

цесс растворов реагентов);

- система экологически чистая и не наносит вред окружающей среде;
- за счет оборотного цикла кардинально снижены объемы сточных вод;
- исключена стадия нейтрализации кислых стоков, что снижает расходы на закупку реагента;
- схемы позволяют провести модернизацию существующих производств на малых площадях, обеспечить экологичность и производственную безопасность.

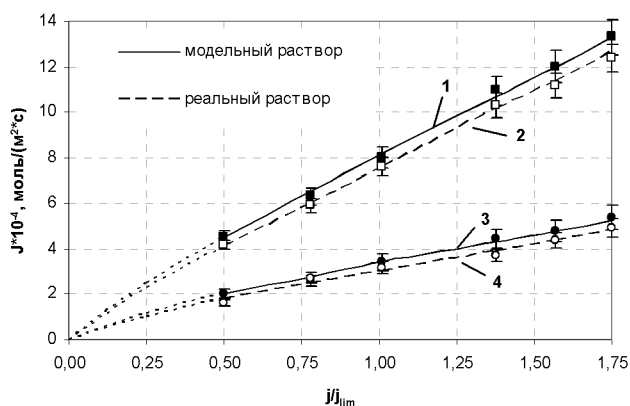


Рисунок 5 – Зависимость потока ионов соли от плотности тока ($C_0=0,03M$): 1, 2 – ионов Na^+ через мембрану МК-40; 3, 4 – ионов SO_4^{2-} через мембрану МА-40

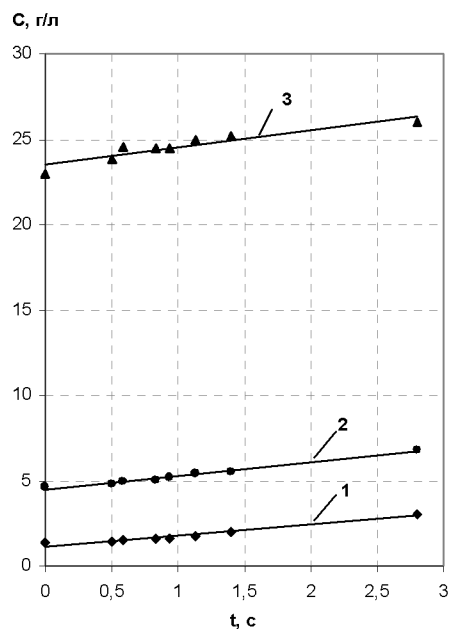


Рисунок 6 – Зависимость концентрации щелочи от длительности электролиза при предельно-диффузионной плотности тока: начальная концентрация Na^+ : 1 – 1,38 г/л; 2 – 4,6 г/л; 3 – 23 г/л

Литература

1. Беренгартен М.Г., Гуляева Е.С. Варианты схем очистки сточных вод с производства стекловолкна. Вода: химия и экология. № 1, 2012. с.

Диэлектрическая релаксация и структурные изменения в водных растворах тетраметилкарбамида

д.х.н. проф. Лилеев А.С., д.х.н. проф. Лященко А.К., Охотникова К.А.
 Университет машиностроения
 8 (499) 267-19-47, ohotkseniya@yandex.ru

Аннотация. В статье рассмотрена диэлектрическая проницаемость водных растворов. Проведено экспериментальное исследование и расчеты СВЧ диэлектрических свойств, сделаны заключения о структурно-кинетических изменениях воды на примере растворов тетраметилкарбамида.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, структура, температурная зависимость, концентрационные пределы, диэлектрическая релаксация.

В настоящее время показано, что растворитель должен рассматриваться как среда, структура и молекулярно-кинетическое состояние которой влияет на протекание химических

и физико-химических процессов. В большей степени это относится к воде и водным растворам неэлектролитов, где установлено наличие тетраэдрической сетки Н-связей как при нормальных, так и при повышенных температурах [1, 2]. СВЧ-диэлектрическая спектроскопия [5] является эффективным методом исследования жидкостей и молекулярно-кинетических изменений в растворах под действием ионов и молекул неэлектролитов. [4,5,6,7,8] В работах 9,10,12,13,14,18 была изучена диэлектрическая проницаемость и параметры диэлектрической релаксации водных растворов неэлектролитов для большого числа систем. [9,10,18] В данной работе изучены гидратация и динамика молекул в водных растворах тетраметилкарбамида $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$, которые представляют собою типичный пример гидрофобной гидратации молекул неэлектролитов.

