сұйық пен газдың бойлай араласуы). Әркелкіліктерді жою үшін төмендегі шешімдер ұсынылып отыр: газ ағынын бөлу құрылғысы, тік және көлденең бағыттардағы саптамалы элементтердің орналасу қадамы, сұйық фазадағы бойлай араласу коэффициенттерін есептеу үшін тәжірибелік коэффициенттер $B_{E,ж}$ анықталды.

Тірек сөздер: жылумассаалмастырғыш аппараттары, жүйелі қозғалмалы саптамалар, гидродинамикалық үлгілеу.

Volnenko A.A., Balabekov O.S., Kenig E.Y., Serikuly Zh.
HYDRODYNAMIC MODELING OF HEAT AND MASS TRANSFER WITH
REGULAR MOBILE DEVICES NOZZLE INCLUDED

Summary

This paper presents a method of hydrodynamic modeling heat and mass transfer devices with mobile attachment. Studies on the identification of irregularities: the distribution of liquid and gas flow at the inlet to the unit caused by defective installation caused by intrinsic mechanisms of two-phase flow (longitudinal mixing of the liquid and gas). To eliminate the unevenness provides: gas flow distribution device, recommended drive steps packing elements in the vertical and radial directions, the coefficients determined experimentally $B_{E,ж}$ for calculating coefficients of longitudinal mixing in the liquid phase.

Keywords: heat and mass transfer devices, regularly moving nozzle, hydrodynamic modeling.

Поступила 22.09.2013 г.

УДК 541.64; 544.77

*С.М. ТАЖИБАЕВА, К.Б. МУСАБЕКОВ, К.Б. КОРЖЫНБАЕВА,
Ж.К. ЕСКЕЛЬДИНОВА, А.А. ЖУБАНОВА, Ж.А. ТАТТИБАЕВА*
(Казахский национальный университет им. аль-Фараби)

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ БИОДИСПЕРСИЙ**

Аннотация

Проведен сравнительный анализ устойчивости биологических и минеральных дисперсий. Высокая устойчивость биодисперсий обоснована большим разнообразием функциональных групп на поверхности клеток микроорганизмов. Показана возможность регулирования устойчивости биодисперсий с помощью катионных полиэлектролитов – полиэтиленimina и полидиметилдиаллиламмония хлорида. На основании значений энергии взаимодействия дрожжевых клеток *Sacharomycetes cerevisiae* показано, что определяющий вклад в суммарную энергию взаимодействия частиц вносит энергия электростатического взаимодействия. Флокулирующее действие катионных полимеров на суспензии дрожжевых клеток *Sacharomycetes cerevisiae*, водорослей *Chlorella vulgaris* и сферосом растений клетки обусловлено совокупностью нейтрализационного и мостичного механизмов агрегации за счет дальнедействующих сил.

Ключевые слова: флокуляция, полиэтиленимин, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, клетки микроорганизмов, биосорбент, адсорбция.

Тірек сөздер: флокулянт, полиэтиленимин, полидиметилдиаллиламмоний хлориді, микрооағза жасушалары, биосорбент, адсорбция.

Keywords: flocculant, polyethyleneimine, polydimethylallylammonium chloride, microorganism cells, biosorbent, adsorption.

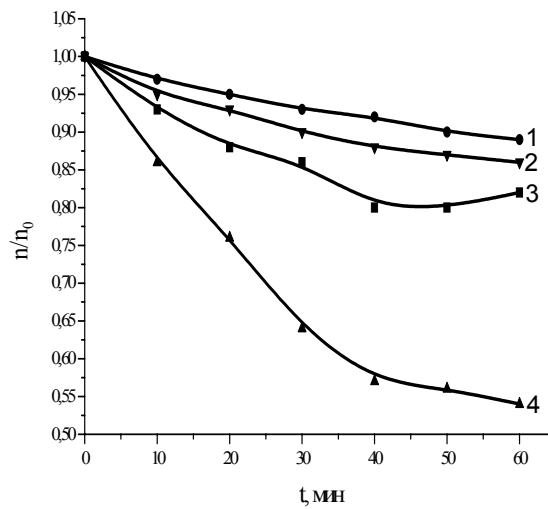
Уникальные свойства клеток микроорганизмов и их органелл: развитая поверхность, высокая плотность заряда и полифункциональность химических групп на ней открывают широкие возможности их использования для решения экологических проблем, в частности, для очистки сточных вод.

Очистка сточных вод с использованием микроорганизмов основывается на процессе флокуляции биокolloидных частиц. Однако, несмотря на такие столь явные преимущества использования биосорбентов, как высокая степень очистки, хорошая регенерируемость, метод очистки сточных вод с помощью флокулированных микроорганизмов не нашел еще широкого распространения. Это связано, с одной стороны, недостаточной изученностью самого процесса концентрирования клеток микроорганизмов полимерами, а с другой – отсутствием критериев подбора полимеров, обеспечивающих сохранение сорбционных свойств нативных клеток.

С учетом необходимости выявления вклада индивидуальных особенностей биологических объектов в устойчивость их дисперсий использованы биоколлоиды, относящиеся к различным классам, это дрожжевые клетки *Sacharomyces cerevisiae*, водоросли *Chlorella vulgaris* и сферосомы растительной клетки. Частицы их отличаются как по строению и химическому составу поверхности, так по размеру и форме. Дрожжевые клетки имеют эллипсоидальную форму, клетки водорослей – вид продолговатых частиц, а сферосомы, как следует из их названия, представляют собой частицы сферической формы [1-3].

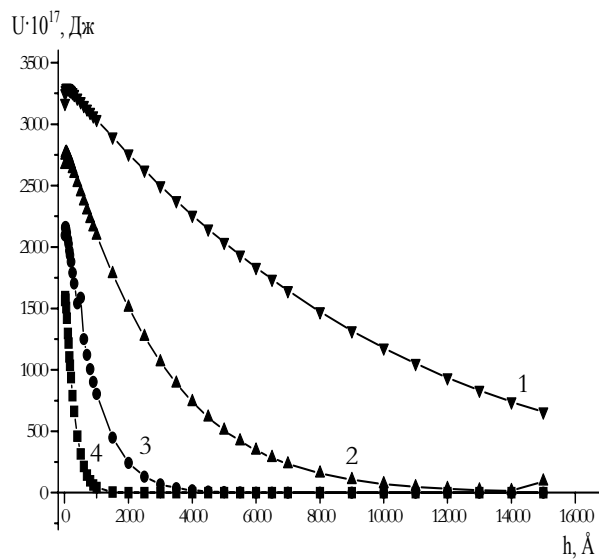
В качестве флокулянтов использовали катионные полимеры: полиэтиленимин (ПЭИ) и полидиметилдиаллиламмония хлорид (ПДМДААХ).

Кривые оседания биодисперсий во времени приведены на рисунке 1. Суспензии клеток и сферосом довольно устойчивы, величины n/n_0 , представляющие собой отношение количества частиц в суспензии в данный момент времени к исходной концентрации частиц, снижаются за 60 минут от 1,0 до 0,82-0,90. Для сравнения отметим, что концентрация суспензии глины с аналогичной оптической плотностью за этот промежуток времени претерпевает значительные изменения, величина n/n_0 снижается почти вдвое.



$$C_{др} = 8 \cdot 10^6 \text{ кл/мл}; C_{вод} = 13,2 \cdot 10^7 \text{ кл/мл}; C_{сф} = 5 \cdot 10^8 \text{ кл/мл}.$$

Рисунок 1 – Кривые оседания сферосом (1), водорослей (2), дрожжевых клеток (3) и глины (4) во времени



$$1. C_{NaCl} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}; 2. C_{NaCl} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}; 3. C_{NaCl} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}; 4. C_{NaCl} = 1 \text{ M}$$

Рисунок 2 - Энергия взаимодействия дрожжевых клеток *Sacharomyces cerevisiae* в среде 1-1- валентного электролита

Наблюдаемая высокая устойчивость биодисперсий может быть обусловлена, прежде всего, наличием на их поверхности диссоциированных функциональных групп. Поверхность дрожжей, водорослей и сферосом богата фосфатными карбоксильными, аминными, гидроксидными группами, придающими поверхности довольно высокий заряд [4-5]. Существование слоя, обуславливает значительный вклад сил электростатического отталкивания во взаимодействие частиц, что обеспечивает агрегативную и седиментационную устойчивость системы.

Кроме того, поверхностное натяжение на границе клетка/раствор приближается к нулю, что также способствует сохранению устойчивости системы [6]. Различие в скорости осаждения клеток *Sacharomyces cerevisiae*, *Chlorella vulgaris* и сферосом растительной клетки следует, вероятно, объяснять специфичностью морфологии и физиологии различных классов биологических систем, а также слизистыми оболочками и другими поверхностными структурами, образующимися в результате нормального роста или являющимися следствием неблагоприятного влияния окружающей среды. Здесь также уместно отметить, что суспензии клеток вирусов и ряда бактерий могут быть седиментационно устойчивы длительное время в результате броуновского движения.

Однако при всем многообразии индивидуальных характеристик биодисперсий при рассмотрении их седиментационной устойчивости определяющими следует считать массу частиц, которая, соответственно, находится в непосредственной зависимости от размера и плотности частиц. Размеры частиц исследуемых объектов составляют: 4-8 мкм у дрожжевых клеток, 3-6 мкм у водорослей и 0,1-1,0 мкм у сферосом. Скорость осаждения частиц наибольшая у дрожжей, несколько меньше – у водорослей, а самое замедленное осаждение – у сферосом.

Клетки микроорганизмов и сферосом имеют плотность, несущественно отличающуюся от плотности культуральной жидкости – 1,05-1,10 г/см³ [7]. Разницу в плотности частиц дисперсной фазы ($\rho=1,8$ г/см³) и дисперсионной среды можно рассматривать в качестве одной из причин быстрого осаждения глинистых частиц, являющихся типичными представителями лиофильных коллоидных систем с развитой поверхностью.

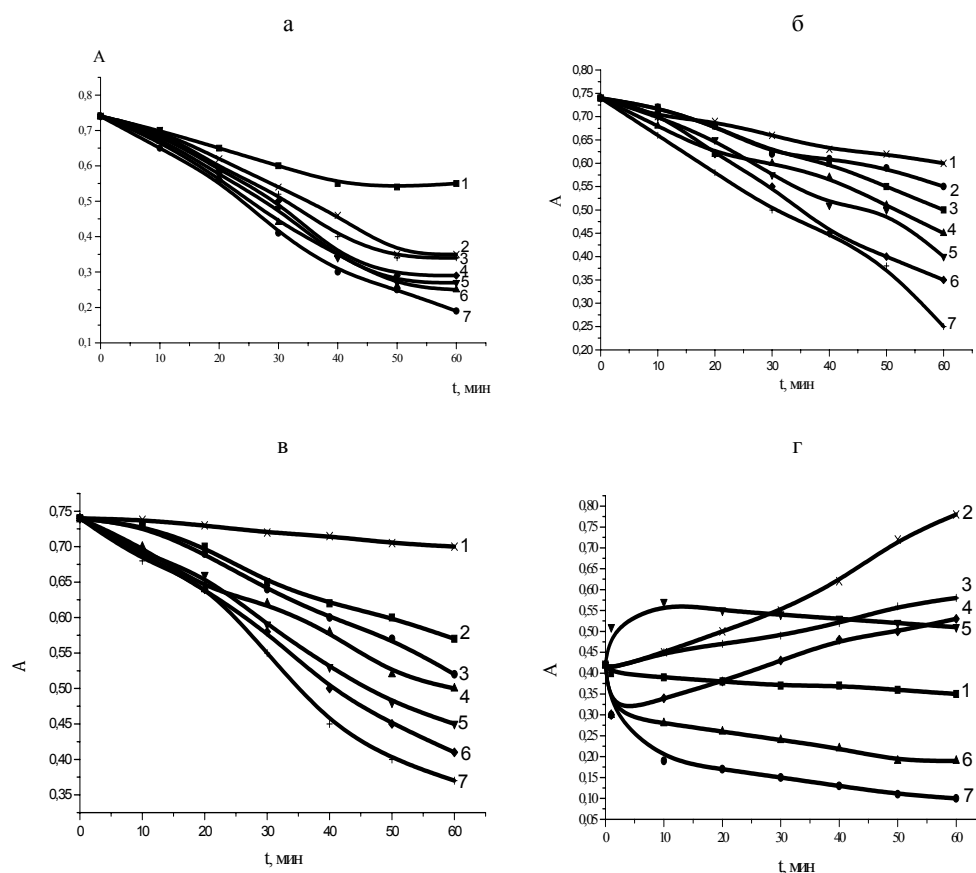
Расчет энергии взаимодействия клеток *Sacharomyces cerevisiae*, имеющих наибольшую скорость осаждения, в растворах NaCl (рисунок 2) показывает, что определяющий вклад в суммарную энергию взаимодействия клеток дрожжей вносит энергия электростатического взаимодействия. Кривая энергии электростатического отталкивания имеет высокие значения на расстояниях между частицами 5-10 нм (50-100 Å), а с увеличением значения h величины U , постепенно снижаются. Значения энергии межмолекулярного притяжения частиц на 2 порядка меньше значений энергии электростатического отталкивания, т.е. приближаются к нулю. Отсутствие минимумов на потенциальной кривой свидетельствует о высокой устойчивости суспензии клеток, которая может быть нарушена лишь при условии снижения потенциального барьера, т.е. на расстояниях, больших 5-10 нм.

Введение в суспензии клеток *Sacharomyces cerevisiae*, водоросли *Chlorella vulgaris* катионных полиэлектролитов – полиэтиленимина (ПЭИ) и полидиметилдиаллиламмония хлорида (ПДМДААХ) в интервале концентрации 10^{-6} - 10^{-1} осново-моль/л (рисунок 3) приводит к снижению их оптической плотности, причем с увеличением концентрации полимера растет и скорость оседания частиц. Это связано с флокуляцией клеток в результате адсорбции на них макромолекул полимера.

Главным отличием флокуляции от коагуляции является то, что в дополнение, а иногда и взамен к непосредственному взаимодействию поверхностей двух или нескольких частиц при флокуляции проявляется взаимодействие этих поверхностей посредством макромолекул флокулянтов. При этом флокулянты могут выступать в роли коагулянтов и приводить к обычной коагуляции частиц суспензии.

