

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# 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**

**6 (396)**

**ҚАРАША–ЖЕЛТОҚСАН 2012 ж.  
НОЯБРЬ–ДЕКАБРЬ 2012 г.  
NOVEMBER–DECEMBER 2012**

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 академиктері: **С.М. Әдекенов**,  
**У.Қ. Бішімбаев**, **А.М. Ғазалиев**, **Қ.Ж. Піралиев**;  
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Бәешов**,  
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**,  
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. Бәешов**,  
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**,  
кандидат химических наук **А.С. Жұмақанова** (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)  
academicians 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**,  
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: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18

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 66.095. 217: 665.725

А.Ж.КУБАШЕВА, Б. ТУКТИН

## КОНВЕРСИЯ С<sub>4</sub>-ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*Исследованы каталитические и физико-химические свойства хромцеолитсодержащих катализаторов, промотированных бором (1, 2, 3 %), в процессе превращения изобутан-бутановой фракции. Показано, что при низких температурах 450-500°С образуются изоалканы С<sub>5</sub>-С<sub>10</sub> (до 47%), при 550-600°С – ароматические соединения (62 %).*

Большое внимание исследователей уделяется разработке способов более рационального использования легкого углеводородного сырья, что и привело к поиску катализаторов производства ароматических углеводородов из попутных нефтяных газов, широкой легкой фракции углеводородов (ШЛФУ), газоконденсатов и природного газа. В связи с этим исследования по ароматизации низкомолекулярных алканов с целью разработки новых эффективных катализаторов и технологий представляют как теоретический, так и практический интерес. Казахстан обладает большими запасами природных и попутных газов, которые практически не используются в нефтехимическом синтезе.

### Экспериментальная часть

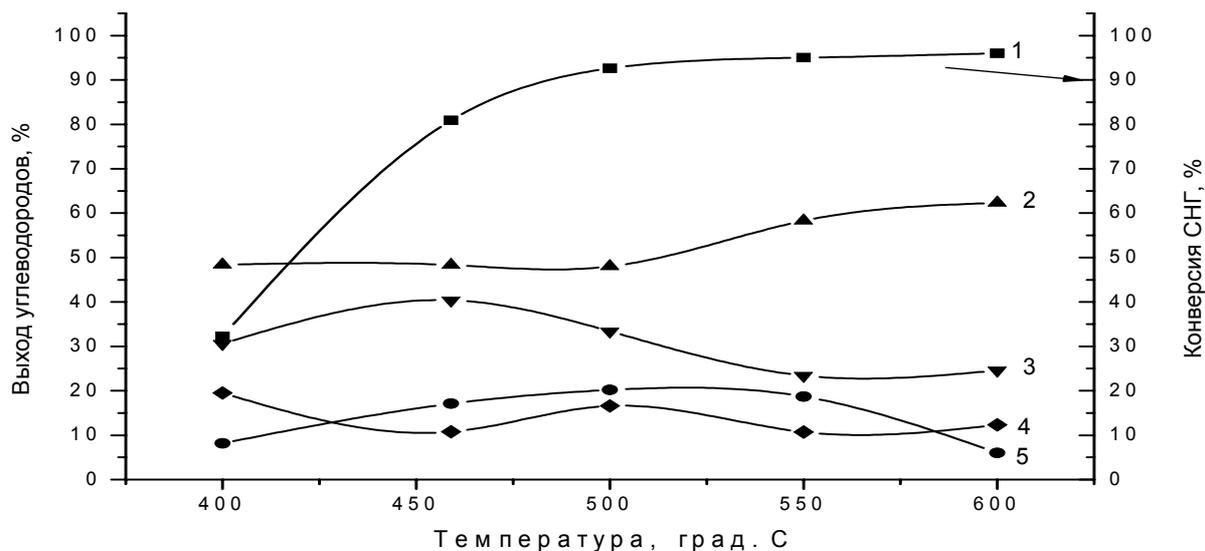
Катализаторы готовили методом смешения высококремнеземного цеолита HZSM-5 (Si/Al=35) и гидроксида алюминия с последующей совместной пропиткой водными растворами нитрата хрома и борной кислоты при перемешивании и выпаривании на водяной бане до образования вязкой однородной массы, которую формовали в гранулы (d=2 мм), сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Хромсодержащие катализаторы промотированы различными концентрациями бора (1-3%). Физико-химические свойства катализаторов изучены методами ЭМ, БЭТ, ИКС адсорбции аммиака.