Методом диэлектрического стерженька в волноводе исследованы высокочастотная диэлектрическая проницаемость (ϵ') и потери (ϵ'') водных растворов тетраметилкарбамида с концентрациями от 1 до 10 мол. % в области частот 7,5-25 ГГц, которая соответствует максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды и водных растворов. Измерения выполнены при температурах 288, 298 и 308К.

В настоящей работе проводились измерения методом цилиндрического стерженька в волноводе, т.к. основная область аномальной дисперсии воды приходится на СВЧ-диапазон ($10^8 - 10^{10}$ Гц). Он позволяет измерить комплексную диэлектрическую проницаемость и по ним рассчитать параметры диэлектрической релаксации. Метод был предложен Ле Бо и Монтанье. Ястремским он был впервые применен для измерения водных растворов электролитов и неэлектролитов. Основные преимущества этого метода перед другими методами СВЧ диэлектрических свойств: достаточно высокая точность определения (ϵ') и (ϵ'') (1-3%), обеспечивается хорошее экранирование от внешних помех. Метод не требует больших количеств исследуемой жидкости, измерения можно проводить в интервале температур и др.

В эксперименте непосредственно измеряются положение минимума стоячей волны и напряженность электромагнитного поля в минимуме. Для повышения точности измерения проводили с помощью подвижного короткозамыкающего поршня и высокоточного индикаторного прибора при фиксированном положении зонда отбора мощности. Метод измерений подробно описан в работе [15, 16]

Растворы для исследования готовились весовым методом. Взвешивание производилось на аналитических весах. Для приготовления водных растворов использовался бидистиллят, реактивы для приготовления растворов имели квалификацию “осч” и дополнительной очистке не подвергались. Растворы составлялись и хранились в стеклянных сосудах с притертыми пробками.

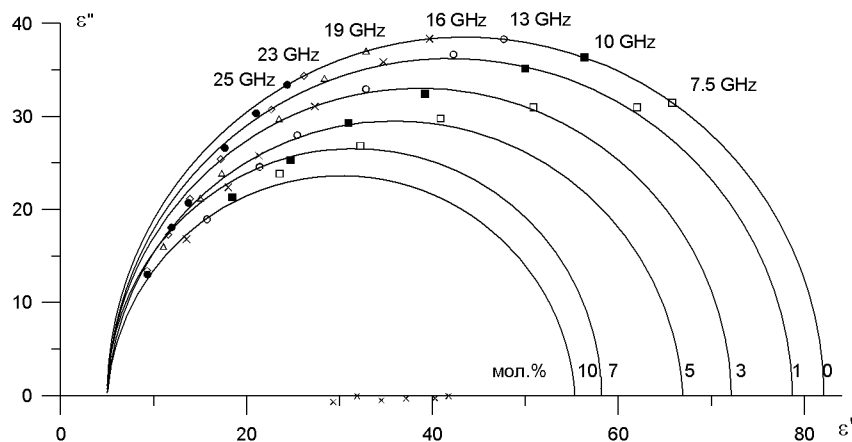


Рисунок 1 – Диаграмма Коула-Коула для водных растворов тетраметилкарбамида при температуре (208 К)

Анализ частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости выполнен с использованием релаксационной модели Коула-Коула (рисунок 1). Показано, что для

системы в исследуемом диапазоне частот для всех растворов наблюдается один релаксационный процесс. Найдены значения статической диэлектрической проницаемости (ϵ_s), характеризующие гидратационные процессы, и рассчитаны времена диэлектрической релаксации (τ), связанные с изменением вращательной подвижности молекул воды в растворах.

Для исследованных растворов значения ϵ_s уменьшаются с ростом концентрации растворенного вещества. В данном случае уменьшение ϵ_s обусловлено заменой части диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (воды) на диэлектрик с низкой диэлектрической проницаемостью (тетраметилкарбамид).

