

[2] Кацобашивили Я.Р. Новейшие достижения в области химии и технологии переработки нефтяных остатков // Химия твердого топлива. – 1978. – №4. – С.116–127.

[3] Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Кричко А.А. Получение моторных топлив из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов // Химия твердого топлива. – 1996. – №3. – С.88 – 95.

[4] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – №3. – С.23–32.

[5] Шютце Б., Хофман Х. Новые процессы деструктивной переработки нефтяных остатков и тяжелых нефтей // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1984. – №2. – С.109 – 119.

Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Сабитова А.Н.

Каталитическая переработка коксохимической смолы

Резюме: В статье изучен углеводородный состав первичной смолы полученной полукоксованием каменного угля месторождения Шубаркол. Разработана новая концепция переработки коксохимической смолы при низком давлении в присутствии суспензированных Ni-содержащих катализаторов с получением моторных топлив с высоким выходом.

По сравнению с выходом жидких продуктов без катализатора в присутствии и при увеличении массы Ni-содержащих катализаторов от 0,025 %масс. до 0,05 %масс. выход жидких продуктов возрос от 47,1 %масс. до 60,10 %масс.

По результатам исследования показано, что содержание парафиновых углеводородов снизилось от 55,4 % масс. до 8,06 %масс., а олефинов от 2,30 % масс. до 1,0 %масс.. Содержание изопарафинов увеличилось от 10,14 %масс. до 18,9 %масс., ароматических углеводородов от 17,2 %масс. до 50,09 %масс., нафтенот от 1,4 % масс. до 3,00 %масс.. В бензиновой фракции, полученной в присутствии катализатора содержание циклоолефинов возросло от 0,48 %масс. до 1,84 %масс. Это доказывает протекание реакции циклизации в процессе гидрогенизации.

Ключевые слова: коксохимическая смола, гидрогенизация, Ni – содержащие катализаторы, моторное топливо

Kairbekov Zh.K., Smagulova N. T., Sabitova A.N.

Catalytic processing coke-chemical tar

Summary: In the presented work hydrocarbonic composition of the primary tar received of coal in field Shubarkol is studied. The new concept of coke-chemical tar processing at presence the suspension of the Ni-containing catalysts and low pressure by receiving motor fuels with a high exit is developed.

Compared with the yield of liquid products of no catalyst in the presence and with increasing mass Ni-containing catalysts from 0,025% by weight up to 0,05 % by weight liquid yield increased from 47,1% by weight up to 60,10% by weight.

According to the research content of paraffins 55,4% by mass to 8,06% by mass, olefins 2.30% by mass to 1,0 % by mass decreased. Isoparaffins content from 10,14% by weight to 18,9 % by weight, of aromatics from 17,2% by weight to 50,09% by weight, naphthenes from 1,4 % by weight to 3,00% by weight increased. The gasoline fraction obtained in the presence of a catalyst cycloolefin content increased from 0,48% by weight up to 1,84% by weight. This proves the flow of cyclization reaction during hydrogenation.

Key words: coke-chemical tar, hydrogenation, Ni-containing catalysts, motor fuels

УДК 541.138/.138.3

Д.Х. Камысбаев, Б.А. Серикбаев, Г.С. Арбуз
(Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, zubra-s@mail.ru)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕДЬЮ

Аннотация. Путем стабилизации поливалентных металлов и их оксидов на сорбентах из растительного сырья создаются новые виды химически модифицированных электродных материалов с заданными свойствами, широко применение в электрокаталитическом синтезе органических веществ, вольтамперометрической сенсорике, производстве химических источников тока и в других областях химической технологии. В данном исследовании в качестве подобного сорбента был выбран продукт карбонизации рисовой шелухи (РШ), а в качестве модификатора – CuCl_2 . Синтезированы новые модифицированные композиционные электродные материалы на основе РШ. Получены циклические и дифференциальные вольтамперометрические зависимости

для образцов РШ, модифицированных 5 м. % и 10 масс. % Cu при различных условиях проведения исследования, а также при добавлении в фоновый раствор $1,1 \cdot 10^{-2}$ М Cu^{2+} . Изучен механизм протекающих электрохимических процессов на данных электродах. Намечены основные пути применения полученных электродов: в качестве электрохимических сенсоров для определения низких концентраций ионов меди.