Катализаторы испытывали в проточной установке при 0,1 МПа при варьировании технологических параметров: объемная скорость подачи С<sub>4</sub> фракции изменялась от 70 до 360 ч<sup>-1</sup>, температура опыта – от 400 до 600°С. Перед опытами катализаторы активировали 3 часа в токе воздуха при 500°С. Загрузка катализатора – 5 см<sup>3</sup>. В качестве сырья использовали сжиженный нефтяной газ с содержанием  $\Sigma$ изобутан+бутан > 80 %.

Для анализа газообразных продуктов использовали колонку (3,5 × 0,003 м), заполненную фторированной окисью алюминия фирмы «Supelco» США (Хром-5). Анализ жидких углеводородов проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с капиллярной колонкой DB-Petro длиной 50 метров. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с применением программы «NetChromWin».

### Результаты и их обсуждение

Из рисунка 1 видно, что при увеличении температуры реакции от 400 до 600°С конверсия С<sub>4</sub>-фракции на 1%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе повышается от 32,3 до 96,0%, общий выход жидкой фазы растет от 8,2 (400°С) до 20,2% (500°С), далее снижаясь до 18,7-6,0%. Жидкий катализат содержит изоалканы, ароматические и нафтеновые углеводороды. Изоалканы представлены триметилпентанами (ТМП), составляющие основу алкилата и имеющие октановое число 92-98, диметилгексановыми углеводородами (ДМГ) и высокомолекулярными изо-С<sub>9+</sub>. Выход ароматических углеводородов практически не зависит от температуры в интервале 400-500°С (48,4-46,1%), далее повышается до 62,3%. Кривая выхода изоалканов проходит через максимум, соответствующий 40,4% (450°С), далее их содержание уменьшается до 23,4%.



1 – конверсия C<sub>4</sub>; 2 – выход АрУ, 3 – выход изо-C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, 4 – выход нафтен, 5 – общий выход жидких углеводородов

Рис. 1. Влияние температуры процесса на выходы углеводородов на 1%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (W=250ч<sup>-1</sup>)

Состав ароматических соединений и изоалканов представлен в таблице 1. С ростом температуры от 400 до 600°C (W=250ч<sup>-1</sup>) выход бензола и C<sub>8+</sub> увеличивается от 5,3 до 39,1% и от 5,7 до 11,7% соответственно, а этилбензола снижается от 24,9 до 4,1%. Максимальный выход ТМП, равный 16,4%, обнаружен при 450°C.

Таблица 1. Переработка C<sub>4</sub> фракции на 1%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Т <sub>оп</sub> , °С	400	450	500	550	600
состав ароматических углеводородов, % мас					
Бензол	5,3	14,0	21,0	36,3	39,1
Толуол	4,9	5,5	1,6	7,0	5,8
Этилбензол	24,9	17,4	12,3	5,3	4,1
Ксилолы	7,6	5,8	4,2	2,0	1,6
C <sub>8+</sub>	5,7	5,6	7,0	7,7	11,7
состав изоалканов, % мас					
ТМП	1,4	16,4	13,4	9,8	5,4
ДМГ	13,8	13,6	12,3	6,3	14,0
Изо-C <sub>9+</sub>	15,4	10,4	7,7	7,3	5,2

С увеличением объемной скорости подачи сырья от 70 до 360 ч<sup>-1</sup> (500°C) происходит снижение конверсии C<sub>4</sub> от 100 до 60,2% и повышение выхода жидкой фазы от 10,0 до 20,6% (140-250 ч<sup>-1</sup>), далее снижаясь до 14,4% (рисунок 2). При уменьшении времени контакта сырья с поверхностью катализатора выход изоалканов увеличивается от 24,7 до 43,6%, а АрУ – уменьшается от 73,3 до 36,4%. С ростом скорости подачи СНГ содержание ТМП понижается от 19,1 до 1,4%, ДМГ и изо-C<sub>9+</sub> увеличивается от 0 до 15,8 и от 5,6 до 26,4% соответственно.