В любом случае условием флокулирующего действия полиэлектролитов на дисперсные частицы является их адсорбция. Адсорбция ПЭИ и ПДМДААХ на поверхности клеток происходит за счет электростатического взаимодействия их функциональных групп с отрицательно заряженными группами поверхности клеток: фосфатными, карбоксильными и др. Не исключается также возможность прикрепления углеводородных участков макромолекул полимеров к гидрофобным участкам поверхности клеток. Эти взаимодействия, скорее всего, являются силами, стабилизирующими электростатические контакты между поверхностью клеток и полимером. Кроме того, разнообразие функциональных групп на поверхности клеток позволяет предполагать

возможность образования ковалентных связей между поверхностью и флокулянт. Именно знак и величина заряда, а не химическая природа иона, имеют определяющее значение для адсорбции. В случае, когда поверхность частиц и молекулы флокулянта заряжены противоположно, полимер под влиянием электростатических сил адсорбируется на поверхности частиц, вытесняя оттуда минеральные ионы. Как показывают данные адсорбции (таблица 1), величина адсорбции ПЭИ на поверхности клеток довольно значительна, причем в области концентрации 10^{-3} осново-моль/л ($C_{\text{равн}}=0,008$ мг/мл) и выше ее значения становятся неизменными, что свидетельствует о насыщении поверхности.



1-0; 2- 10^{-6} ; 3- 10^{-5} ; 4- 10^{-4} ; 5- 10^{-3} ; 6- 10^{-2} ; 7- 10^{-1}
 $C_{\text{др}} = 8 \cdot 10^6$ кл/мл; $C_{\text{вод}} = 13,2 \cdot 10^7$ кл/мл; $C_{\text{сф}} = 5 \cdot 10^8$ кл/мл

Рисунок 3 – Кривые флокуляции клеток *Sacharomyces cerevisiae* в присутствии ПДМДААХ (а) и ПЭИ (б), водорослей *Chlorella vulgaris* (в) и сферосом (г) в присутствии ПДМДААХ различной концентрации (осново-моль/л)

Таблица 1 – Адсорбция ПЭИ на поверхности клеток *Sacharomyces cerevisiae* и *Chlorella vulgaris*

$C_{\text{ПЭИ}}$, мг/мл	0,004	0,005	0,007	0,008	0,009
A , мг/см ² дрож. клеток	$6 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$16 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$
A , мг/пов. дрож. клеток	$3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-12}$
A , мг/см ² водорослей	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$	$13 \cdot 10^{-4}$
A , мг/пов. водорослей	$4,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$

Что же касается влияния этих полимеров на скорость осаждения клеток, то, как видно из рисунка 3, флокуляция дрожжей более эффективна в случае ПДМДААХ. Однако кривые

осаждения частиц сферосом в присутствии ПДМДААХ имеют совершенно иной вид (рисунок 3). При малых концентрациях полимера (10^{-6} - 10^{-4} осново-моль/л) мутность системы повышается, а при высоких – понижается.

Столь высокая степень агрегации в начальный момент времени, наблюдаемая на рисунке 3 (кривые 2-4), может быть связана с высокой эффективностью соударения частиц в присутствии катионного флокулянта, когда каждое столкновение приводит к образованию агрегата по механизму быстрой коагуляции по теории Смолуховского. С ростом концентрации полимера увеличивается степень агрегирования частиц, что ведет к их осаждению. Это сопровождается уменьшением оптической плотности (кривые 5-7). Таким образом, флокуляция частиц сферосом катионным полимером, как и агрегация клеток дрожжей *Sacharomyces cerevisiae* и водорослей *Chlorella vulgaris*, идет за счет снижения заряда поверхности, т.е. по нейтрализационному механизму дестабилизации.

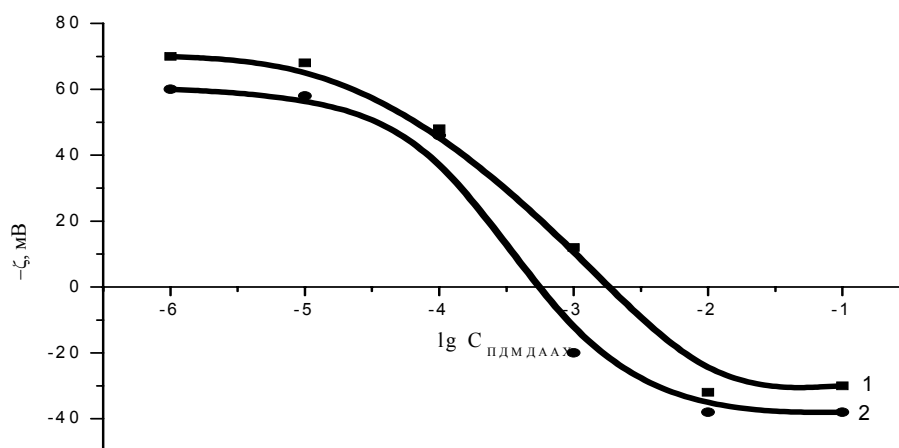


Рисунок 4 - Зависимость ζ- потенциала сферосом (1) и водорослей *Chlorella vulgaris* (2) от концентрации ПДМДААХ

Различие в ходе изменения кинетических кривых при введении ПДМДААХ различной концентрации в суспензиях сферосом, водорослей и дрожжей обусловлено, вероятно, тем, что сферосомы представляют собой органеллу клеток и размер их на порядок меньше размера клеток *Chlorella vulgaris* и *Sacharomyces cerevisiae*. Поэтому сфлокулированные клетки дрожжей и водорослей приобретают большую массу и осаждаются быстрее, нежели агрегаты сферосом. С ростом концентрации полимера скорость оседания частиц сначала увеличивается, а затем снижается, что обусловлено стабилизацией системы за счет образования на поверхности частиц заряженных адсорбционных слоев.

Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными электрофореза. Как видно из рисунка 4, введение ПЭИ и ПДМДААХ в суспензию клеток снижает величину электрокинетического потенциала клеток вплоть до перезарядки в области 10^{-4} - 10^{-3} осново-моль/л. Причем если нейтрализация заряда клеток *Sacharomyces cerevisiae* наступает при концентрации 10^{-4} осново-моль/л, то для нейтрализации заряда сферосом и водорослей *Chlorella vulgaris* требуется расход ПДМДААХ порядка 10^{-3} осново-моль/л, между тем как ПДМДААХ, имеющий в своей цепи атомы четвертичного азота, является более сильнозаряженным катионным полиэлектролитом, нежели ПЭИ. Это, по-видимому, связано с большей удельной поверхностью этих дисперсий.

Таким образом, специфичность строения поверхности биокolloидов, наличие на них значительного отрицательного заряда, обуславливающие сильную гидратацию их поверхности, а также невысокие значения плотности клеток и клеточных органелл, являются факторами, способствующими стабилизации суспензии клеток микроорганизмов и сферосом.

Флокулирующее действие на них катионных полимеров: ПЭИ и ПДМДААХ осуществляется при совокупном действии нейтрализационного и мостичного механизмов агрегации, причем агрегация осуществляется за счет дальнедействующих сил с образованием «аморфных» структур. Наиболее подверженными флокуляции катионными полимерами оказались дрожжевые клетки

Sacharomyces cerevisiae, затем – клетки водорослей *Chlorella vulgaris* и сферосомы, что обусловлено различием в их поверхностных свойствах и размерах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баран А.А., Тесленко А.Я. Флокулянты в биотехнологии. - Л.: Химия, 1990.-121 с.
- 2 Кучер Р.В., Туровский А.А., Иващук Ю.А. Характер поверхности и гидрофобность клеточной стенки микроорганизмов // Коллоидн. журн. – 1990. – Т.52, № 4. – С. 789-791.
- 3 Lee D.C., Park C.J., Yang J.E., Jeong Y.H., Rhee H.I. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae // Appl. microbial. and biotechnol. – 2000. – Т. 54, № 3. – P. 445-448.
- 4 Malgorzata Rajfur, Andrzej Klos, Maria Waclawek. Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water // Bioelectrochem. – 2010. – Vol. 80. – P. 81–86.
- 5 Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass // Bioresource Technology – 2012. – Vol.103. – P. 489–493.
- 6 Иост Х. Физиология клетки. - М.: Мир, – 1975. – 864 с.
- 7 Макиров К.А. Микробиология, вирусология и иммунология. Алма-Ата, 1974.-372 с.

REFERENCES

- 1 Baran A.A., Teslenko A.Ja. Flokuljanty v biotehnologii. - L.: Himija, 1990.-121 s.
- 2 Kucher R.V., Turovskij A.A., Ivashhuk Ju.A. Harakter poverhnosti i gidrofobnost' kletchoj stenki mikroorganizmov // Kolloidn. zhurn. – 1990. – Т.52, № 4. – S. 789-791.
- 3 Lee D.C., Park C.J., Yang J.E., Jeong Y.H., Rhee H.I. Screening of hexavalent chromium biosorbent from marine algae // Appl. microbial. and biotechnol. – 2000. – Т. 54, № 3. – R. 445-448.
- 4 Malgorzata Rajfur, Andrzej Klos, Maria Waclawek. Sorption properties of algae *Spirogyra* sp. and their use for determination of heavy metal ions concentrations in surface water // Bioelectrochem. – 2010. – Vol. 80. – P. 81–86.
- 5 Dumitru Bulgariu, Laura Bulgariu. Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass // Bioresource Technology – 2012. – Vol.103. – P. 489–493.
- 6 Iost H. Fiziologija kletki. - M.: Mir, – 1975. – 864 s.
- 7 Makirov K.A. Mikrobiologija, virusologija i immunologija. Alma-Ata, 1974.-372 s.

*Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Қоржынбаева Қ.Б.,
Ескелдинова Ж.Қ., Жұбанова А.А., Тәттібаева Ж.А.*

(әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.)

КАТИОНДЫҚ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ БИОДИСПЕРСИЯЛАР ТҰРАҚТЫЛЫҒЫНА ӘСЕРІ

Резюме

Биологиялық және минералдық дисперсиялар тұрақтылығына салыстырмалы талдау жасалған. Биодисперсиялардың жоғары тұрақтылығы микроағзалар жасушаларының бетіндегі функционал топтардың сан алуандығымен негізделген. Биодисперсиялардың тұрақтылығын катиондық полиэлектролиттер – полиэтиленмин және полидиметилдиаллиламмоний хлоридімен реттеу мүмкіндігі көрсетілген. *Sacharomyces cerevisiae* ашытқы жасушаларының өзара әрекеттесу энергиясын анықтау арқылы ондағы электростатикалық әрекеттесу энергиясының анықтаушы рөлі көрсетілген. Катиондық полимерлердің *Sacharomyces cerevisiae* ашытқы жасушаларына, *Chlorella vulgaris* балдыр жасушаларына және өсімдік жасушаларының сферосомасына флокуляциялық әсері бейтараптық және көпіршелік механизмдермен негізделген.

Тірек сөздер: флокулянт, полиэтиленмин, полидиметилдиаллиламмоний хлориді, микроағза жасушалары, биосорбент, адсорбция.

*Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B., Korzhynbayeva K.B.,
Eskeldinova Zh. K., Zhubanova A.A., Tattibayeva Zh.A.*

(Kazakh National university of the name al'-Farabi, Almaty)

EFFECT OF CATIONIC POLYELECTROLYTES ON THE BIODISPERSIONS STABILITY

Summary

A comparative analysis of the stability of biological and mineral dispersions. High stability of biodispersy grounded large variety of functional groups on the surface of microbial cells. The possibility of regulation biodispersy stability using cationic polyelectrolyte – polyethyleneimine and polydimethyldiallylammonium chloride. On the basis of the values of the interaction energy *Sacharomyces cerevisiae* yeast cells showed that the decisive contribution to the total energy of the particle interaction energy has the electrostatic interaction. Flocculating effect of cationic polymers on the suspension of yeast cells *Sacharomyces cerevisiae*, algae *Chlorella vulgaris* and spherosome plant cells is caused by a set of bridged and neutralization mechanisms of aggregation due to long-range forces.

Key words: flocculant, polyethyleneimine, polydimethyldiallylammonium chloride, microorganism cells, biosorbent, adsorption.

Поступила 12.09.2013 г.

УДК 669.1:541.12

С.О. БАЙСАНОВ, В.В. ТОЛОКОННИКОВА, А.С. СУГРАЛИНА, Г.И. НАРИКБАЕВА

(«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» г. Караганда)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЛИНИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Fe-Mn С ПОМОЩЬЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ БЬЕРРУМА-ГУТТЕНГЕЙМА

Аннотация

В работе представлен универсальный метод математического описания линий фазовых равновесий на примере диаграммы состояния железо - марганец. На единой аналитической основе представлены линии кристаллизации фаз данной системы.

Ключевые слова: марганец, железо, линии ликвидуса и солидуса, осмотический коэффициент Бьеррума-Гуттенгейма.

Тірек сөздер: марганец, темір, солидус және ликвидус сызықтары, Бьеррум-Гуттенгейм осмотық коэффициенті.

Key words: manganese, iron, liquidus and solidus lines, the osmotic coefficient of Bjerrum-Guggenheim.

Для ускорения внедрения достижений физической химии сложных систем в промышленную технологию важным представляется необходимость теоретического обобщения накопленных экспериментальных данных с установлением взаимосвязи между термодинамическими и физико-химическими свойствами многокомпонентных гетерогенных систем (составом и температурой) с получением зависимостей в виде обобщенных математических моделей. В первую очередь, это касается диаграмм состояния, фазового состава и состав-свойство сложных систем, поскольку, именно, на их основе наиболее эффективно прогнозируются рациональные составы и способы получения новых высокоэффективных сплавов и материалов. Поэтому решение данной проблемы имеет важное значение не только с позиции практики, но и с общенаучной точки зрения.

До сих пор проблема гетерогенного фазового равновесия не нашла универсального решения, результаты которого были бы пригодны для расчета и построения диаграмм состояния и фазового состава различного типа систем. Из-за этого каждая система требует индивидуального решения, что сопряжено со значительными затратами труда, особенно в случае изучения многокомпонентных систем.