Ключевые слова: рисовая шелуха, медь, бисорбент, электрокатализ, вольтамперометрия, модифицированные электроды.

Введение

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) занимают особое место среди всего многообразия индикаторных электродов. Они представляют собой усовершенствованные сенсоры нового поколения, позволяющие получать стабильные и воспроизводимые результаты измерений. При химической модификации твердого электрода появляется возможность добавить, наряду с традиционными, новые функциональные возможности электродной поверхности, повышающие реакционную и избирательную способности исследуемого электрода.

В работе Л. Г. Попеску [1] изучена каталитическая активность металлофталоцианинов (МРс, М = Fe, Co, Cu), которые были иммобилизованы в состав угольно-пастового электрода, при электроокислении сероорганических соединений (тиоэфиры, тиокарбонильные и сульфгидрильные соединения). Электрокаталитический эффект, обусловленный регенерацией медиатора на поверхности ХМЭ при окислении сероорганических соединений, нашел применение в аналитической химии. Таким образом, разработаны методики определения серосодержащих соединений (цистеина, метионина, тиомочевины, диэтилсульфида) в искусственных смесях и в реальных объектах.

Для эффективного осуществления электрокаталитических процессов большое значение имеют активные частицы металлов наноструктурных размеров, обладающие особыми свойствами, отличными как от свойств изолированных атомов, так и массивного металла. Высокая стабильность таких частиц в определенных средах, каковыми являются твердые сорбенты, широко используемые для модифицирования их поверхностей в целях придания им новых свойств [2].

В качестве сырья для получения нами матрицы (бисорбента, в дальнейшем – БС) для ее последующего модифицирования металлом переменной валентности (Cu) была выбрана рисовая шелуха – многотоннажный отход Казахстана растительного происхождения, состоящий как из углеродной, так и минеральной, представленной в основном SiO_2 , частей.

Методика проведения эксперимента

Для получения бисорбента из РШ навеска исходного сырья промывалась 1 раз проточной и не менее 3-х раз дистиллированной водой, затем отфильтровывалась и высушивалась до полного удаления влаги при комнатной температуре. Далее РШ подвергалась карбонизации в реакторе печи при температуре 500 °С без доступа воздуха в инертной среде (Ar) в течение 2-х часов для получения из нее сорбционного материала, состоящего из аморфного кремнезема и углерода.

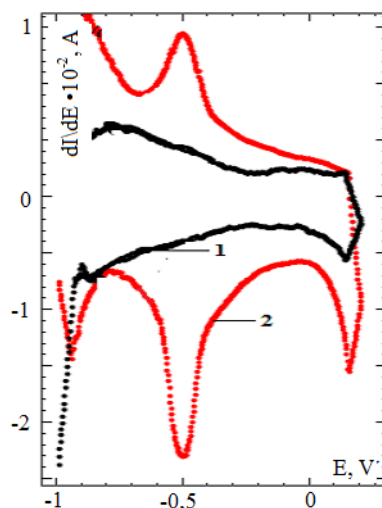
Модификация синтезированных БС была произведена методом пропитки. Раствор соли CuCl_2 наносился на матрицу, полученную из РШ. После высушивания порошок подвергался термообработке в атмосфере аргона и водорода ($P = 0,04$ МПа) при температуре 500 °С для получения восстановленных форм Cu и ее оксидов. Массовая концентрация модификатора в образцах: 5%, 10 %.