При увеличении объемной скорости подачи C<sub>4</sub> фракции в газообразном катализате в меньшей степени образуются C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алканы, что свидетельствует об снижении направления крекинга по C—C связи, повышается доля этилена и пропилена. Суммарный выход олефинов достигает 30,5-54,0% при 500-550°C и W=360ч<sup>-1</sup>. Повышение концентрации олефинов в конечных продуктах реакции свидетельствует о том, что малые времена контакта препятствуют протеканию димеризации и тримеризации олефинов с образованием более высокомолекулярных жидких углеводородов.

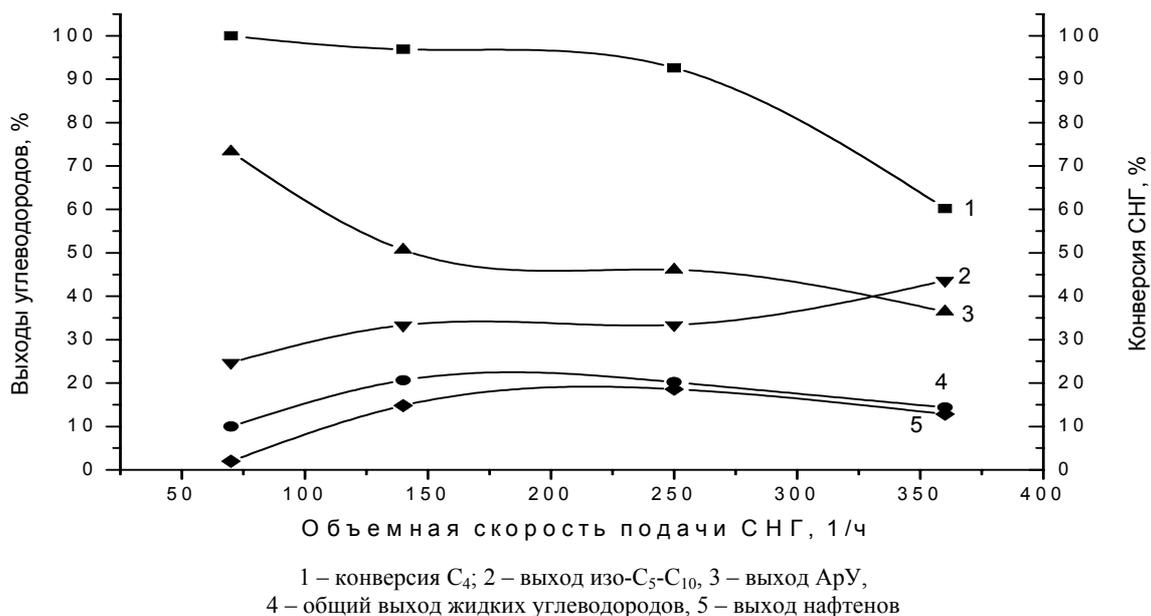


Рис. 2. Влияние объемной скорости подачи СНГ на выходы углеводородов на 1%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=500°C)

При переработке C<sub>4</sub> фракции на 2%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе образование жидких продуктов идет при низких объемных скоростях подачи сырья (таблица 2). При W=140ч<sup>-1</sup> с ростом температуры от 450 до 600°C конверсия бутанов увеличивается от 78,8 до 99,3%. Общий выход жидких продуктов имеет экстремальный характер, максимальный выход (17,1%) достигается при 500-550°C. С ростом температуры направление образования АрУ увеличивается от 41,2 до 57%, а выход изоалканов снижается от 44,5 до 26,6%. Максимальный выход изоалканов (44,5%) получен при 450°C и характеризуется наличием более высоко-молекулярных углеводородов, таких как ДМГ (16,2%) и изо-C<sub>9+</sub> (23,6%). Максимальный выход ТМГ, равный 19,4%, зарегистрирован при 500°C.