В последнее время достигнуты существенные успехи в развитии термодинамических теорий металлических расплавов. В частности, наряду с теориями регулярных и субрегулярных растворов, развиты усложненная квазихимическая [1], теория «окруженного атома» [2] и кластерная теория растворов [3-5]. В основе всех этих теорий лежит предположение, что свойства (и структура) расплавов определяется в основном размерами частиц и силами межчастичного взаимодействия.

Все перечисленные направления имеют один общий недостаток, а именно требуют предварительного определения условных параметров взаимодействия и, довольно часто, энтальпии смешения расплавов, что обуславливает постановку специальных исследований [6]. Кроме этого, математический аппарат каждого направления и их разновидностей зачастую пригоден только к определенным группам систем, а для других возникает необходимость разработки специального математического аппарата или введения сложных поправочных коэффициентов.

Проблема решения обратной задачи Гиббса связана с расшифровкой диаграмм состояния и получением термодинамической информации из нее, а именно относительных и избыточных функций смешения компонентов в расплаве. Фактически задача состоит из двух частей: создания корректных математических моделей диаграмм состояния в аналитической форме, а дальше, на базе основных законов термодинамики, преобразования их на термодинамические функции равновесных фаз. На основе корреляционной зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма и классического уравнения Шредера-Ле-Шателье получены полуэмпирические уравнения кривых моновариантного равновесия в двухкомпонентных системах, адекватно описывающие линии фазовых равновесий: [7]

$$\ln X_{i,i0}^L = \frac{\ln a_{i,i0}^L / a_{i,i0}^S}{\Phi_{1,2}''}, \quad (1)$$

$$\ln X_{i,i0}^S = \ln \frac{a_{i,i0}^L}{a_{i,i0}^S} \left(\frac{1}{\Phi_{1,2}''} - \frac{1}{\Phi_{1,2}' } \right) \quad (2)$$

$$\ln \frac{a_{i,i0}^L}{a_{i,i0}^S} = \frac{\Delta H_{m,i,1(2)}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,1(2)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

$$\Phi_{1,2}' = \frac{\frac{\Delta H_{m,i,1(2)}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,1(2)}} - \frac{1}{T} \right)}{\ln \frac{X_{i,i0}^L}{X_{i,i0}^S}} \quad (4)$$

$$\Phi_{1,2}'' = \frac{\frac{\Delta H_{m,i,1(2)}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,1(2)}} - \frac{1}{T} \right)}{X_{i,i0}^L} \quad (5)$$

где, $\Phi_{1,2}''$ - коэффициенты Бьеррума-Гуггенгейма 1- и 2 – компонентов в жидкой (L) фазе; $\Phi_{1,2}'$ – коэффициенты Бьеррума-Гуггенгейма 1- и 2-компонентов в твердой (S) фазе; $\Delta H_{m,i,1(2)}$ – энтальпия плавления 1 и 2 – го компонентов, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; $T_{m,1(2)}$ и T – температура плавления 1 и 2 – го компонентов и кристаллизации расплавов, К; (3) является фундаментальным уравнением Шредера-Ле-Шателье для идеальной системы.

Разработанный нами подход математического описания линий моновариантных фазовых равновесий на основе концепции Бьеррума-Гуггенгейма показал, что вдоль линии ликвидуса и солидуса ход изменения Φ_i имеет различный вид, т.е. если по линии ликвидуса будут преобладать только ван-дер-ваальсовские силы взаимодействия между компонентами, то наблюдается прямолинейная зависимость Φ_i от $a_{i,i0}^L/a_{i,i0}^S$. В случае образования различных группировок из исходных элементов диссоциация (ассоциация) изучаемого соединения в расплаве, обработка исходных данных проходит по криволинейной зависимости:

$$\Phi_i = A_i + B_i (a_{i,i0}^L/a_{i,i0}^S) + C_i (a_{i,i0}^L/a_{i,i0}^S)^2 \quad (6)$$

где A, B и C – константы, определяемые природой компонентов и характером межчастичного взаимодействия.

Диаграмма состояния системы Fe-Mn [8] характеризуется наличием обширной области твердых растворов, простирающейся от г.ц.к. и γ (Fe) до г.ц.к. γ (Mn) и фазовых областей стабильных твердых растворов, а именно: о.ц.к. α -Fe, δ -Fe, α -Mn, β -Mn и δ -Mn. Диаграмма состояния представлена на рисунке 1.

В сплавах данной системы существуют следующие области: область кристаллизации δ -Fe, γ -Fe и область кристаллизации Mn. Обширный обзор работ о влиянии марганца на δ - γ превращения железа сделан в работах [8,9]. С учетом важности этой системы для практики ферросплавного производства и разработки технологий она нами рассматривается более подробно.

Для получения данных о характере межчастичного взаимодействия в расплавах и вывода аналитических выражений линий ликвидус и солидус были обработаны экспериментальные данные с целью получения зависимостей Бьеррума-Гуггенгейма от отношения активности компонентов для жидких и твердых фаз идеального расплава.

При обработке этих данных по специально составленной программе, использовали значения энтальпии и температуры плавления железа и марганца $\Delta H_{m,Fe}=15190,384$ Дж/моль, ($T_{m,Fe}=1811$ К). $\Delta H_{m,Mn}=12049,92$ Дж/моль, ($T_{m,Mn}=1519$) К [8].

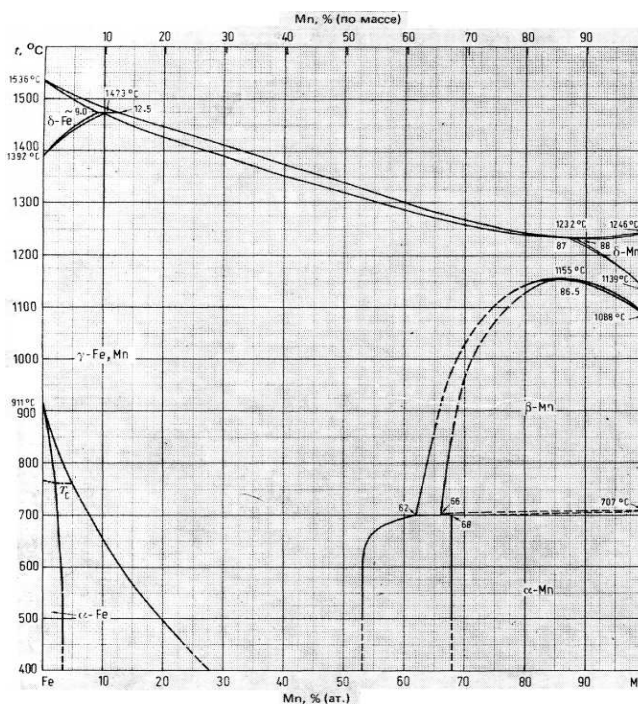


Рисунок 1 – Диаграмма состояния Fe-Mn

1. Область кристаллизации δ -Fe до точки эвтектики 12,5 ат.%.

Самые ранние данные, предположенных в работе [9], показывают характеристику наличия большой области богатых железом сплавов при 1473 К–твердый раствор δ -Fe (9% Mn)+жидкость (12,5%Mn) \Leftrightarrow твердый раствор γ -Fe (9,8% Mn).

Для области кристаллизации δ -Fe зависимости коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма Φ'_{Fe} , Φ''_{Fe} и Φ'_{Mn} , Φ''_{Mn} от отношения $a^L_{Fe,i\delta}/a^S_{Fe,i\delta}$ и $a^L_{Mn,i\delta}/a^S_{Mn,i\delta}$ приведены на рисунке 2 (а, б, в, г), из которого нетрудно убедиться, что идеальная корреляция дает превосходную сходимость экспериментальных данных с расчетными, которые приведены ниже в таблицах 1 и 2. Как видно, на рисунках все графики (для первого и второго компонента) прямолинейны, это говорит о присутствии в расплаве только частиц двух сортов, то есть Fe и Mn, а также о наличии только ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между ними.

$$X_{Fe}^L = \exp\left[\frac{15190,384}{8,3144} * \left(\frac{1}{1811} - \frac{1}{T} \right) - 1,2993 + 1,6550 * a_{Fe}^L / a_{Fe}^S \right]$$

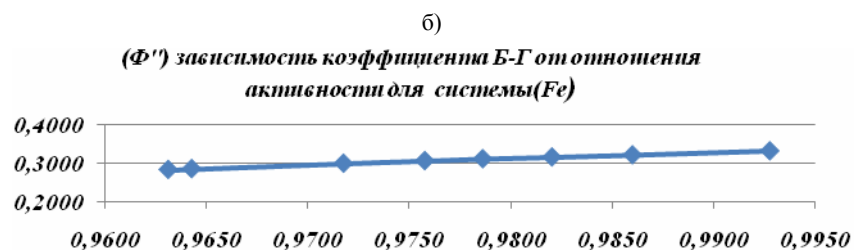
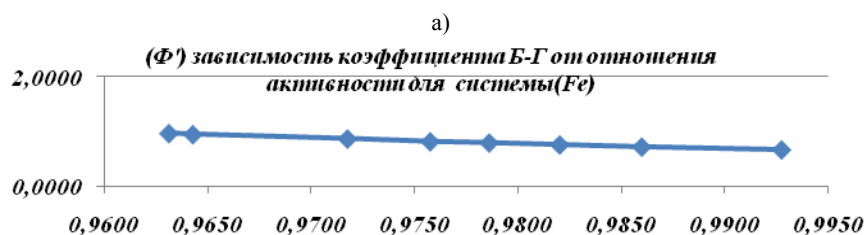
$$X_{Mn}^L = \exp\left[\frac{12049,92}{8,3144} * \left(\frac{1}{1519} - \frac{1}{T} \right) - 0,8949 + 0,7358 * a_{Mn}^L / a_{Mn}^S \right]$$

Таблица 1- Область кристаллизации δ -Fe в Fe-Mn. Сравнительные опытные и расчетные данные для железа.

№	T, K	$X_{Fe,on}^L$	$X_{Fe,расч.}^L$	$\Phi''_{Fe,on.}$	$\Phi''_{Fe,расч.}$	$X_{Fe,on.}^S$	$X_{Fe,расч.}^S$	$\Phi'_{Fe,on.}$	$\Phi'_{Fe,расч.}$
1	1798	0,978	0,978	0,331	0,339	0,989	0,990	0,664	0,662
2	1786	0,957	0,957	0,321	0,328	0,976	0,977	0,718	0,732
3	1779	0,944	0,944	0,315	0,321	0,967	0,968	0,757	0,773
4	1773	0,933	0,932	0,310	0,316	0,959	0,960	0,792	0,808
5	1768	0,923	0,923	0,305	0,310	0,951	0,952	0,815	0,838
6	1761	0,909	0,908	0,299	0,304	0,939	0,941	0,867	0,880
7	1748	0,880	0,880	0,284	0,292	0,914	0,917	0,948	0,957
8	1746	0,875	0,876	0,282	0,290	0,910	0,913	0,969	0,969

Таблица 2- Область кристаллизации Mn в Fe-Mn. Сравнительные опытные и расчетные данные для марганца.

№	T, K	$X_{Fe,on}^L$	$X_{Fe,расч.}^L$	$\Phi''_{Fe,on.}$	$\Phi''_{Fe,расч.}$	$X_{Fe,on.}^S$	$X_{Fe,расч.}^S$	$\Phi'_{Fe,on.}$	$\Phi'_{Fe,расч.}$
1	1798	0,978	0,978	0,331	0,339	0,989	0,990	0,664	0,662
2	1786	0,957	0,957	0,321	0,328	0,976	0,977	0,718	0,732
3	1779	0,944	0,944	0,315	0,321	0,967	0,968	0,757	0,773
4	1773	0,933	0,932	0,310	0,316	0,959	0,960	0,792	0,808
5	1768	0,923	0,923	0,305	0,310	0,951	0,952	0,815	0,838
6	1761	0,909	0,908	0,299	0,304	0,939	0,941	0,867	0,880
7	1748	0,880	0,880	0,284	0,292	0,914	0,917	0,948	0,957
8	1746	0,875	0,876	0,282	0,290	0,910	0,913	0,969	0,969



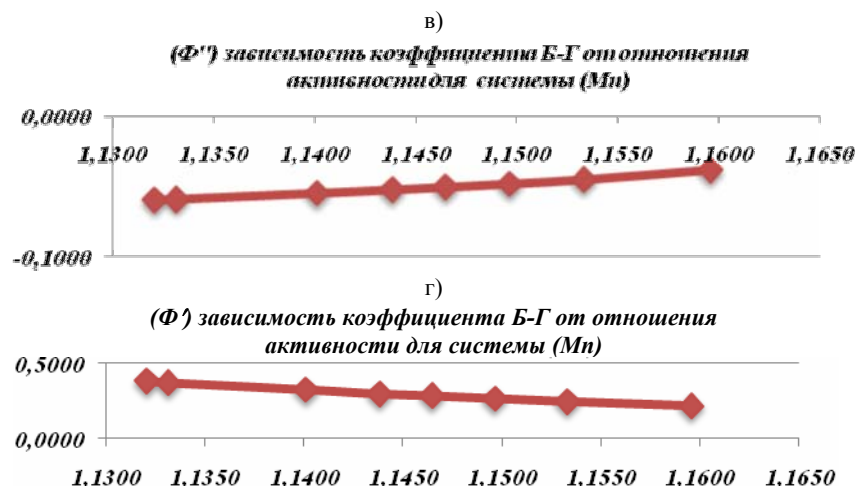


Рисунок 2

$$X_{Mn}^S = \exp\left[\frac{12049,92}{8,3144} * \left(\frac{1}{1519} - \frac{1}{T}\right) * \left(\frac{1}{-0,8949 + 0,7358 a_{Mn}^L / a_{Mn}^S} - \frac{1}{7,2981 - 6,1052 a_{Mn}^L / a_{Mn}^S}\right)\right]$$

Таким образом, область кристаллизации δ - Fe от $T_{m,Fe}=1811K$ до $T=1746K$ описывается сравнительно простыми уравнениями. Подставив в них текущую температуру, получим искомый состав.

2. Область кристаллизации γ – Fe.

В области кристаллизации γ – Fe линии ликвидус и солидус плавно опускаются от перетектической горизонтали (1746K) до минимального значения при 87% (ат.) Mn и температуре 1505K.