Электрохимические исследования выполнялись с помощью универсального потенциостата-гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT 302N с компьютерной обработкой данных и с программным обеспечением «NOVA». Перед измерениями проводилось деаэрирование электролита аргоном. Применялась стандартная трех-электродная ячейка, где рабочим электродом служил синтезированный нами модифицированный Cu композиционный электрод на основе РШ. Электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод – графитовый стержень ($d = 0,5$ см; $l = 5$ см), в качестве электролита использовался 0,2 М Li_2SO_4 . Все измерения были проведены при температуре 25 °С. Скорость изменения потенциала при этом составляла 100 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены результаты сравнительных циклических вольтамперограмм, полученных на фоне 0,2 М Li_2SO_4 при pH = 6,4 для образца РШ1 (немодифицированный Cu, кривая 1) и РШ2 (модифицированный 5 масс. % Cu, кривая 2). Причем, результаты вольтамперометрических данных приводятся в виде дифференциальных зависимостей (ДВА-кривые). Условия регистрации

ДВА кривых: начальный потенциал до поляризации соответствовал стационарным значениям для каждого случае измерения индивидуально, развертка от $E_{\text{нач}}$ в катодную область до $E_{\text{к}} = -1,0$ В, с задержкой в течение 60 с при этом потенциале. Далее было осуществлено циклирование в интервале потенциалов $-1,0 \div 0,2$ В, со скоростью развертки потенциала $V_s = 600$ мВ/мин. Сравнительный анализ кривых рисунка 1 показало отсутствие заметных сигналов для РШ1 (кривая 1). Напротив, данные для РШ2 показали наличие четко выраженной редокс-волны при $E_{\text{ред-ок}} = -0,5$ В (кривая 2), соответствующей электрохимическому окислению и восстановлению меди по реакции: $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}$.



1 – РШ1; 2 – РШ2, Фон – 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,4, $V_s = 600$ мВ/мин

Рис. 1. Дифференциальные вольтамперометрические зависимости

В силу особых свойств, медь чаще начали использовать в качестве модифицирующих добавок (иммобилизатор) для приготовления ХМЭ-ов. В ряду металлов – медь отличается коррозионной стойкостью ко многим агрессивным средам, при этом она гораздо дешевле благородных металлов, что обусловило ее широкое применение не только в промышленности, но и в научных, в том числе электрохимических исследованиях.

Авторы работ [2, 3] представляют анодный механизм ионизации меди, включающий первую основную стадию – формирование малорастворимого слоя CuCl , который затем растворяется в избытке Cl^- -ионов с образованием растворимых комплексов $\text{Cu}(\text{I})$. С увеличением анодного потенциала медного электрода протекает вторая ступень окисления меди до ионов Cu^{2+} [4]. В этом процессе принимают участие комплексы $\text{Cu}(\text{I})$ без их предварительного распада.

На следующем рисунке – 2, приведены сравнительные ДВА зависимости для модифицированного с 5 % Cu РШ2, снятые на фоне 0,2 М Li_2SO_4 при pH = 6,4 и $V_s = 600$ мВ/мин (кривая 1) и при прибавлении в фоновый раствор $1,1 \cdot 10^{-2}$ М Cu^{2+} (кривая 2). Результаты в виде ДВА зависимостей получены в интервале изменения потенциалов $E = -0,5 \div 1,0$ В. Вольтамперометрические зависимости регистрировались в следующей последовательности: 1) $E_{\text{нач}}$ соответствовал стационарному значению композиционного электрода; 2) поляризация потенциала в катодную сторону до $E_{\text{к}} = -1,0$ В, с задержкой при этом в течение 60 с; 3) снятие ЦВА в интервале изменения потенциала от $-1,0$ В до $1,0$ В.

Прямой ход ЦВА (кривая 1) в анодную область характеризуется наличием двух анодных волн, соответствующих интервалам потенциалов $0,1 \div 0,25$ В – 1-я анодная волна и 2-я волна, в форме размытого пика наблюдается в промежутке $E = 0,4 \div 0,6$ В. Природа волн, по-видимому, связана с электрохимическим окислением меди из композиционной системы, которая ранее была синтезирована химической пропиткой. Обратный ход (катодная ветвь) ДВА фона характеризуется четкой волной при $E = -0,1$ В, что указывает на протекание электрохимического восстановления Cu^{2+} до Cu^+ .