Таблица 2. Переработка C<sub>4</sub> – фракции на 2%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T <sub>оп</sub> , °C	500	550	450	500	550	600	450	500	550
W <sub>C<sub>4</sub></sub> , ч <sup>-1</sup>	70	70	140	140	140	140	250	250	250
K <sub>C<sub>4</sub></sub> , %мас	74,5	96,6	78,8	95,0	95,9	99,3	45,5	71,0	94,1
Выход жид. угл., %мас	23,9	17,0	9,2	17,1	17,0	11,1	8,4	12,8	12,1
Состав жидкого катализата, % мас									
Аромат.угл	29,2	47,6	41,2	53,4	49,4	57,0	45,2	39,3	43,4
Изоалканы	42,0	35,6	44,5	33,3	26,6	29,1	33,7	46,3	30,2
Нафтены	25,0	9,1	3,7	13,0	12,5	12,1	19,3	10,8	15,3
Олефины	3,7	7,4	10,6	0,3	10,5	1,8	1,3	3,4	10,4
Алканы	0,1	0,3	-	-	1,0	-	0,5	0,2	0,7
Состав ароматических углеводородов, % мас									
Бензол	13,5	28,3	2,6	23,3	18,9	18,8	11,6	17,7	27,5
Толуол	2,7	6,0	2,6	7,7	6,1	4,6	7,7	8,0	1,8
Этилбензол	2,1	1,4	26,2	11,6	10,6	6,4	18,9	2,0	9,1
Ксилолы	5,6	2,9	0,3	4,4	-	2,6	6,0	4,7	0,7
C <sub>8+</sub>	5,3	9,0	9,5	6,4	13,8	24,6	1,0	6,9	4,2
Состав изоалканов, % мас									
ТМГ	13,3	12,0	4,7	19,4	6,3	10,5	12,6	9,3	7,8
ДМГ	26,7	11,0	16,2	9,3	11,1	10,5	14,7	19,6	15,8
Изо-C <sub>9+</sub>	2,0	12,6	23,6	4,6	9,2	8,1	6,4	17,4	6,6

При объемной скорости подачи сырья 250 ч<sup>-1</sup> с ростом температуры от 450 до 550°C конверсия бутанов повышается от 45,5 до 94,1%. Выход жидких продуктов уменьшается и максимуме

составляет 12,8% (500°C). Выход изоалканов изменяется экстремально, максимум приходится на 500°C (46,3%). Максимальный выход C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-олефинов при 550°C и W=70, 140 ч<sup>-1</sup> равен 43-49%.

Из таблицы 3 видно, что конверсия бутанов и выход жидких углеводородов на 3%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе ниже, чем на 2%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальный выход жидкого катализата равен 19,0% (550°C, 70 ч<sup>-1</sup>). При этом в катализате присутствуют 50,3% ароматических углеводородов, 16,4% нафтенов и 33,3% изоалканов. С ростом температуры от 500 до 600°C выход АрУ возрастает от 39,2 до 60,7%, а изоалканов снижается от 40,7 до 25,1%.

Таблица 3. Переработка C<sub>4</sub>- фракции на 3 %B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T <sub>опт</sub> , °C	500	550	600	450	500	550	600	500
W <sub>C<sub>4</sub></sub> , ч <sup>-1</sup>	70	70	70	140	140	140	140	250
K <sub>C<sub>4</sub></sub> , %мас	83,6	96,6	100	65,6	77,2	93,8	98,3	64,7
Выход жид. угл., %мас	17,6	19,0	12,5	9,7	11,1	11,0	9,4	4,5
Состав жидкого катализата, % мас								
Аромат.угл	39,2	50,3	60,7	40,4	50,0	54,7	56,6	44,3
Изоалканы	40,7	33,3	25,1	47,9	35,2	30,0	23,0	34,0
Нафтены	13,5	16,4	8,6	10,8	13,9	15,3	20,2	20,7
Олефины	6,5	-	5,0	0,7	0,9	-	0,2	0,8
Алканы	0,1	-	0,6	0,2	-	-	-	0,2
Состав ароматических углеводородов, % мас								
Бензол	21,6	21,1	27,9	9,5	14,6	24,6	25,4	10,2
Толуол	3,9	16,2	14,3	4,4	6,3	10,0	6,1	6,0
Этилбензол	1,3	1,6	1,5	19,2	14,7	1,6	2,0	15,0
Ксилолы	3,8	1,2	2,6	-	4,8	2,8	4,1	2,0
C <sub>8+</sub>	8,6	10,2	14,4	7,3	9,6	15,7	19,0	11,1
Состав изоалканов, % мас								
ТМП	8,9	2,0	4,5	28,0	6,4	14,7	1,5	20,5
ДМГ	15,6	10,2	8,3	0,1	7,7	9,7	7,4	3,6
Изо-C <sub>9+</sub>	16,2	21,1	12,3	19,9	21,1	5,6	14,1	9,9