В исследованной системе время диэлектрической релаксации возрастает с концентрацией $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ при всех исследуемых температурах (рисунок 2). Увеличение τ при 298 К свидетельствует о замедлении вращательной подвижности молекул воды в растворах под действием молекул тетраметилкарбамида. Аналогичные результаты известны в зарубежной литературе. В то же время в этих работах не исследован температурный интервал. По нашим данным наиболее сильные изменения τ наблюдаются при 288 К, при которой исходная структура воды в наименьшей степени нарушена тепловым движением молекул. С повышением температуры эффект ослабляется. Из температурной зависимости τ с использованием соотношений теории абсолютных скоростей реакции Эйринга, были рассчитаны значения свободной энергии (ΔG_s^{++}), энтальпии (ΔH_s^{++}), и энтропии (ΔS_s^{++}) процесса диэлектрической релаксации (рисунок 3). Все эти параметры увеличиваются с ростом концентрации $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ по сравнению с чистой водой. Поскольку изменения энтальпии и энтропии диэлектрической релаксации характеризуют связанность и структурированность сетки Н-связей в растворах, их рост свидетельствует о стабилизации структуры воды в растворах тетраметилкарбамида. Этот эффект противоположен действию карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, который является одним из сильнейших нарушителей воды и молекулы которого имеют только полярные группы. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый “*structure-making effect*” обусловлен действием неполярных CH_3 -групп в молекулах $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ на воду. Таким образом, на основании проведенных СВЧ-диэлектрических исследований, впервые выполненных в температурном интервале, установлена гидрофобная гидратация молекул $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$. В настоящее время гидрофобная гидратация молекул показана разными экспериментальными методами. Из проведенного исследования следует, что при гидрофобной гидратации молекулы $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ наблюдается не только молекулярно-кинетическая стабилизация воды растворов, но также идет увеличение степени связанности и структурированности сетки водородных связей, отражающееся в увеличении энтальпии активации процесса диэлектрической релаксации.

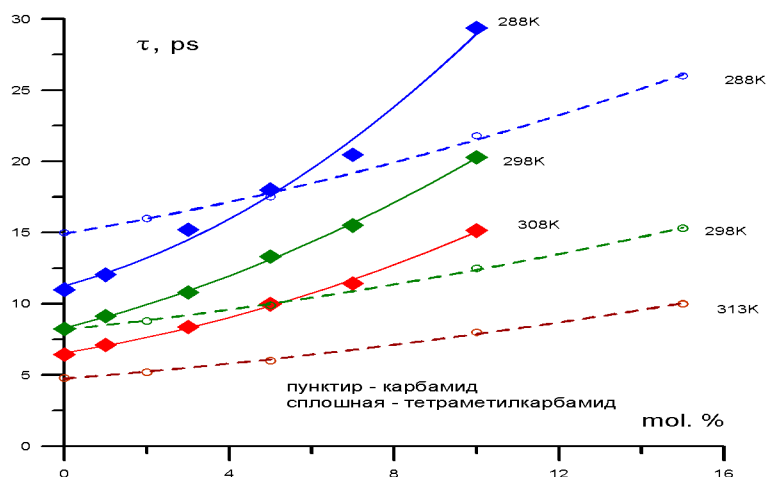


Рисунок 2 – Зависимости времени диэлектрической релаксации водных растворов тетраметилкарбамида и карбамида. Для растворов карбамида представлены литературные данные [17]

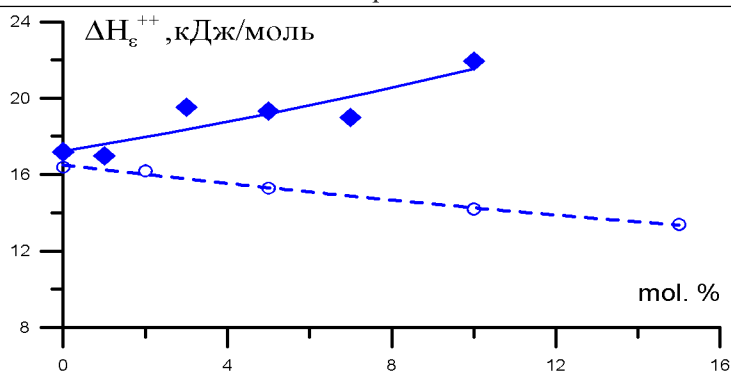


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости энергии активации водных растворов тетраметилкарбамида и карбамида.

Работа выполнена в Лаборатории структуры водных растворов Института Общей и Неорганической Химии им.Н.С. Курнакова РАН.

Выводы

1. Исследована комплексная диэлектрическая проницаемость (ϵ' , ϵ'') водных растворов карбамида в широкой области концентраций при температурах 288, 298 и 308К на частотах 7,5;10;13;16;18,9;22 и 25ГГц.
2. Для всех исследованных концентраций и температур частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов карбамида описываются уравнениями Коула-Коула. Показано, что наблюдается один релаксационный процесс с большими параметрами распределения времен релаксации в высоко концентрированных растворах.
3. Найдены значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , которая уменьшается при переходе от воды к раствору. Найдены параметры процесса диэлектрической релаксации в растворах (τ , ΔH_e^{++} и др.) и установлено, что в растворах тетраметилкарбамида вращательная подвижность молекул воды уменьшается по сравнению с чистой водой.
4. Показаны молекулярно-кинетическая стабилизация молекул в растворе $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}$ и увеличение связанности и структурированности сетки водородных связей в растворе во всем интервале изученных концентраций.