В области кристаллизации γ – Fe осмотические коэффициенты Бьеррума-Гуггенгейма Φ'_{Fe} , Φ''_{Fe} от отношения a_{Fe}^L / a_{Fe}^S представлены корреляционными зависимостями на рисунке 3 (а, б). Результаты указывают на хорошую сходимость опытных данных с расчетными и об этом же свидетельствуют коэффициенты корреляции.

$$\Phi''_{Fe, \text{ расч. }} = -0,8025 + 1,1335 a_{Fe}^L / a_{Fe}^S \quad R_{x,y} = 0,9988$$

$$\Phi'_{Fe, \text{ расч. }} = 13,2286 - 12,3287 a_{Fe}^L / a_{Fe}^S \quad R_{x,y} = 0,9985$$

Прямолинейный ход зависимости говорит о присутствии в расплаве только частиц двух сортов, так же Fe и Mn, а также о наличии только ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между ними.

Полученные данные по второму компоненту Φ'_{Mn} , Φ''_{Mn} были обработаны методом наименьших квадратов [10] (таблицы 3 и 4). В результате получены уравнения зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма от активности в виде трехчленной зависимости:

$$\Phi''_{Mn, \text{ расч. }} = -20,8027 + 9,5815 \frac{a_{Mn}^L}{a_{Mn}^S} - \frac{11,206}{a_{Mn}^L / a_{Mn}^S} \quad \delta=0,00518$$

$$\Phi'_{Mn, \text{ расч. }} = 87,198 - 41,741 \frac{a_{Mn}^L}{a_{Mn}^S} - \frac{44,603}{a_{Mn}^L / a_{Mn}^S} \quad \delta=0,0058$$

На основании полученных расчетов о поведении кристаллизующихся компонентов исследуемой области можно заключить, что в них в полной мере выявляются наличие закономерных связей между степенью неидеальности в поведении кристаллизующейся фазы Φ_1 с ее активностью в расплаве вдоль линии фазового равновесия в двух формах: в виде прямолинейной

зависимости и в виде криволинейной зависимости с вогнутостью (Φ''_{Mn}) и выпуклостью (Φ'_{Mn}). График $\Phi''_{Mn} = f(a^L_{Mn}/a^S_{Mn})$ имеет вогнутую форму (рисунок 3в). Это, как было отмечено выше, говорит об образовании в расплавах ассоциированных комплексов. Отсюда фактическая концентрация марганца, взятая на линии ликвидус, не отражает его реальной атомной доли в расплаве. В результате наблюдается отклонение осмотических коэффициентов Бьеррума-Гуггенгейма от линейности. $\Phi'_{Mn} = f(a^L_{Mn}/a^S_{Mn})$ имеет выпуклую форму (рисунок 3г). Это говорит о том, что в области кристаллизации данной фазы в расплаве, кроме ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между частицами, существуют и направленные связи между компонентами.

3. Область кристаллизации δ -Mn в системе Fe - Mn.

Область кристаллизации Mn характеризуется небольшим участком на диаграмм состояния (рисунок 1) от температуры плавления 1519K до 1507K. Для сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных по системе Mn - Fe были рассчитаны линии ликвидуса и солидуса с учетом сведений об индивидуальных характеристиках марганца и железа:

В области кристаллизации δ -Mn в системе Mn-Fe обнаруживается наличие тесной корреляционной связи между термодинамическими свойствами вдоль кривых моновариантного фазового равновесия. Эта связь проявляется в виде прямолинейной (рисунок 4а, б, в) зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма, кристаллизующегося компонента Φ_i , от отношения его активности $a^L_{Mn,ид}/a^S_{Mn,ид}$ и $a^L_{Fe,ид}/a^S_{Fe,ид}$ в жидкой и твердой фазах в форме

$$\begin{aligned}\Phi''_{Mn, расч.} &= -22,1814 + 22,4145 a^L_{Mn}/a^S_{Mn} & R_{x,y} &= 0,9999 \\ \Phi''_{Fe, расч.} &= 6,5845 - 7,9926 a^L_{Fe}/a^S_{Fe} & R_{x,y} &= 0,9909 \\ \Phi'_{Mn, расч.} &= 33,1573 - 32,9559 a^L_{Mn}/a^S_{Mn} & R_{x,y} &= 0,9998\end{aligned}$$

Таблица 3. Область кристаллизации γ -Fe в Fe-Mn. Сравнительные опытные и расчетные данные для железа.

№	T, K	$X^L_{Fe,оп}$	$X^L_{Fe,расч}$	$\Phi''_{Fe,оп}$	$\Phi''_{Fe,расч}$	$X^S_{Fe,оп}$	$X^S_{Fe,расч}$	$\Phi'_{Fe,оп}$	$\Phi'_{Fe,расч}$
1	1746	0,875	0,878	0,282	0,289	0,902	0,903	1,255	1,363
2	1723	0,826	0,829	0,270	0,274	0,855	0,857	1,493	1,530
3	1698	0,764	0,770	0,249	0,257	0,795	0,801	1,688	1,713
4	1673	0,702	0,707	0,235	0,240	0,735	0,739	1,812	1,898
5	1648	0,637	0,640	0,221	0,223	0,669	0,671	2,036	2,087
6	1623	0,561	0,567	0,202	0,206	0,592	0,597	2,207	2,277
7	1598	0,476	0,490	0,181	0,188	0,504	0,517	2,394	2,471
8	1573	0,398	0,408	0,166	0,170	0,422	0,433	2,607	2,667
9	1548	0,315	0,325	0,148	0,152	0,335	0,345	2,854	2,865
10	1523	0,216	0,241	0,125	0,134	0,230	0,257	3,060	3,067

Таблица 4. Область кристаллизации γ -Fe в Fe-Mn. Сравнительные опытные и расчетные данные для марганца.

$X^L_{Mn,оп}$	$X^L_{Mn,расч}$	$\Phi''_{Mn,оп}$	$\Phi''_{Mn,расч}$	$X^S_{Mn,оп}$	$X^S_{Mn,расч}$	$\Phi'_{Mn,оп}$	$\Phi'_{Mn,расч}$
0,125	0,114	-0,060	-0,057	0,098	0,090	0,517	0,545
0,174	0,182	-0,065	-0,066	0,145	0,152	0,620	0,626
0,236	0,255	-0,070	-0,074	0,205	0,222	0,714	0,705
0,298	0,324	-0,073	-0,078	0,265	0,288	0,748	0,772
0,363	0,387	-0,074	-0,079	0,331	0,353	0,809	0,827
0,439	0,446	-0,074	-0,076	0,409	0,415	0,849	0,868
0,524	0,503	-0,073	-0,069	0,497	0,477	0,875	0,893
0,602	0,564	-0,065	-0,057	0,578	0,542	0,805	0,901
0,685	0,646	-0,047	-0,041	0,666	0,628	0,752	0,891
0,784	0,878	-0,010	-0,019	0,770	0,862	0,670	0,861

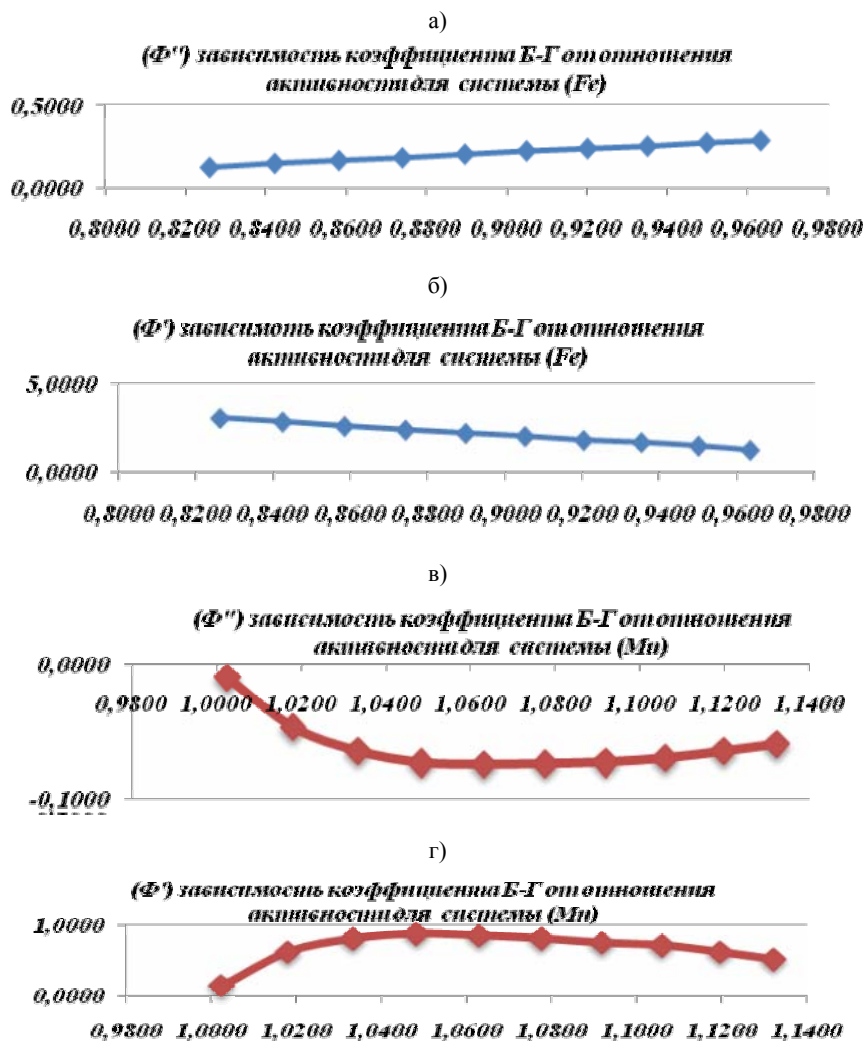


Рисунок 3

На рисунке 4(г) показан слабоогнутый ход кривой Φ'_{Fe} . Учитывая, что коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма характеризует степень отклонения энергетического состояния системы от идеального, можно сказать, что в области кристаллизации данной фазы в расплаве кроме ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между частицами существуют и направленные связи между компонентами.

$$\Phi'_{Fe,расч.} = 39165,61 - 23912,62 * \frac{a_{Fe}^L}{a_{Fe}^S} - \frac{16037,13}{a_{Fe}^L/a_{Fe}^S} \delta = 0,00396$$

В таблицах 5 и 6 приведены опытные и расчетные значения концентрации кристаллизующегося δ -Mn, полученные из диаграммы состояния Mn-Fe. Как показали полученные при этом результаты: расчетные (сплошные линии) и опытные (точки) данные для области кристаллизации имеют очень хорошую сходимость.

Таким образом, на основании выше изложенного можно сделать основополагающий вывод: осмотический коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма может служить критерием структуры расплавов вдоль линий моновариантных фазовых равновесий. Его «выпрямление» от первоначальных значений (выпуклость-диссоциация, вогнутость-ассоциация) при учете степени диссоциации химических соединений предполагает наличие лишь слабых сил межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовских).

Таблица 5 – Область кристаллизаций δ -Mn в Mn-Fe. Сравнительные опытные и расчетные данные для марганца.

№	T, K	$X^L_{Mn,оп}$	$X^L_{Mn,расч}$	$\Phi''_{Mn,оп}$	$\Phi''_{Mn,расч}$	$X^S_{Mn,оп}$	$X^S_{Mn,расч}$	$\Phi'_{Mn,оп}$	$\Phi'_{Mn,расч}$
1	1517	0,994	0,994	0,209	0,205	0,999	0,999	0,251	0,243
2	1515	0,986	0,986	0,179	0,177	0,995	0,995	0,290	0,284
3	1513	0,975	0,975	0,149	0,149	0,987	0,986	0,319	0,326
4	1511	0,958	0,958	0,118	0,120	0,972	0,972	0,358	0,368
5	1510	0,947	0,947	0,104	0,106	0,961	0,962	0,388	0,388
6	1508	0,915	0,915	0,078	0,078	0,930	0,929	0,428	0,430
7	1507	0,893	0,893	0,067	0,064	0,908	0,902	0,456	0,451

Таблица 6. Область кристаллизаций δ -Mn в Mn-Fe. Сравнительные опытные и расчетные данные для железа.

$X^L_{Fe,оп}$	$X^L_{Fe,расч}$	$\Phi''_{Fe,оп}$	$\Phi''_{Fe,расч}$	$X^S_{Fe,оп}$	$X^S_{Fe,расч}$	$\Phi'_{Fe,оп}$	$\Phi'_{Fe,расч}$
0,006	0,004	0,039	0,036	0,001	0,001	-0,111	-0,185
0,014	0,013	0,047	0,046	0,005	0,005	-0,211	-0,206
0,025	0,029	0,055	0,057	0,013	0,016	-0,325	-0,329
0,042	0,049	0,064	0,068	0,028	0,034	-0,522	-0,556
0,053	0,060	0,069	0,073	0,039	0,045	-0,668	-0,709
0,085	0,085	0,084	0,084	0,070	0,070	-1,064	-1,094
0,107	0,097	0,093	0,89	0,092	0,083	-1,373	-1,326