При W<sub>C<sub>4</sub></sub>=140 ч<sup>-1</sup> подобная зависимость конверсии и выхода жидких углеводородов от температуры сохраняется. Максимальный выход жидких продуктов равен 11,1% при 500°C. Изоалканы образуются при более низких температурах, при 450 °C их выход составляет 47,9%. В составе изоалканов в преобладающем количестве находятся ТМП (28,0%). Помимо жидких углеводородов, образуются олефины C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>, их максимальный суммарный выход достигает 54,7-52,0 % при 550-600°C и W=140 ч<sup>-1</sup>.

Удельная поверхность 1%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора составляет 271,5 м<sup>2</sup>/г. С увеличением содержания бора до 2-3 % поверхность снижается до 247,2 и 250 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Проведено ЭПР-спектрометрическое исследование синтезированных катализаторов (таблица 4). Запись спектров одинаковых навесок образцов (50 мг) проводилась при одних и тех же параметрах настройки спектрометра. Все ЭПР-спектры имеют очень большую ширину (ΔH ≈ 770 гаусс) и g-фактор ≈ 1,97. В спектрах катализаторов № 1, № 2, № 3 на фоне широкого сигнала наблюдается более узкий (ΔH ≈ 60 гаусс) сигнал с g-фактором, равным также 1,97. Узкий сигнал обусловлен ионами Cr<sup>5+</sup> в матрице цеолита HZSM. Интенсивность узкого ЭПР-сигнала составляет 93 – 108 у.е. Широкий ЭПР сигнал относится к ионам Cr<sup>3+</sup>, обладающим высокоспиновым парамагнетизмом с набором узких линий поглощения, лежащих в разных полях. Интенсивность широкого ЭПР-сигнала в образцах № 1, № 2 одинаковы.

Таблица 4. Относительные интенсивности ЭПР – сигналов

№	Катализатор	Интенсивность широкого ЭПР-сигнала, у.е.	Интенс. узкого ЭПР-сигнала, у.е.
1	1%B-7%Cr/(HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	138	93
2	2%B-7%Cr/(HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	137	108
3	3%B-7%Cr/(HZSM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	112	98

Природа активных центров на поверхности цеолитсодержащих катализаторов изучалась ИК-спектроскопией адсорбции тестовой молекулы аммиака. Исследование катализаторов проводили на спектрометре «Specord IR-75» в интервале частот 400-4000 см<sup>-1</sup>.

При адсорбции аммиака при 250°C в ИК-спектре 1%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора наблюдаются в области низких частот полосы поглощения (п.п.) при 1420, 1500, 1630, 1700 см<sup>-1</sup> и в области высоких частот 3240, 3370 и 3480 см<sup>-1</sup>. После вакуумирования полная десорбция аммиака не происходит, с малым смещением присутствуют п.п. при 1300, 1500 и 1600 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектре 2%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора проявляются п.п. с максимумами при 1500, 1600, 1700, 3220, 3320 и 3400 см<sup>-1</sup>. После вакуумирования образца сохраняются п.п. при 1450, 3330 и 3550 см<sup>-1</sup>.