Рассмотрение экспериментальных данных в присутствии в фоновом растворе $1,1 \cdot 10^{-2}$ М Cu^{2+} (кривая 2) показали наличие тех же волн, как анодной, так и в катодной областях изменения

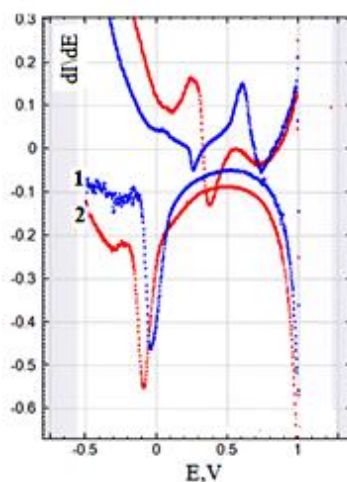
потенциалов. Причем, интенсивность пиков более четкая и с заметным смещением в катодную сторону для восстановления ионов меди.

Катодная волна при $E_k = -100$ мВ может быть отнесена к электрохимическому восстановлению соединений Cu^{2+} . Аналогичная волна электровосстановления наблюдалась и в случае использования в качестве электрода немодифицированной формы композита из РШ2.

Протекание процесса электроосаждения меди в водных средах изучено достаточно хорошо [5 – 7]. При этом отмечено, что электрохимическая стадия протекает по двухстадийному механизму:



Лимитирующей стадией электроосаждения как в кислых, так и в нейтральных средах является реакция присоединения первого электрона (1). В ряде случаев отмечено формирование пассивирующего слоя при взаимодействии осажденной меди с молекулами воды [8, 9].



1 – Фон – 0,2 М Li_2SO_4 ; 2 – Фон + $1,1 \cdot 10^{-2}$ М Cu^{2+} , pH = 6,4; $V_s = 600$ мВ/мин

Рис. 2. ДВА зависимости, модифицированного 5 масс. % Cu РШ2

На рисунке 3 представлены данные исследования той же композиционной системы (модифицированной 5 масс. % Cu РШ2), фон – 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,4, полученные при разных скоростях развертки потенциалов. Начало снятия циклограмм (кривой а) соответствовало $E_{\text{нач}} = -1,0$ В с задержкой при этом значении в течение 60 с, далее развертывание в анодную сторону, с потенциалом реверса $E_{\text{рев}} = 1,3$ В.

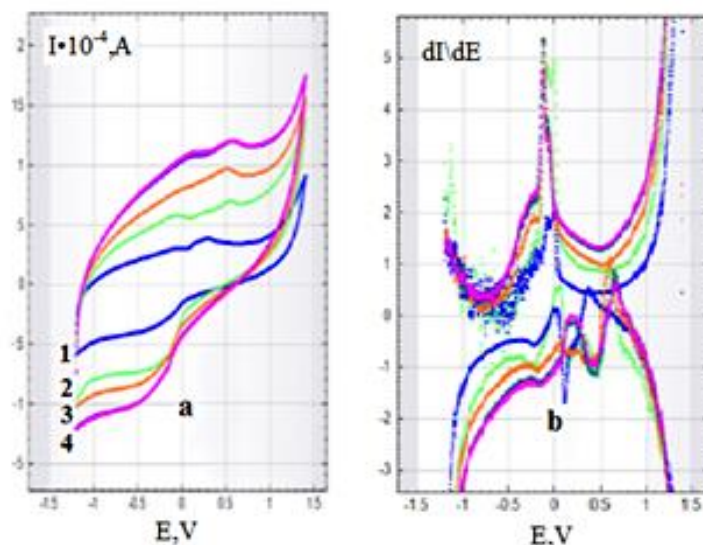
Природа двух анодных волн окисления при потенциалах равными 0,2 В и 0,6 В, по литературным данным [10] и судя по значениям равновесного потенциала E_p для реакции (1), равного - 0,293 В в 0,1 М КОН, пик а1 отвечает формированию Cu_2O .