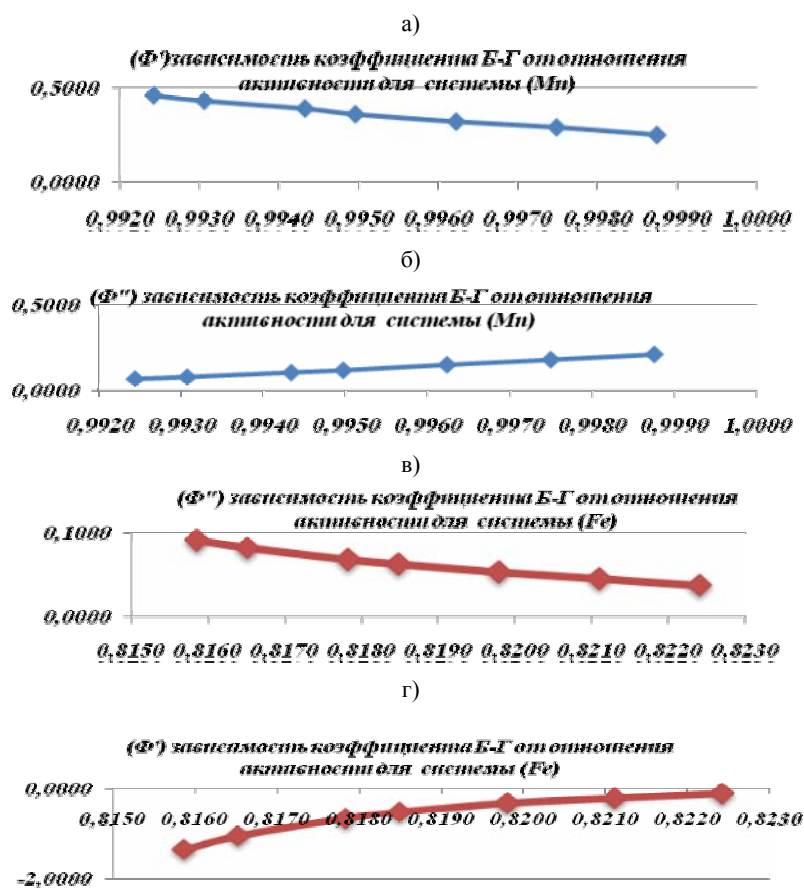


Рисунок 4

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Срывагин И.Т., Есин О.А. //Изв. ВУЗов. Черная металлургия. -1961. №9, -С13. 1962. №9,10; 1963, №5,5.
- 2 Rictor P., Mathien I., Durand F./Bonnier E. /Advances in Physics. -1967. -16. -523; I. Chem. Phys., 1967, 64, 261.
- 3 Богданович М.П., Мень А.Н., Чуфаров Г.И.// ДАН СССР. -1968. -181. №5, -С1160.
- 4 Сергин Б.И., Ватолин Н.А., Мень А.Н. ДАН СССР, 1971, №2, 400; ЖФХ 1971, 45, №10, 2635, 1972, 46, №6, 1569.
- 5 Мень А.Н., Богданович М.П., Воробьев Ю.П., Чуфаров Г.И. //Изв. АН СССР. Металлы. 1970. №2. -С135.
- 6 Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Металлургия, 1988. - 559 с.
- 7 Толоконникова В.В. Физико – химическое модели фазовых равновесий двойных систем на основе концепции Бьеррума-Гуггенгейма. Дисс...канд. Хим. Наук.: 02.00.04. – Караганда.: ХМИ, 1995. – 155с.
- 8 О. Кубашевски. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник. Перев.с англ. – М.: Металлургия, 1985. 184 с.
- 9 Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. В 2-х т. М. :Физматиз, 1962.
- 10 Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. - М: Мир, 1973. - 959 с.

REFERENCES

- 1 Sryvalin I.T., Esin O.A. *Chernaya metallurgiya*. -1961. №9, -С13. 1962. №9,10; **1963**, №5,5.
- 2 Rictor P., Mathien I., Durand F. Bonnier E. *Advances in Physics*. -1967. -16. -523; I. Chem. Phys., **1967**, 64, 261.
- 3 Bogdanovich M.P., Men' A.N., Chufarov G.I. *DANSSSR*. -**1968**. -181. №5, -S1160.
- 4 Sergin B.I., Vatolin N.A., Men' A.N. *DANSSSR*, **1971**, №2, 400; ЖФХ 1971, 45, №10, 2635, 1972, 46, №6, 1569.
- 5 Men' A.N., Bogdanovich M.P., Vorob'ev Y.P., Chufarov G.N. *Izv. AN SSSR. Metally*. **1970**. №2. -С135.
- 6 Glazov V.M., Pavlova L.M. *Himicheskaya termodinamika i fazovye равновесия*. - М.: Metallurgiya, **1988**. - 559 s.
- 7 Tolokonnikova V.V. *Fiziko-himicheskoe modeli fazovyh равновесий двойных систем na osnove koncepcii B'erruma-Guggengejma*. Diss...kond. Him. Nauk.: 02.00.04. – Karaganda.: HMI, **1995**. – 155s.
- 8 O. Kubashevski. *Diagrammi sostoyaniya dvoynih sistem na osnove zheleza*. Spravochnik. Perv. S angl. – М.: Metallurgiya, **1985**. 184 s.
- 9 Vol A.E. *Stroenie i svoystva dvoynih metallicheskih sistem*. V 2-h t. M. :Fizmatiz, **1962**.
- 10 Himmel'blau D. *Analiz processov staticheskimi metodami*. - M: Mir, **1973**.–959s.

С.О. Байсанов, В.В. Толоконникова, А.С. Сугиралина, Г.И. Нарикбаева
(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.)

БЪЕРРУМ-ГУТГЕНГЕЙМ КОЭФФИЦИЕНТІ КӨМЕГІМЕН Fe-Mn ЖҮЙЕСІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-
ТЕНДІК СЫЗЫҚТАРЫН МАТЕМАТИКАЛЫҚ ӨНДЕУ

Резюме

Бұл жұмыста темір-марганец күй диаграммасының фазалық тепе-тендік сызықтарының математикалық сипаттамасының әмбебап әдісі ұсынылған.

Біртұтас талдау негізінде берілген жүйе фазасының кристалдану сызығы келтірілген.

Тірек сөздер: марганец, темір, солидус және ликвидус сызықтары, Бьеррум-Гуггенгейм осмотык коэффициенті.

S. BAISANOV, V. TOLOKONNIKOVA, A. SUGRALINA, G. NARIKBAEVA
("Chemical and Metallurgical Institute named of Zh.Abisheva" Karaganda city)

MATHEMATICAL PROCESSING OF PHASE EQUILIBRIUM LINES IN THE Fe-Mn SYSTEM BY
COEFFICIENTS OF BJERRUM-GUGGENHEIM

Summary

A general method of mathematical description of phase equilibrium lines on the example of the iron - manganese phase diagram is presented in this work. The lines of phases' crystallization of this system are presented on a common analytical basis. Keywords: manganese, iron, liquidus and solidus lines, the osmotic coefficient of Bjerrum Guggenheim.

Key words: manganese, iron, liquidus and solidus lines, the osmotic coefficient of Bjerrum-Guggenheim.

Поступила 31.09.2013 г.

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

АГЕЛЬМЕНЕВ М.Е., МУЛДАХМЕТОВ З.М., БРАТУХИН С.М., ПОЛИКАРПОВ В.В.

(Институт органического синтеза и углехимии, г. Караганда, Казахстан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОСКОСТЕЙ, СОСТОЯЩИХ ИЗ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀, НА ПОВЕДЕНИЕ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Аннотация

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения нематических жидких кристаллов (ЖК) в присутствии молекул фуллеренов C₆₀. В процессе исследования влияния морфологии слоев молекул фуллеренов C₆₀ и их расположения в кластере обнаружены случаи течения ЖК молекул по поверхности этих слоев. Необходимо отметить, что в основном это ситуации, когда слои замораживаются. Однако при изменении рельефа слоя течение не наблюдается. Оно не наблюдается и в случае, когда молекулы фуллерена не заморожены.

Ключевые слова: молекулы, фуллерен, кристаллы, кластер.

Тірек сөздер: молекулалар, фуллерен, кристалдар, кластер.

Keywords: molecules, фуллерен, crystals, cluster.

Наиболее интенсивно изучаются вопросы течения в углеродных нанотрубках (УНТ) [1]. При этом большое количество работ посвящено течению воды [2-5]. Так, в [2] установлено, что влияние поверхности трубки на поведение молекул воды пренебрежимо при диаметре трубы больше 10 нм. Молекулы в УНТ образуют 2 противоположно поляризованные цепи из молекул воды [3-4]. Плотность воды около стенок трубки ниже по сравнению с плотностью в центре [5]. Результаты [5] показывают присутствие тонкого пограничного слоя воды, чья структура и толщина зависит от расстояния между ограничивающими слоями УНТ и графеновыми плоскостями.

Все это показывает важность понимания характера взаимодействия компонентов нанокompозитных материалов с поверхностью УНТ. Ранее нами было установлено, что ЖК на поверхности УНТ и графенах при воздействии температуры способны растекаться [6-7]. Зная, что молекулы фуллерена C₆₀ склонны к образованию кубической структуры [12-16], можно ожидать при создании нанокompозитных поверхностей, существование плоских поверхностей из таких соединений. Обнаруженное течение ЖК молекул на поверхности графена позволяет предположить возможность такого течения на поверхности из молекул C₆₀. Целью исследований, представленных в данной работе, было выяснение особенностей поведения жидких кристаллов на поверхностях, состоящих из молекул C₆₀.

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [8] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [9-11]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно подложки в присутствии электрического поля. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло $1,0 \cdot 10^7$ В/м.

В качестве объектов были выбраны фенилпропаргиловый эфир *n*-фторфенола (PEF) [17] и слои молекул фуллеренов C₆₀ различной конфигурации.

Исходные кластеры составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – 14x14x16. Молекулы одной из граней XOY представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,4 нм, по OY – 1,6 нм, по OX – 0,8 нм.

Таблица 1. Условия проведенных экспериментов.

№	Описание экспериментов	Наличие течения
1	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, заморожен . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	есть
2	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, заморожен . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=1.1$ нм. Соседние ряды в замороженном слое смещены друг от друга по OZ, на 0,5 нм. Поэтому подложка имеет волнообразный профиль	есть
3	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, заморожен . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. Слой молекул фуллерена заморожен и находится между молекулами ЖК и подложки из ЖК	есть
4	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, заморожен . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. Каждый второй ряд слоя повернут на 90 градусов по y	есть
5	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, незаморожен перед началом эксперимента. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=1.1$ нм. Соседние ряды в слое молекул C60 смещены друг от друга по OZ на 0,5 нм. Поэтому подложка имеет первоначально волнообразный профиль. Слой вместе с молекулами кластера симулируется в течение первой пс, после чего замораживается	нет
6	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, незаморожен . Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	нет
7	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь вторым слоем в кластере, незаморожен перед началом эксперимента. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. После проведения моделирования при первой температуре, слой молекул C60 замораживается	нет
8	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, незаморожен перед началом эксперимента. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм. После проведения моделирования при первой температуре, слой молекул C60 замораживается	нет
9	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь восьмым слоем в кластере, незаморожен и подвергается моделированию вместе с кластером. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	нет
10	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь верхним слоем в кластере, незаморожен и подвергается моделированию вместе с кластером. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм.	нет
11	Слой молекул C60 размером 11x23 в количестве 253 молекулы, являясь первым слоем в кластере, заморожен один атом каждого фуллерена. Расстояния между молекулами C60 по осям - $x=1.0$ нм, $y=1.0$ нм, $z=0.7$ нм	нет
12	16 молекул C60 размещены в кластере в положениях: 5x5x3, 5x9x3, 9x5x3, 9x9x3, 5x5x7, 5x9x7, 9x5x7, 9x9x7, 5x5x11, 5x9x11, 9x5x11, 9x9x11, 5x5x15, 5x9x15, 9x5x15, 9x9x15 со смещением относительно молекул кластера по OZ на 0,6 нм. Молекулы фуллеренов не заморожены	нет
13	16 молекул C60 размещены в кластере в положениях: 5x5x3, 5x9x3, 9x5x3, 9x9x3, 5x5x7, 5x9x7, 9x5x7, 9x9x7, 5x5x11, 5x9x11, 9x5x11, 9x9x11, 5x5x15, 5x9x15, 9x5x15, 9x9x15 со смещением относительно молекул кластера по OZ на 0,6 нм. Молекулы фуллеренов заморожены	нет
14	16 молекул C60 размещены в кластере в положениях: 3x3x2, 3x6x2, 3x9x2, 3x12x2, 6x3x2, 6x6x2, 6x9x2, 6x12x2, 9x3x2, 9x6x2, 9x9x2, 9x12x2, 12x3x2, 12x6x2, 12x9x2, 12x12x2 со смещением относительно молекул кластера по OZ на 0,6 нм. Молекулы фуллеренов лежат в одной плоскости на подложке кластера и заморожены	нет
15	Подложка кластера создана из молекул фенилпропаргилового эфира <i>n</i> -хлорфенола и она заморожена	нет

Смещение молекул в соседних рядах составляло по OY – 0,7 нм и соседние молекулы располагались антипараллельно по отношению друг другу. Расстояние C-C в фуллерене составляло 1,421 Å. Направление электрического поля совпадало с OZ, а направление директора – с OY. Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана [9-11]. Были рассмотрены 14 вариантов, при которых была исследована возможность течения ЖК. Геометрия ЖК кластера в исходном состоянии соответствовала вышеупомянутым размерам и была неизменной.

В таблице 1 описаны условия вариантов эксперимента. Как видно из нее, что только в 4 случаях наблюдается течение ЖК молекул при воздействии температуры и электрического поля (рисунок 1).

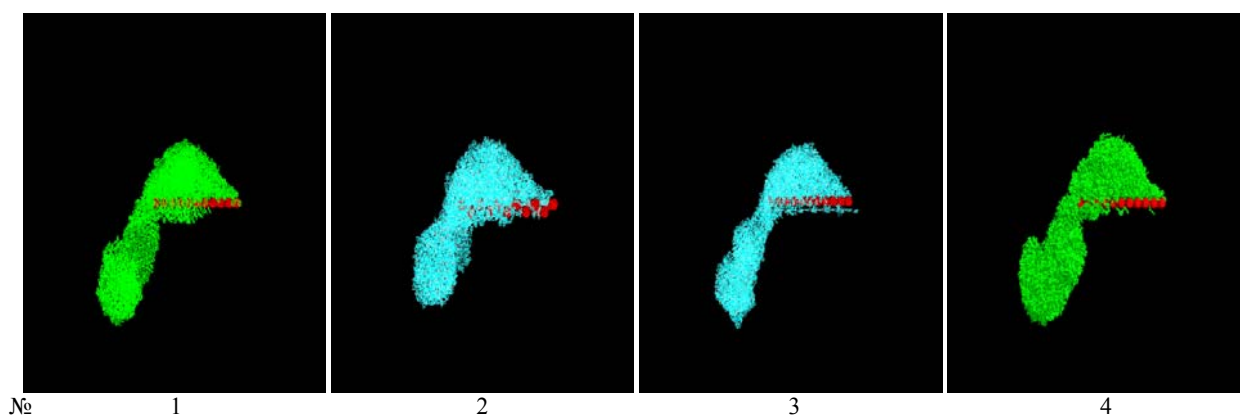


Рисунок 1 – Снимки кластеров в плоскости XOZ при T=315K в эксп.№1-4

Очевидно, что течение определяется присутствием молекул фуллерена. Так, в эксперименте 15, когда подложка и моделируемые молекулы кластера представляют разные соединения, но при этом соблюдаются условия экспериментов 1 и 4, течение отсутствует. Пространственно распределенные по объему молекулы фуллеренов в независимости от морфологии своего расположения также не способствуют появлению течения (эксперименты 12-14, таблица 1). Для появления течения необходимо «замораживание» всей молекулы фуллерена (эксперимент 11). Расположение подложки в центре и верхней части кластера, подвергаемой моделированию вместе с молекулами кластера, не приводит к появлению течения ЖК (эксперименты 9-10). Частичная вовлеченность слоя молекул фуллерена в процесс моделирования также не способствует течению (эксперименты 5-8). «Замораживание» слоя фуллерена с начала эксперимента приводит к появлению течения (сравним эксперименты 2 и 5). Это условие отличает эксперименты 1-4 от экспериментов 5-11.