В спектре аммиака, адсорбированного на катализаторе 3%B-7%Cr/HZSM-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 250°C, фиксируются полосы поглощения с максимумами при 1300, 1500, 1620, 1700 и широкий набор п.п. в области высоких частот – 2870, 2950, 3220, 3360 и 3450 см<sup>-1</sup>. После вакуумирования наблюдаются п.п. при 1400, 1600, 2870, 2930, 3500 см<sup>-1</sup>.

Наблюдаемые п.п. при 1500, 1700 (1720), 3240 (3220), 3480 (3400-3460) см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к брэнстедовским кислотным центрам (БКЦ). П.п. при 1700 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании ионов аммония (симметричное деформационное колебание). К ионам аммония относятся п.п. при 1500 см<sup>-1</sup>, характеризующие ассимметричные колебания NH<sub>4</sub>-группы. П.п. при 1300, 1600 (1630) и 3370 (3320-3360) см<sup>-1</sup> принадлежат колебаниям координационно-связанного аммиака (ЛКЦ). Появление п.п. в области 1200-1500 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний связей В–О. Полоса поглощения при 1300 см<sup>-1</sup> проявляется при более высокой концентрации бора (3%). Введение борной кислоты приводит к возрастанию льюисовской кислотности.

Разработанный катализатор обладает полифункциональными свойствами. На хромсодержащих центрах (Cr<sup>III</sup>) при контакте алканов C<sub>4</sub> протекает дегидрирование с образованием олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, которые в дальнейшем на близлежащих ЛК-центрах взаимодействуют друг с другом, образуя димеры и тримеры, т.е. углеводороды с высокой молекулярной массой. При достаточном времени контакта последние изомеризуются и циклизуются, особенно на В–ОН – центрах. О протекании этих реакций свидетельствует присутствие в продуктах изоалканов, нафтенов и АрУ. Введение бора снижает концентрацию и силу БК-центров, которые, в основном, участвуют в крекинге C<sub>4</sub> алканов по С–С связи с образованием метана, этана и пропана. Пропан в дальнейшем превращается в пропилен и этилен на Cr-центрах. В тех случаях, когда у Cr-центров отсутствуют близлежащие кислотные центры, олефины десорбируются и входят в состав газообразных продуктов реакции. Такой же эффект достигается при малых временах контакта.

Таким образом, на хромсодержащих промотированных катализаторах образуются в большей степени изоалканы при низких температурах 450-500°C (47,9-46,3%) и ароматические соединения при 550-600°C (58,3-62,3%). Помимо целевых жидких углеводородов, образуются олефины C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>, их суммарный выход при 550-600°C достигает 54,7 %.

*Құбашева А.Ж., Туктын В.*

#### С<sub>4</sub>- ФРАКЦИЯСЫНЫҢ АЛЮМОХРОМДЫ ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА КОНВЕРСИЯЛАНУЫ

Бор промоторланған (1,2,3%) хромцеолитқұрамды катализаторлардың каталитикалық және физика-химиялық қасиеттері изобутан-бутанды фракциясын өзгеріске ұшырату үрдісінде зерттелді. Температура 450–600°C-та C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> изоалкандардың түзілуі 47%-ға дейін жетті, ал 550–600°C-та хош иісті қосылыстар 62%-ға тең болды.

*Kubasheva A.Zh., Tuktyin B.*

#### CONVERSION OF C<sub>4</sub> – FRACTION OVER ZEOLITE-CONTAINING CHROMIA-ALUMINA CATALYSTS

The catalytic and physicochemical properties of chromium-zeolite-containing catalysts promoted by boron (1,2,3%) in the course of transformation of isobutane-butane are investigated. It has shown that at low temperatures 450-500°C the isoalkanes C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (to 47 %) are formed, at 550-600°C – aromatic compounds (62 %).

УДК 66.095.217: 665.725

Б. ТҮКТИН, Р. ТОҚТАСЫН

## **C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНДАРДЫ ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ӨНДЕУ**

Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қ.