Равновесные потенциалы образования CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, равные -0,092 и -0,015 В соответственно, указывают на возможность образования как оксида, так и гидроксид меди в области потенциалов пика в анодной области изменения потенциалов. По всей видимости, формирование оксидов $\text{Cu}(\text{II})$ осложняется образованием и хорошо растворимых продуктов анодной реакции, природа которых не установлена. Термодинамический анализ, однако, указывает на возможность устойчивого существования $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – и H_2CuO_2 .

По мере увеличения скорости сканирования потенциала анодные токи на протяжении всей циклограммы закономерно возрастают. Отметим, что имеет место разделение размытого анодного пика, на обратном ходе ЦВА, которая показана в форме ДВА (кривая b, рисунок 3), при скоростях развертки $V_s \geq 1000$ мВ/мин вне зависимости от V_s , амплитуда тока в пике a_2 всегда заметно выше, чем в пике a_1 , что полностью согласуется с имеющимися в литературе данными [6].

Циклические вольтамперометрические кривые, снятые при разной скорости развертки потенциала для стационарного электрода (рисунок 4), показывают, что «перемешивание» электролита значительно повышает

катодные токи. Это позволяет предположить, что диффузионный перенос электроактивных ионов к поверхности электрода является лимитирующей стадией электродного процесса.

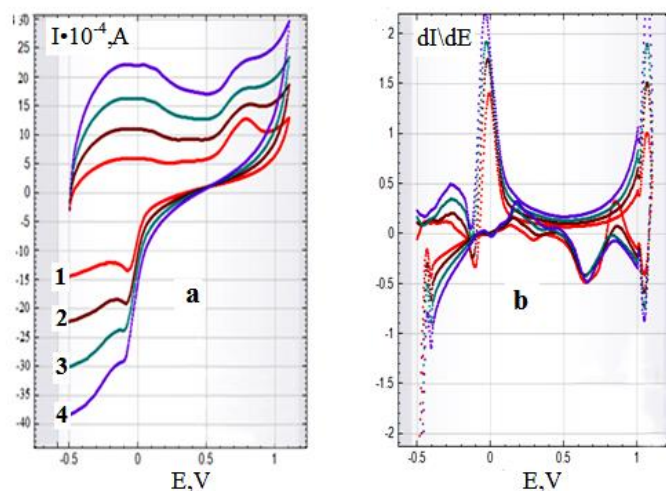


Фон – 0,2 М Li_2SO_4 ; 1 – $V_s = 600$ мВ/мин; 2 – $V_s = 1200$ мВ/мин; 3 – $V_s = 1800$ мВ/мин;
4 – $V_s = 2400$ мВ/мин, pH = 6,4;

Рис.3. ЦВА и ДВА зависимости, модифицированного 5 масс. % Cu РШ2 от скорости развертки потенциалов

Аналогичные исследования композиционного электрода, синтезированного путем модифицирования РШ 10 масс. % Cu, проводившиеся на фоне 0,2 М Li_2SO_4 при pH = 6,4 в зависимости от скорости развертки потенциалов показаны на рисунке 4. Изменения значений V_s находились в пределах от 600 мВ/мин до 2400 мВ/мин. Во всем выбранном промежутке изменения развертки потенциала наблюдается рост значения интенсивности аналитического сигнала, что указывает на диффузионный характер протекающих на композиционном электроде электрохимических процессов.

Сравнение результатов исследований, представленных на рисунках 3 и 4, где основным их сравнимым параметром является содержание активного компонента – меди в композиционных электродах показали, что интенсивность и качество электрохимических сигналов растет с повышением количества меди в твердом бисорбенте.



Обозначение: Фон – 0,2 М Li_2SO_4 ; 1 – $V_s = 600$ мВ/мин; 2 – $V_s = 1200$ мВ/мин;
3 – $V_s = 1800$ мВ/мин; 4 – $V_s = 2400$ мВ/мин, pH = 6,4; $V_s = 600$ мВ/мин.