Некоторые результаты исследований экспериментов № 1-4 (таблица 1) представлены на рисунках 2-5.

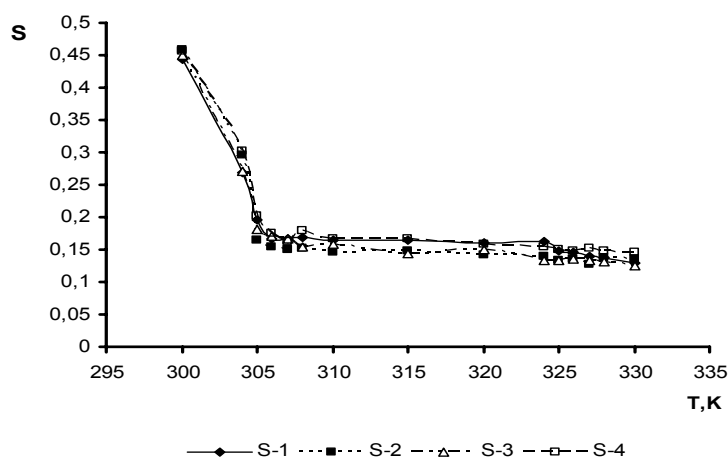


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности ЖК

Как видно на рисунке 2, на кривой степени упорядоченности $S(T)$ имеются перегибы, при этом в области мезофазы она мало меняется. Анализ этой зависимости для других случаев (таблица 1) показывает, что значения S выше по сравнению с №1-4 и кривая $S(T)$ в области мезофазы монотонно убывает с ростом температуры.

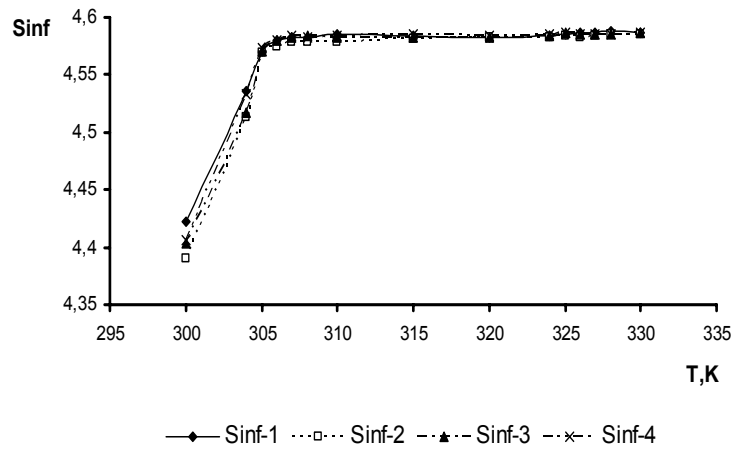


Рисунок 3 – Температурная зависимость информационной энтропии ЖК

Температурная зависимость информационной энтропии (рисунок 3) согласуются с изменением степени упорядоченности.

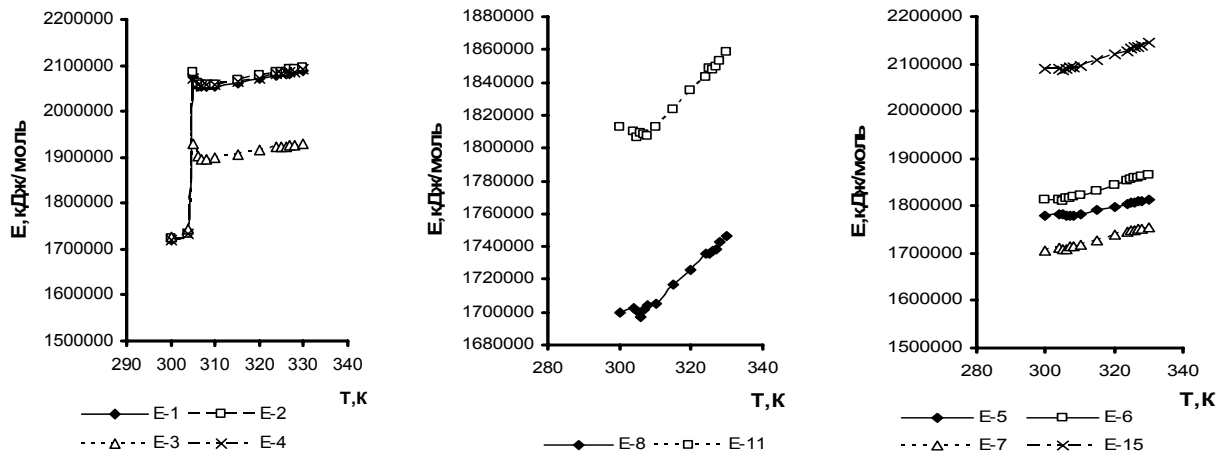


Рисунок 4 – Температурная зависимость полной энергии исследуемой системы

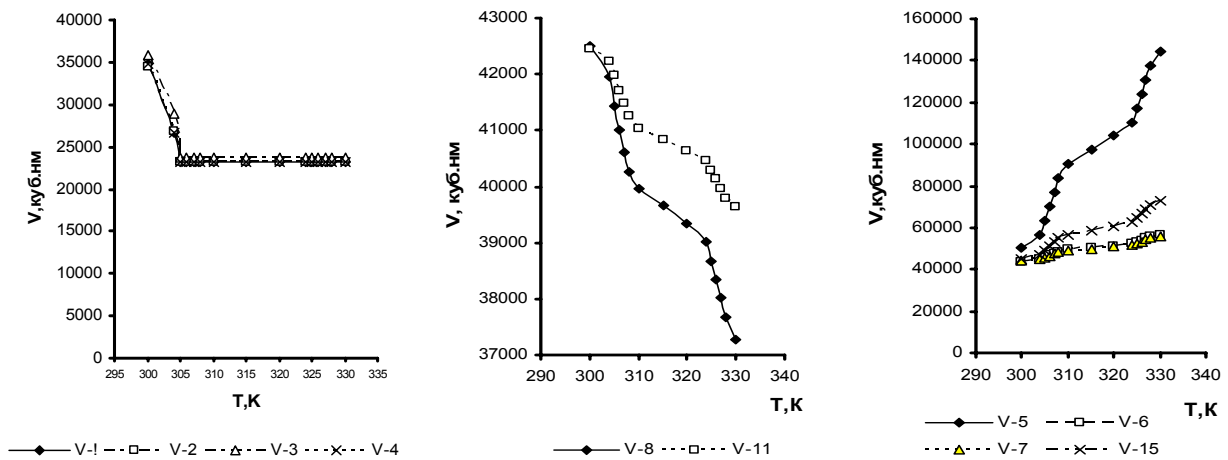


Рисунок 5 – Температурная зависимость объема ячейки, в которой размещена исследуемая система

Как видно на рисунке 4, с ростом температуры полная энергия систем, в которых происходит течение (№1-4), в мезофазе меняется медленнее по сравнению с другими экспериментами. В экспериментах №8 и 11, где молекулы ЖК с ростом температуры заполняют всю подложку, полная энергия при начальных температурах меняется более медленно. Во всех остальных экспериментах, как и в системах без фуллеренов (№15), кривая зависимости $E(T)$ представляет собой монотонно возрастающую с ростом температуры.

Эти различия находят свое соответствие с изменениями в температурной зависимости объема ячейки, в которой размещена исследуемая система. Как видно на рисунке 5, в экспериментах с наличием течения (№1-4) объем практически не меняется в мезофазе, а в №8, 11 объем уменьшается. В остальных экспериментах объем увеличивается.

Подобные изменения, по-видимому, связаны с тем, что течение способствует более плотной упаковке молекул при росте температуры.

Как показывают проведенные исследования, при создании нанокомпозитов на основе ЖК и молекул фуллеренов, течение возможно при пассивном присутствии фуллеренов. «Замораживая» молекулы фуллеренов в исходном состоянии, исключается симуляция их при воздействии температуры. Плотность расположения этих соединений в нашем случае слой по-видимому, усиливает интенсивность воздействия на ЖК молекулы. Еще одним условием наличия течения является подложка в виде плоскости, содержащих циклические структуры, как бензолные кольца.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что течение ЖК в присутствии молекул фуллеренов возможно при их плотном расположении в виде слоя и пассивном участии в процессе температурного воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

- Holt J.K. Carbon nanotubes and nanofluidic transport // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol.21, №35. – P.3542-3550.
- Thomas M., McGaughey A.J.H., Kuter-Arnebeck O. Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulation // *Intern. J. Therm. Scien.* – 2010. – Vol.49, №2. – P.281-289.
- Mukherjee B., Maiti P.K., Dasgupta C., Sood A.K. Single-file diffusion of water inside narrow carbon nanorings // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4, №2. – P.985-991.
- Wan R., Lu H., Li J., Bao J., Hu J., Fang H. Concerted orientation induced unidirectional water transport through nanochannels // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol.11, №42. – P.9898-9902.
- Cicero G., Grossman J.C., Schwegler E., Gygi F., Galli G. Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – Vol.130, №6. – P.1871-1878.
- Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The Influence of the Nano Substrate on the Nematic Liquid Crystals Behaviour // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol.545, № 1. – P.36-43.
- Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Иргашева О.Б., Айткенова Г.Т. Влияние на поведение нематических жидких кристаллов сочетания 2-х нано структур различного рельефа // *Известия НАН РК. Серия хим. и технол.* – 2011. – №6. – С.8-13.
- Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A. R., Apol E., Meulenhoff P. J., Tieleman D. P., Sijbers A. L. T. M., Feenstra K. A., van Drunen R. and Berendsen H. J. C., GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The Dynamics of Some Nematic Liquid Crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – Vol.494. – P.339-352.
- Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 1280-1284.
- Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 545, № 1. – P. 190-203.
- Керл Р.А. “Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза” (нобелевские лекции по химии –1996) // *УФН.* – 1998. – Т.168, №3. – С.331-342,
- Смолли Р.Е. Открывая фуллерены//*УФН.* – 1998. – Т.168, №3. – С.323-330.
- Елецкий А.В., Смирнов В.М. Фуллерены // *УФН.* – 1993. – Т.163, № 2. – С. 33-58.
- Елецкий А.В., Смирнов В.М. Фуллерены и структура углерода. // *УФН.* – 1995. – Т.165, № 9 – С. 976-1009.
- Cataldo F., Iglesias-Groth S., Manchado A. On the Molar Extinction Coefficient and Integrated Molar Absorptivity of the Infrared Absorption Spectra of C60 and C70 Fullerenes// *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2012. –Vol.20 – P. 191-199.
- Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. Влияние атомов галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* – 2002. – Т. 76, № 10. – С.1891-1893

REFERENCES

- Holt J.K. Carbon nanotubes and nanofluidic transport // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol.21, №35. – P.3542-3550.
- Thomas M., McGaughey A.J.H., Kuter-Arnebeck O. Pressure-driven water flow through carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulation // *Intern. J. Therm. Scien.* – 2010. – Vol.49, №2. – P.281-289.

- 3 Mukherjee B., Maiti P.K., Dasgupta C., Sood A.K. Single-file diffusion of water inside narrow carbon nanorings // ACS Nano. – 2010. – Vol.4, №2. – P.985-991.
- 4 Wan R., Lu H., Li J., Bao J., Hu J., Fang H. Concerted orientation induced unidirectional water transport through nanochannels // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – Vol.11, №42. – P.9898-9902.
- 5 Cicero G., Grossman J.C., Schwegler E., Gygi F., Galli G. Water confined in nanotubes and between graphene sheets: A first principle study // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – Vol.130, №6. – P.1871-1878.
- 6 Agel'menev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The Influence of the Nano Substrate on the Nematic Liquid Crystals Behaviour // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol.545, № 1. – P.36-43.
- 7 Agel'menev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Irgasheva O.B., Ajtkenova G.T. Vliyanie na povedenie nematicheskikh zhidkikh kristallov sochetaniya 2-h nano struktur razlichnogo rel'efa // Izvestiya NAN RK. Seriya him. i tehnol. – 2011. – №6. – S.8-13.
- 8 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A. R., Apol E., Meulenhoff P. J., Tieleman D. P., Sijbers A. L. T. M., Feenstra K. A., van Drunen R. and Berendsen H. J. C., GROMACS User Manual version 3.3.1, www.GROMACS.org
- 9 Agel'menev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The Dynamics of Some Nematic Liquid Crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol.494. – P.339–352.
- 10 Agel'menev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. Modelirovanie mezogennoj sistemy v zhidkom agregatnom sostojanii // Zh. fiz. him. – 2010. – T. 84, № 7. – С. 1280-1284.
- 11 Agel'menev M.E. The modeling with free boundary // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 545, № 1. – P. 190-203.
- 12 Kerl R.A. "Istoki otkrytija fullerenov: jeksperiment i gipoteza" (nobelevskie lekci po himii –1996) // UFN. – 1998. – T.168, №3. – S.331-342,
- 13 Smolli R.E. Otkryvaja fullereny//UFN. – 1998. – T.168, №3. – S.323-330.
- 14 Eleckij A.V., Smirnov V.M. Fullereny // UFN. – 1993. – T.163, № 2. – S. 33-58.
- 15 Eleckij A.V., Smirnov B.M. Fullereny i struktura ugleroda. // UFN. – 1995. – T.165, № 9 – S. 976-1009.
- 16 Cataldo F., Iglesias-Groth S., Machado A. On the Molar Extinction Coefficient and Integrated Molar Absorptivity of the Infrared Absorption Spectra of C60 and C70 Fullerenes// Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2012. –Vol.20 – P. 191-199.
- 17 Agel'menev M.E., Bazhikov K.T., Muldakhmetov Z.M., Sizyh M.Ju. Vliyanie atomov galogena na mezomorfizm acetilennykh soedinenij // Zh. fiz. him. – 2002. – T. 76, № 10. – S.1891-1893

Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ. Қазақстан)

С60 ФУЛЛЕРЕН МОЛЕКУЛАЛАРЫНАН ҚҰРЫЛҒАН ЖАЗЫҚТЫҚТАРДЫҢ НЕМАТТЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРҒА ТИГІЗЕТІН ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Резюме

С60 фуллерен молекулалары бар нематтық сұйық кристалдардың (СК) әрекетін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. С60 фуллерен молекулалар қабаттары пішіндерінің және олардың кластердегі орналасуының әсерін зерттеу үдерісінде СК молекулалардың осы қабаттардың бетіндегі ағуы байқалды. Негізінде осы процесстер молекулалар қабаттарының пассивті үлгілеу жағдайларында өтендігін белгілеу қажет. Дегенмен, ағу үдерісі молекулалар қабаттарының пішінін өзгерткен кезде және фуллерен молекулаларының белсенді үлгілеу кезінде байқалмайды.