*Цеолитқұрамды катализаторларда ПФК-2, ПФК-12, ПК-2, ПК-13 450-600°C температура аралығында ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ ), сұйытылған мұнай газдарының өзгеріске ұшырауы зерттелді. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өңдеу реакцияларында лантан және мырышпен түрлендірілген цеолитқұрамды ПФК-2 катализаторы жоғары белсенділік көрсетті, конверсия дәрежесі 97,2% болғанда, хош иісті көмірсутектер шығымдылығы 51,0%-ға тең болды.*

Табиғи, ілеспе және мұнайзауыттар газдарының құрамына C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандар кіреді. Осы уақытқа дейін көмірсутек газдары көбінесе технологиялық және тұрмыстық отын ретінде қолданылады және көп мөлшерде факельдерде жағылады да қоршаған ортаны ластайды. Осы алкандарды катализаторлар қатысында өндеп, хош иісті көмірсутектерін алуға болады. Хош иісті көмірсутектер көптеген мұнайхимиялық үрдістерге шикізат болып табылады. Олардан пластмассалар, синтетикалық талшықтар, каучуктер, бояулар, беттік белсенді заттар және фармацевтикалық препараттар алынады. Төменмолекулалы алкандарды хош иісті көмірсутектерге өндеу цеолит құрамды катализаторларда жүргізіледі. Төменмолекулалы алкандарды пентасил құрылымды цеолиттердің және олардың түрлендірілген түрлерін пайдаланып хош иістендіру реакциялары зерттелуде. Қазіргі кезде пентасил түріндегі жоғары кремнеземді цеолиттерге төменмолекулалы алкандарды хош иістендіру катализаторлары ретінде қызығушылық артуда [1-10].

Жеңіл C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды әртүрлі цеолитқұрамды катализаторларда өндегенде хош иісті көмірсутектер, олефиндер және жоғары молекулалы алкандар түзіледі. Үрдістің жүру бағыты мен өнімдердің шығымы катализатордың табиғаты мен дайындау әдісіне байланысты [1-4].

### **Тәжірибе бөлімі**

Түрлендірілген цеолитқұрамды ПФК-2, ПФК-12, ПК-2, ПК-13 катализаторлары синтезделді. Түрлендірілген катализаторлар жоғарыкремнеземді цеолит HZSM-5 пен алюминий гидрототығы қоспасына түрлендіруші қоспа тұздарын Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O сіңіріп, су моншасында кептірілді. Катализатор түйіршіктері 150°C-та 5 сағат ауада кептіріліп және 550°C 5 сағат күйдірілді. Дайындалған катализаторлардың каталитикалық қасиеттері негізінен C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандардан тұратын сұйытылған мұнай газдарын (СМГ) ағынды кварцты қондырғыда 450-650 °C температурада, көлемдік жылдамдық 372 сағ<sup>-1</sup>, атмосфералық қысымда өндеу реакцияларында зерттелді. Тәжірибелер аралығында катализаторлар 2 сағат бойы 500 °C-та реакторға ауа ағынын жіберу арқылы регенерацияланды. Реакциялар өнімдері құрамы хроматографиялық әдіспен анықталды. Бастапқы шикізат және реакция өнімдеріне талдау «Sapelco» (АҚШ) фирмасының фторланған тотық алюминий толтырылған колонка орнатылған «Хром-5» хроматографында, ал сутекке талдау колонкасы СаХ-пен толтырылған «Газохром 3101» хроматографында жүргізілді.

### **Нәтижелер және оларды талдау**

C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды цеолитқұрамды ПФК-12 (HZSM-80% (M=35) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%)) катализаторында өндегенде сұйық фазада хош иісті көмірсутектер бензол, толуол және ксилолдар анықталды. Газ фазада C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> n-алкандар, олефиндер және сутек табылды. Реакция температурасы 450°C-дан 650°C-қа жоғарылағанда C<sub>4</sub>- фракциясының конверсиясы 14,6-дан 98,5%-ға дейін өседі. Температура 550-ден 650°C-қа жоғарылағанда хош иісті көмірсутек шығымы 8,5-тен 15,3%-ға дейін өсті (1,2-кестелер).