Рис. 4. ЦВА и ДВА зависимости, модифицированного 10 масс. % Cu РШ2 от скорости развертки потенциалов

Заклучение

В электрокаталитических системах большое значение имеет области потенциалов электрохимической активности, катализаторов – интермедиатов, которые в свою очередь представляются следующими факторами: природа модификатора, размеры активных частиц и т.д.

Поведение рассматриваемых систем в электрохимических условиях их испытания, судя по всему, указывает на комплексность влияния вышеперечисленных факторов. Полная расшифровка вклада каждого из них в будущем может определить практические аспекты в плане применения результатов в производстве.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные нами модифицированные композиционные электродные материалы на основе РШ могут найти применение в создании электрохимических сенсоров для анализа водных сред на присутствие ионов меди.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Попеску Л.Г. Модифицированные электроды на основе электронных переносчиков для определения серосодержащих соединений: автореф. ... дисс. к.х.н.: 02.00.02. – Казань, 1999. – 18 с.
- [2] Королев Г.В., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О влиянии добавок некоторых хлоридов на кинетику химического травления меди в растворах CuCl_2 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т.19, № 1. – С. 76 – 79.
- [3] Lee H.P., Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 10. – P. 2035 – 2043.
- [4] Hyde P.J. The electrochemistry of the Cu (0) /Cu (I) /Cu (II) system in concentrated acid chloride solutions. I. Anodic behavior of metallic copper // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 8. – P. 320 – 326.
- [5] Мурашова И.Б., Потапов О.А., Помосов А.В. Электроосаждение дисперсной меди однородной структуры // Порошковая металлургия. – 1988. – № 8. – С. 5 – 11.
- [6] Krzewska S. Impedance investigation of the mechanism of copper electrodeposition from acidic perchlorate electrolyte // Electrochimica Acta. – 1997. – Vol. 42, № 23–24. – P. 3531 – 3540.
- [7] Slaiman Q.J.M., Lorenz W.J. Investigations of the kinetics of Cu/Cu²⁺ electrode using the galvanostatic double pulse method // Electrochem. Acta. – 1974. – Vol.19. – P. 791 – 798.
- [8] Souto R.M., Gonzales S., Salvarezza R.C., Arvia A.J. Kinetics of copper passivation and pitting corrosion in Na_2SO_4 containing dilute NaOH aqueous solution // Electrochem. Acta. – 1994. – Vol. 39. – P. 2619 – 2628.
- [9] Metikos-Hukovic M., Babic R., Paic I. Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor // J. Appl. Electrochem. – 2000. – Vol. 30. – P. 617 – 624.
- [10] Грушевская С.Н. Кинетика анодного растворения Cu, Au-сплавов в условиях образования труднорастворимых соединений Cu(I). Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2000. – 200 с.

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С.

Мыспен модифицирленген күріш қауызы негізіндегі бисорбенттің электрохимиялық қасиеті

Түйіндеме. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде күріш қауызынан алынған карбонизат негізінде мыспен (5 %, 10 %) модифицирленген композитті электродтар алынды. Жаңа электродтардың каталикалық қасиеттері сулы орталарда анықталып, олардың электрохимиялық сенсор ретінде мыс иондарын анықтау мүмкіншіліктері көрсетілді.

Түйін сөздер: күріш қауызы, мыс, бисорбент, электрокатализ, вольтамперометрия, модифицирленген электродтар.

Kamysbaev D.H., Serikbaev B.A., Arbuz G.S.

Electrochemical behavior of the sorbent based on rice husk modified copper

Summary. As a result of the studies, Cu modified (5 wt.% and 10 wt.%) composite electrode materials based on rice husk carbonizate were synthesized and studied. Redox characteristics of these composite electrocatalytic systems were defined. The main ways of applying obtained electrodes have been outlined: as electrochemical sensors for copper ions low concentrations determination.

Key words: rice husk, copper, bisorbent, electrocatalysis, voltammetry, modified electrodes.