Тірек сөздер: молекулалар, фуллерен, кристалдар, кластер.

Agel'menev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.

STUDIES OF THE EFFECT OF THE PLANES CONSISTING OF FULLERENE C60 MOLECULES ON THE BEHAVIOR OF NEMATIC LIQUID CRYSTALS.

Summary

The following work presents the results of a computer simulation of the behavior of nematic liquid crystals in the presence of fullerene C60 molecules. Studying the effect of the morphology of layers of fullerene C60 molecules and their location in the cluster identified some cases of the flowing of LC molecules on the surface of these layers. It needs to be clarified that these processes occurs when the layers are frozen. However, there is no flow when the relief layer is constant and fullerene molecules are not frozen.

Keywords: molecules, фуллерен, crystals, cluster.

Поступила 4.10.2013 г.

УДК 536.6+541.66+66...21+546.56:711/.717:654:442

Ш.Б. КАСЕНОВА*, Ж.И. САГИНТАЕВА*, Б.К. КАСЕНОВ*,
 К.Т. ЕРМАГАНБЕТОВ**, Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ*, А.А. СЕЙСЕНОВА*, Д.И. СМАГУЛОВА*

(* - Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда.)
 (** - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букедова, г. Караганда.)

КАЛОРИМЕТРИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КУПРАТО-МАНГАНИТА ЛАНТАНА И СТРОНЦИЯ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$

Аннотация

Методом динамической калориметрии в интервале 298.15-673 К исследована теплоемкость новых наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$, полученного методом керамической технологии в интервале 800-1200°C из оксидов лантана, меди (II), марганца (III) и карбоната стронция. Наноструктурированные частицы данного купрато-манганита получены на вибрационной мельнице MM301 (компания Retsch, Германия) и их размеры определены на электронном микроскопе TESCAN. На кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ в указанном интервале температур обнаружен λ - образный эффект при 373 К, относящийся, вероятно, к фазовому переходу II - рода. Определена фундаментальная константа – стандартная теплоемкость $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$, равная 278 ± 20 Дж/(моль К). Приближенным методом оценена его стандартная энтропия, равная 268 ± 8 Дж/(моль К). На основании опытных данных выведены уравнения, описывающие зависимости $C_p \sim f(T)$ и вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого купрато-манганита лантана и стронция.

Ключевые слова: калориметрия, теплоемкость, технологии, уравнения.

Тірек сөздер: калориметрия, жылусыйымдылык, технологиялар, теңдеулер.

Keywords: calorimetry, thermal capacity, technologies, equations.

В последние годы расширение круга неорганических материалов привело к обнаружению широкого класса веществ, для которых фононная, электронная и спиновая подсистемы сильно связаны и, следовательно, в таких соединениях невозможно возбудить одну из подсистем, не возмущив при этом остальные. При этом сильное взаимодействие подсистем обеспечивает практически важные функциональные свойства таких материалов; в частности, сверхпроводимость высокотемпературных оксидных купратных сверхпроводников и эффект колоссального магнитосопротивления манганитов редкоземельных металлов (РЗМ), допированных оксидами щелочноземельных металлов [1].

В связи с вышеизложенными целью данной работы является калориметрическое исследование теплоемкости наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и расчет температурных зависимостей термодинамических функций. Исследование проводили на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К. Исследуемый купрато-манганит получен методом керамической технологии из оксидов La, Cu(II), Mn(III) и карбоната Sr и его наноструктурные и рентгенографические характеристики подробно описаны в [2].

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического скалориметра с тепломером. Измерительная схема прибора обеспечивает замер уровня температуры от “минус”100 до “плюс”400° С в фиксированных точках через 25° С при помощи встроенного в прибор потенциометра постоянного тока и переключателя. Объемный диапазон не менее $1 \cdot 10^6$ Дж/К·м³. Время, затрачиваемое на измерение во всем интервале температур, с обработкой экспериментальных данных, составляет не более 2,5 часов. Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 по паспортным данным не превышают 10%.

Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [3, 4]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

$$K_T = C_{\text{обр.м.}} / (\bar{\tau}_{\text{тм}} - \bar{\tau}_{\text{т}}), \quad (1)$$

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

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{OBR M} = C_M \cdot m_{OBR}, \quad (2)$$

где C_M - удельная теплоемкость меди (табличное значение), Дж/(моль·К); m_{OBR} – масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости вещества вычисляли по формуле:

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

где K_T –тепловая проводимость тепломера; m_0 –масса исследуемого образца; τ_T -время запаздывания температуры на тепломере, τ_T^0 -время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с. Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычислили значение мольной теплоемкости. При каждой температуре проводилось пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Ниже в таблице 1 и на рисунке представлены данные измерения теплоемкости.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости наноструктурированных частиц купрато-манганита $LaSr_2CuMnO_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К); $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta$
298.15	0,5269±0,140	278±20	498	0,5254±0,0162	278±22
323	0,5860±0,0156	310±23	523	0,5405±0,0132	286±20
348	0,6194±0,0193	327±29	548	0,5964±0,0159	315±22
373	0,6416±0,0187	339±27	573	0,658±0,0176	348±24
398	0,5785±0,0164	306±24	598	0,6764±0,0185	357±28
423	0,5199±0,0143	275±22	623	0,7222±0,0174	382±27
448	0,4545±0,0143	240±22	648	0,7487±0,0253	396±36
473	0,4003±0,0123	212±17	673	0,7629±0,0243	403±36

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) по [5]:

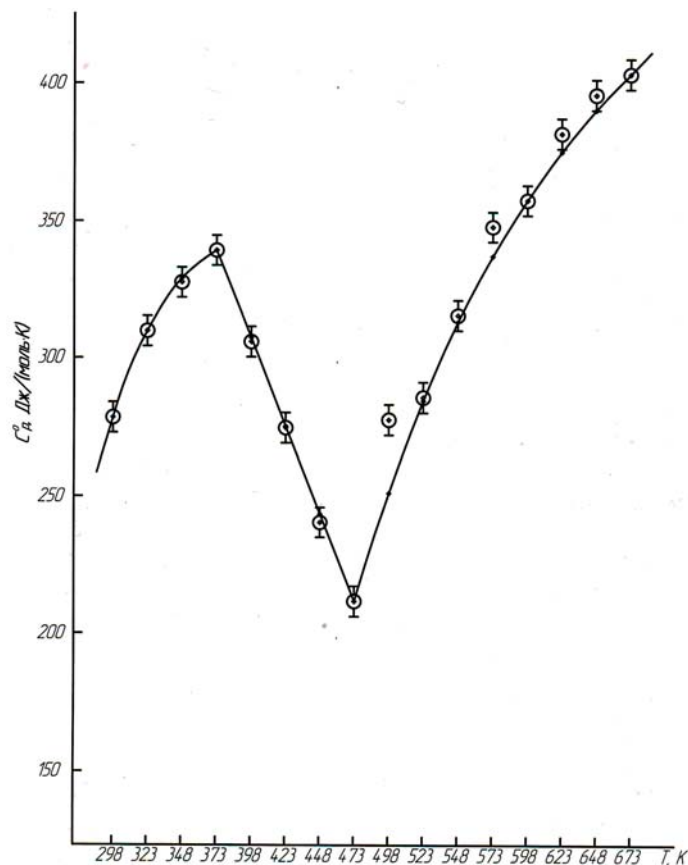
$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

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

Для усредненных значений мольной теплоемкости по [5] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\Delta = \frac{\bar{\delta} \cdot t_p}{\bar{C}} \cdot 100, \quad (5)$$

где Δ - случайная составляющая погрешности в %, t_p – коэффициент Стьюдента (для n = 5, $t_p=2,75$ при $p=0,95$ доверительном интервале).

Рисунок - Температурная зависимость теплоемкости LaSr₂CuMnO₆

Из результатов, приведенных в табл. 1, и рисунка видно, что на кривой $C_p^0 \sim f(T)$ LaSr₂CuMnO₆ при 373 К наблюдается λ -образный пик, вероятно, связанный с фазовым переходом II – рода.

С учетом выявленной температуры фазового перехода исследуемого купрато-манганита рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$, [Дж(моль·К)]:

$$C_p^0 = -(989 \pm 79) - (1074 \pm 85) \cdot 10^{-3}T - (347 \pm 27) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (298-373 \text{ K}) \quad (6)$$

$$C_p^0 = (815 \pm 65) - (1275 \pm 101) \cdot 10^{-3}T, \quad (373-473 \text{ K}) \quad (7)$$

$$C_p^0 = (748 \pm 59) - (182 \pm 14) \cdot 10^{-3}T - (1008 \pm 80) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (473-673 \text{ K}) \quad (8)$$

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величину средней случайной погрешности.

В связи с тем, что технические возможности калориметра не позволяют определить значение стандартной энтропии $S^\circ(298,15)$ исследуемых соединений из опытных данных, поэтому их оценили на основании системы энтропийных инкрементов Кумока [6]. Ее погрешность определяли из погрешностей энтропийных ионных инкрементов, входящих в состав соединения ($\pm 3\%$).

Далее на основании соотношений (9 – 11) вычислены температурные зависимости термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{**}(T)$ (табл. 2):

$$H^\circ(T) - H^\circ(298,15) = \int_{298,15}^T \Delta C_p^0 dT, \quad (9)$$

$$S^\circ(T) = S^\circ(298,15) + \int_{298,15}^T (\Delta C_p^0 / T) \cdot dT, \quad (10)$$

$$\Phi^{xx}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,5)}{T}. \quad (11)$$

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$).

Таблица 2. Температурные зависимости термодинамических функций наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ [$C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $\Phi^{xx}(T)$, Дж/(моль·К); $H^0(T) - H^0(298,15)$, Дж/моль]

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$	$S^0(T) \pm \Delta$	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$
1	2	3	4	5
298.15	279±22	268±8	-	268±8
300	281±22	270±29	560±40	268±29
325	312±25	293±32	8000±640	269±29
350	330±26	317±35	16050±1280	271±30
375	340±27	340±37	24430±1940	275±30
400	305±24	361±39	32450±2580	280±31
425	273±22	379±41	39670±3150	285±31
450	241±19	393±43	46090±3660	291±33
475	209±17	405±44	51720±4110	297±32
500	254±20	418±46	57600±4580	302±33
525	287±23	431±47	64370±5120	308±34
550	315±25	445±49	71910±5720	314±34
575	339±27	459±50	80080±6370	320±35
600	359±28	474±52	88810±7060	326±36
625	376±27	489±53	98010±7790	332±36
650	391±31	504±55	107620±8550	339±37
675	404±32	519±57	117570±9350	345±38

Таким образом, впервые калориметрическим методом при $\Delta T = 298,15 - 673$ К исследована теплоемкость наноструктурированных частиц купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$. На кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ был обнаружен λ -образный эффект, который указывает на наличие особых свойств. Рассчитаны $C_p^0(T)$ и термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого купрато-манганита $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Титова С.Г.* Особенности структуры и свойств материалов с сильным электрон-фононным взаимодействием. автореф. дисс. докт. физ.-матем. наук : – Уфа, – 2007. – 47 с.
- 2 *Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И.* Рентгенографические и спектроскопические характеристики новых наноразмерных частиц купрато-манганитов $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$. //Известия НАН РК Серия химии и технологии. №3. 2013. С.11-15.
- 3 *Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С.* Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение.- 1986. 256 с.
- 4 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон».- 1986. 48 с.
- 5 *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.
- 6 *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. - 1987. - С. 108-123.

REFERENCES

- 1 *Titova S.G.* Abstract theses on competition of a scientific degree of the doctor physical-mathematical sciences, Ufa, 2007, 47(in Russ.).
- 2 *Kassenova Sh. B., Sagintaeva Zh.I. Kassenov B. K. Kuanyshbekov E.E. Seysenova A.A. Smagulova D. I.* National academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. News chemistry and technology Series, 3, 2013, 11-15 (in Russ.).
- 3 *Platunov E.S., Buraboy S.E., Kurepin V. V., Petrov G. S. L.* Mechanical engineering, 1986, 256 (in Russ.).

- 4 Technical specification and IT-S-400 maintenance instructions. Aktyubinsk: Aktyubinsk plant "Etalon", 1986, 48.
 5 Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. M: Moscow State University publishing house, 1970, 221 (in Russ.).
 6 Kumok V. N. Straight lines and return problems of chemical thermodynamics. Novosibirsk: Science, 1987, 108-123 (in Russ.).

Данная работа выполнена в рамках этапов грантового финансирования проекта «Новые наноструктурированные купрато-манганиты лантана, неодима и щелочноземельных металлов – перспективные материалы для микро- и оптоэлектроники» (Договор Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан с Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева №551 от 15.04.13г.)