Литература

1. Okhulkov A. V., Demianets Yu. N., Gorbaty Yu. E. X-ray-scattering in liquid water at pressures of up to 7.7 kbar - test of a fluctuation model. // J. Chem. Phys. 1994. V.100. P.1578-1588.
2. Soper A. K. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. // Chem. Phys 2000. V.258. P. 121-137.
3. Денуайе Ж., Жоликер К. Гидратация и термодинамические свойства ионов. В кн. "Современные проблемы электрохимии. М. 1971. с. 66.
4. Frank H.S., Wen W.Y. Ion-solvent interaction. Structure aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. // Discus. Farad. Soc. 1957. V.24. P.133-140.
5. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ. 1960.
6. Haggis G.H., Hasted J.V., Buchanan T.J. The dielectric properties of water in solutions. // J. Chem. Phys. 1952. V.20 P.1453.
7. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М. 1957
8. Крестов Г.А. Термодинамика и строение растворов. // Ж. структ. химии. 1984. Т. 25. № 2. с. 90-96.
9. Лященко А.К., Лилеев А.С., Засецкий А.Ю. Миллиметровые волны в медицине и биологии: Сб. докл. М.: ИРЭ АН СССР.- 1997. с. 226.
10. Лилеев А.С. Диэлектрическая релаксация и молекулярно-кинетическое состояние воды в растворах. Дисс.....докт. хим.наук. – М.: ИОНХ РАН, - 2004. 276 с.

11. Кассандрова О.Н., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. 1970. М.: Наука. с. 86.
12. Lyashchenko A.K. in Relaxation Phenomena in Condensed Matter. Advances in Chem. Phys. Series, ed. I. Prigogine, 1994, vol. 87, p. 246.
13. Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Kharkin V.S., Goncharov V.S., Borina A.F. The dielectric relaxation in aqueous acetamide solutions. Mendeleev Commun. 1997. № 58.
14. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. Диэлектрическая релаксация в водных растворах диметилацетамида в интервале температур 288-308 К: Журн. Физ. Хим. 1998, том 72, № 10, с. 1863-1865.
15. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на СВЧ. М.: Изд. ИФМЛ, 1963. с. 227-230.
16. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С. // Журн. Физ. Химии. 1992. Т. 66. с. 2256.
17. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. Диэлектрическая релаксация в водных растворах диметилформамида и диметилмочевины: Журн. Физ. Хим. 1999, том 73, № 8, с. 1382-1387.
18. Лященко А.К. Структура воды, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах. Биомедицинская радиоэлектроника, 2007, № 8-9, с. 62-76.

Сравнение эффективности иммобилизации ксилотрофного базидиомицета на носителях органического и неорганического происхождения

Рябова-Лехмус А.С., д.т.н. проф. Бирюков В.В.
Университет машиностроения
Monic00@yandex.ru

Аннотация. В статье рассмотрена возможность иммобилизации мицелия *Trametes hirsuta* 56 на органических и неорганических носителях в динамическом и статическом режимах. Изучено влияние используемых носителей на синтез экстрацеллюлярного фермента.

Ключевые слова: *Trametes*, иммобилизованный мицелий, лакказы, губки из нержавеющей стали, растительная люфа, древесные стружки.

Целью работы является создание биофильтра с иммобилизованным мицелием базидиомицета для очистки сточных вод, содержащих различные ксенобиотики, в частности красители.

Многие авторы указывают на преимущество иммобилизованных клеток по сравнению со свободными в отношении их использования при биодegradации широкого ряда загрязняющих веществ: активных красителей Remazol black, Reactive Orange, Congo red [2], Direct Violet 51 (DV), Reactive Black 5 (RB), Ponceau Xylidine (PX) [3], Reactive blue 19 [4], Indigo Carmine [5], антрахинонового В49 и азокрасителя R243 [6]. В работе [7] показана ведущая роль лакказы иммобилизованной в альгинатных шариках *Trametes versicolor* при биодegradации азокрасителей: Direct Black 38, Direct Blue 15 (DB15), Direct Orange 26, Direct Green 6 и Direct Yellow.

Доминирующими признаками при отборе носителей являются экологичность и доступность выбранных субстратов, большая удельная поверхность и наличие макропористой структуры, низкая себестоимость. Все эти факторы позволяют обеспечить благоприятные условия для массопереноса, сохранить целостность клеточной стенки, снизив степень нежелательного взаимодействия культуры с неблагоприятной средой, повысить устойчивость клеток к действию инактивирующих факторов, добиться большей концентрации клеток в единице объема.

В настоящее время в мировой практике используют различные сорбенты: и инертные, и