Ш.Б. Қасенова, Ж.И. Сағынтаева, Б.Қ. Қасенов, Қ.Т. Ермаганбетов,
 Е.Е. Қуанышбеков, А.А. Сейсенова, Д.И. Смағұлова

(*Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.)
 (** Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ ЛАНТАН ЖӘНЕ СТРОНЦИЙ КУПРАТ-МАНГАНИТІНІҢ КАЛОРИМЕТРИЯСЫ МЕН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Резюме

Керамикалық технология әдісімен 800-1200°C аралықта лантан, мыс (II), марганец (III) тотықтары және стронций карбонатынан алынған жаңа наноқұрылымды $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ купрат-манганиттің динамикалық калориметрия әдісімен 298,15-673 К аралықта жылу сыйымдылығы зерттелді. Берілген купрат-манганиттің наноқұрылымды бөлшектері MM301 (Retsch компаниясы, Германия) вибрациялық диірменде алынып, олардың өлшемдері TESCAN электронды микроскопында анықталды. $C_p^{\circ} \sim f(T)$ тәуелділік қисығында берілген температуралық аралықта 373 К-де екінші текті фазалық ауысуға жататын λ – тәрізді әсерлер байқалды. Іргелі тұрақты $-\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ стандартты жылу сыйымдылығы 278 ± 20 Дж/(моль К) анықталды. Жуықталған әдіспен қосылыстың 268 ± 8 Дж/(моль К) тең болатын стандартты энтропиясы бағаланды. Тәжірибелік мәліметтерге сүйене отырып, $C_p^{\circ} \sim f(T)$ тәуелділікті суреттейтін теңдеулер қорытылып шығарылды. Зерттеліп отырған лантан және стронций купрат-манганитінің $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функцияларының температураға тәуелділіктері есептелінді.

Тірек сөздер: калориметрия, жылу сыйымдылық, технологиялар, теңдеулер.

Sh.B. Kasenova, Zh.I. Sagintaeva, B.K. Kasenov, K.T. Ermaganbetov,
 E.E. Kuanishbekov, A.A. Seysenova, D.I. Smagulova

(*Chemical and metallurgical institute of. Z.Abisheva, Karaganda.)
 (**The Karaganda state university of E.A.Buketova, Karaganda.)

CALORIMETRY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED KUPRATO- MANGANITA OF LANTHANUM AND STRONTIUM $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$

Summary

The method of a dynamic calorimetry in the range of 298.15-673 K investigated a thermal capacity of the new nanostructured particles of the $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ kuprato-manganite received by a method of ceramic technology in an interval 800-1200 °C from oxides of lanthanum, copper (II), manganese (III) and a strontium carbonate. The nanostructured particles of this kuprato-manganite are received on a vibration mill of MM301 (company Retsch, Germany) and their sizes are determined on an electronic microscope of TESCAN. On curve dependence of $C_p^{\circ} \sim f(T)$ in the specified interval of temperatures it is found λ - figurative effect at 373 K, relating probably to phase transition of II - sorts. The fundamental constant – the standard thermal capacity of $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ equal to 278 ± 20 of J / (mol K) is defined. The approximate method estimated its standard entropy equal to 268 ± 8 of J / (mol K). On the basis of skilled data the equations describing dependences of $C_p^{\circ} \sim f(T)$ are removed and temperature dependences of the thermodynamic functions $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ of studied kuprato-manganite of lanthanum and strontium are calculated.

Keywords: calorimetry, thermal capacity, technologies, equations.

Поступила 10.10.2013 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Жармағамбетова Ә.Қ., Талғатов Е.Т., Әуезханова Ә.С., Иманалиева С.В.</i> Екі валентті металдар иондарымен пектинмен түрлендірілген нанокөпозиттердің сіңіру белсенділіктері.....	3
<i>Нәгербеков Б.Ю., Баеишов Ә.Б., Әбіжанова Д. А., Ташенов Е. А., Абдувалиева У.А., Кучма А.А.</i> Селен (IV)-ті катодты-импульсті токпен поляризациялай отырып күкірт қышқылды электролитте ұнтақ түрінде тұнбаға түсіру.....	7
<i>Харламова Т.А., Колесников А.В., Сарбаева М.Т., Жұрынов М.Ж.</i> Органикалық қосылыстардың электрохимиялық бұзылуы; ағын су технологиясында электролизді қолдану	11
<i>Жармағамбетова Ә.Қ., Әуезханова Ә.С.</i> Циклогексан мен октанды парциалды тотықтыруға арналған бекітілген никель-полимерлі катализаторлар	20
<i>Джуманазарова А.З., Эрнараров К.К.</i> Алифаттық қосылыстардың липофильдігін анықтап есептеп шығаруда моноаминомонокарбон қышқылы эфирі мысалын қолдану.....	25
<i>Мурзабекова Э.Т.</i> Сұйықтықтағы импульсты плазма энергиясын пайдалану арқылы фазааралық беттіктен алынған кадмий нанокұрылымына арналған фазалық талдау және бөлшектер өлшемін анықтау.....	30
<i>Баешов Ә.Б., Иванов Н.С., Гаипов Т.Э., Абдувалиева У.А.</i> Селеннің күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	35
<i>Бестереков Ү., Болысбек А.А., Назарбек Ұ.Б.</i> Квантты-толқынды теориясының негізінде алынған су құрылымын зерттеудің есептеу нәтижелері.....	39
<i>Назарбекова С.П., Сарытбекова Н.К., Адырбекова Г.М., Түкібаева А.С., Назарбек У.Б., Жургенбаева Ж.К.</i> Cu (II) қоя қышқылымен ацетилацетонатты кешенін алу және зерттеу.....	43
<i>Түктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е., Шаповалов А.А.</i> Гександы құрамында цеолиті бар Ni-Mo-P-MAl ₂ O ₃ +ZSM-катализаторларында сутек қатысында өңдеу.....	47
<i>Түктин Б., Шаповалова Л.Б., Жеделхан М.Ж., Комашко Л.В.</i> Бензин фракцияларын құрамында цеолиті бар Ni-Mo-P-MAl ₂ O ₃ +ZSM-катализаторларында сутек қатысында өңдеу.....	52
<i>Волненко А.А., Балабеков О.С., Кениг Е.Я., Серікұлы Ж.</i> Қозғалмалы саптамалы жылумассаалмастырғыш аппараттарының гидродинамикалық үлгілеу әдісі.....	58
<i>Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Қоржынбаева Қ.Б., Ескелдинова Ж.Қ., Жұбанова А.А., Тәттібаева Ж.А.</i> Катиондық полиэлектролиттердің биодисперсиялар тұрақтылығына әсері.....	64
<i>Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Сүгіралина А.С., Нәрікбаева Г.И.</i> Бьеррум-Гутгенгейм коэффициенті көмегімен Fe-Mn жүйесіндегі фазалық тепе-теңдік сызықтарын математикалық өңдеу.....	70
<i>Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.</i> C60 фуллерен молекулаларынан құрылған жазықтықтардың нематтық сұйық кристалдарға тигізетін әсерін зерттеу.....	79
<i>Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Қасенов Б.Қ., Ермағанбетов Қ.Т., Қуанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смағұлова Д.И.</i> Нанокұрылымды LaSr ₂ CuMnO ₆ лантан және стронций купрат-манганитінің калориметриясы мен термодинамикалық қасиеттері	85

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жармагамбетова А.К., Талгатов Е.Т., Ауезханова А.С., Иманалиева С.В.</i> Сорбционная активность пектин-модифицированных нанокompозитов с ионами двухвалентных металлов.....	3
<i>Ногербеков Б.Ю., Баешов А.Б., Абижанова Д.А., Ташенов Е.А., Абдувалиева У.А., Кучма А.А.</i> Осаждение селена (IV) в порошкообразной форме при поляризации катодным импульсным током в сернокислном электролите.....	7
<i>Харламова Т.А., Колесников А.В., Сарбаева М.Т., Журинов М.Ж.</i> Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. Электрохимическая деструкция органических веществ; использование электролиза в технологии воды.....	11
<i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С.</i> Нанесенные никель-полимерные катализаторы для парциального окисления циклогексана и н-октана.....	20
<i>Джуманазарова А.З., Эрназаров К.К.</i> Расчетные методы вычисления липофильности алифатических соединений на примере эфиров моноаминомонокарбоновых кислот.....	25
<i>Мурзабекова Э.Т.</i> Фазовый анализ и определение размера частиц для наноструктур кадмия, полученных на межфазной поверхности с использованием энергии импульсной плазмы в жидкости.....	30
<i>Баешов А.Б., Иванов Н.С., Гаитов Т.Э., Абдувалиева У.А.</i> Электрохимическое поведение селена в сернокислном растворе.....	35
<i>Бестереков У., Болысбек А.А., Назарбек У.Б.</i> Расчетные результаты исследования строения воды, полученные на основе квантово-волновой теории.....	39
<i>Назарбекова С.П., Сарыпбекова Н.К., Г.М. Адырбекова, Тукибаева А.С., Назарбек У.Б., Жургенбаева Ж.К.</i> Получение и исследование ацетилацетонатного комплекса Cu (II) с койевой кислотой.....	43
<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жандаров Е., Шаповалов А.А.</i> Гидропереработка гексана цеолитсодержащих Ni-Mo-P-M- катализаторах.....	47
<i>Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Жеделхан М.Ж., Комашко Л.В.</i> Гидропереработка бензиновых фракций на цеолитсодержащих Ni-Mo-P-M- катализаторах.....	52
<i>Волненко А.А., Балабеков О.С., Кениг Е.Я., Сериккулы Ж.</i> Гидродинамическое моделирование тепломассообменных аппаратов с регулярно подвижной насадкой.....	58
<i>Тажыбаева С.М., Мусабеков К.Б., Коржынбаева К.Б., Ескельдинова Ж.К., Жубанова А.А., Таттибаева Ж.А.</i> Влияние катионных полиэлектролитов на устойчивость биодисперсий.....	64
<i>Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Сугралина А.С., Нарикбаева Г.И.</i> Математическая обработка линий фазовых равновесий в системе Fe-Mn с помощью коэффициентов Бьеррума-гуггенгейма.....	70
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.</i> Исследование влияния плоскостей, состоящих из молекул фуллерена C ₆₀ , на поведение нематических жидких кристаллов.....	79
<i>Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И.</i> Калориметрия и термодинамические свойства наноструктурированного Купрато-Манганита лантана и стронция LaSr ₂ CuMnO ₆	85

CONTENTS

<i>Zharmagambetova A.K., Talgatov E.T., Auyezkhanova A.S., Imanalieva S.V.</i> Sorption activity of pectin-modified nanocomposites with divalent metal ions.....	3
<i>Nogerbekov B.Yu., Baeshov A.B., Abizhanova D.A., Tashenov E.A., Abduvalieva U.A., Kuchma A.A.</i> Selenium (IV) sedimentation in the powdery form at polarization by cathodic pulse current in sulphate electrolyte.....	7
<i>Harlamova T.A., Kolesnikov A.V., Sarbaeva M.T., Jurinov M.J.</i> Perspective electrochemical processes for waste water treatment technology.....	11
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S.</i> Supported nickel-polymer catalysts for partial oxidation of cyclohexane and n-octane.....	20
<i>Dzhumanazarova A.Z., Ernazarov K.K.</i> Calculating methods of aliphatic compound's lipophilicity in the example of the esters of monoaminomonocarboxylic acids.....	25
<i>Murzabekova E.T.</i> Phase analysis and determining size of particles for the nanostructures of cadmium, got on at the interface, with the use of energy of impulsive plasma in a liquid.....	30
<i>Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Gaipov T.E., Abduvaliyeva U.A.</i> Electrochemical behaviour of selen in sulfuric acid solution.....	35
<i>Besterekov U., Bolysbek A.A., Nazarbek U.B.</i> Calculation results of research of water structure, obtained on the basis of the quantum-wave of theory.....	39
<i>Nazarbekova S.P., Sarypbekova N.K., Adyrbekova G.M., Tukibayeva A.S., Nazarbek U.B., Zhurgenbayeva Zh.K.</i> Obtaining and study of acetylacetonate complex of Cu (II) with kojic acid.....	43
<i>Tuktin B., Shapovalova L.B., Zhandarov E., Shapovalov A.A.</i> Hydroprocessing of hexane on zeolit containing Ni-Mo-P-M catalyst.....	47
<i>Tuktin B., Shapovalova L.B., Zheldelhan M.J., Komashko L.V.</i> Hydroprocessing of gasoline on zeolit containing Ni-Mo-P-M catalysts.....	52
<i>Volnenko A.A., Balabekov O.S., Kenig E.Y., Serikuly Zh.</i> Hydrodynamic modeling of heat and mass transfer with regular mobile devices nozzle included.....	58
<i>Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B., Korzhynbayeva K.B., Eskeldinova Zh. K., Zhubanova A.A., Tattibayeva Zh.A.</i> Effect of cationic polyelectrolytes on the biodispersions stability.....	64
<i>Baisanov S., Tolokonnikova V., Sugralina A., Narikbaeva G.</i> Mathematical processing of phase equilibrium lines in the Fe-Mn system by coefficients of bjerrum-guggenheim.....	70
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.</i> Studies of the effect of the planes consisting of fullerene C60 molecules on the behavior of nematic liquid crystals.....	79
<i>Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Ermaganbetov K.T., Kuanishbekov E.E., Seysenova A.A., Smagulova D.I.</i> Calorimetry and thermodynamic properties of nanostructured Kuprato-Manganita of lanthanum and strontium $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$	85

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, **представленные** действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и **представлением** от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (**аннотация** не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, должность, степень, затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; Аннотация на языке статьи, **ключевые слова**. В конце статьи даются резюме на двух языках (русском (казахском), английском, перевод названия статьи, также на 3-х языках данные автора). Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1 *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2 *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

ВНИМАНИЕ!!!

С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностран-ные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «←»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

Структура библиографической ссылки: авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“/”, “-”);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи. Затем следует аннотация, ключевые слова на 3-х языках и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи с переводов на 2 других языка, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Тел. Редакции 272-13-19

Оплата:

ТОО Исследовательский центр НАН РК

Алматинский филиал АО БТА Банк

KZ 44319A010000460573

БИН 060540019019, РНН 600900571703

КБЕ 17, КНП 859, БИК АВКЗКЗКХ

За публикацию в журнале 1. Доклады НАН РК, Вестник НАН РК, Известия НАН РК. Серия _____ 5000 тенге

Сайт НАН РК:<http://akademiyanauk.kz/>

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*

Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 21.10.2013 г.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

5,8 п. л. Тираж 3000. Заказ 5.

Национальная академия наук РК

050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19