**1-кесте.** ПФК-12 катализаторында  $C_2$ - $C_4$  алкандарды өңдегенде бөлінген газ фаза құрамына температураның әсері ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ )

Катализат құрамы %	450°C	Бастапқы СМГ	500°C	Бастапқы СМГ	550°C	Бастапқы СМГ	600°C	Бастапқы СМГ	650°C
Сутек	-		4,0		5,0		7,5		5,0
Метан	0,9				9,4		19,4		28,8
Этан	2,9	0,7	2,2	1,0	10,7	2,5	26,1	0,7	38,1
Этилен	0,6	-	0,1	-	3,1	-	2,4	-	6,8
Пропан	48,2	44,4	50,5	40,1	56,6	43,9	46,1	42,2	4,2
Пропилен	0,9	0,2	0,2	0,3	4,4	0,2	3,6	0,2	3,4
Изобутан	17,4	20,1	21,3	20,9	2,5	20,2	0,4	19,3	0,3
н-бутан	27,5	32,5	25,3	34,3	9,4	30,5	1,2	34,4	0,5
Бутилен	0,6	1,3	0,2	2,0	1,6	1,5	0,6	1,7	0,8
Изопентан	0,2	0,7	0,4	1,3	0,2	0,9	-	1,0	-
н-пентан	0,6	-	-	-	0,2	-	-	-	16,9
Пентен	-	-	-	-	1,9	-	-	-	-
Конверсия $C_4$ , %	14,6		11,4		78,4		96,8		98,5

**2-кесте.** ПФК-12 катализаторында  $C_2$ - $C_4$  алкандарды өңдегенде бөлінген сұйық өнімдер құрамына температураның әсері ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ )

Катализат құрамы, %	550°C	600°C	650°C
Бензол	27,5	39,0	43,8
Толуол	50,7	61,0	49,3
р-ксилол	17,4	-	5,5
о-ксилол	4,4	-	1,4
Сұйық фаза шығымы, %	8,5	11,9	15,3

**3-кесте.** ПК-13 катализаторында  $C_2$ - $C_4$  алкандарды өңдегенде бөлінген газ фаза құрамына температураның әсері ( $V=372\text{сағ}^{-1}$ )

Катализат құрамы, %	Бастапқы СМГ	450°C	500°C	Бастапқы СМГ	550°C	Бастапқы СМГ	600°C	650°C
Сутек	-	3,0	3,8	-	4,0	-	4,5	4,8
Метан	0,02	1,6	5,5	0,03	8,5	0,03	10,7	
Этан	0,3	2,1	6,9	0,1	8,9	0,1	12,3	-
Этилен	-	1,3	1,9	0,02	10,2	0,02	17,7	39,1
Пропан	27,8	32,6	26,9	35,5	20,9	35,5	15,1	33,0
Пропилен	0,8	1,1	8,9	0,4	12,2	0,4	20,2	-
Изобутан	30,8	35,5	29,4	60,7	22,2	60,7	16,1	26,1
н-бутан	40,1	22,6	16,7	3,2	13,2	3,2	2,8	-
Бутилен	0,1	1,4	2,0	-	2,7	-	3,1	-
Изопентан	-	1,1	0,8	-	0,2	-	0,06	-
н-пентан	-	0,5	0,3	-	0,08	-	0,03	-
Пентен	-	0,3	0,3	-	0,4	-	0,3	-
Изогексан	-	0,1	0,08	-	0,02	-	0,3	-
Гексан	-	0,08	0,3	-	0,5	-	1,3	1,7
Конверсия $C_4$ , %		18,1	34,9		44,6		70,4	67,5

Цеолиттің силикат модулі 35-тен 80-ге жоғарылағанда катализатордың белсенділігі төмендейді. ПК-13 (HZSM-80%(M=80)-20%  $Al_2O_3$ ) катализаторында температура 450-ден 650°C-қа өскенде  $C_4$  алкандар конверсиясы 18,1-ден 67,5%-ға дейін жоғарылағаны байқалады, 650°C-та хош

иісті көмірсутектер шығымы – 10,9%. Цеолиттың силикат модулі өскенде хош иісті көмірсутектер құрамындағы бензолдың үлесі температура 600°C-қа дейін жоғарылағанда кемиді де, 650°C-та өседі (3,4-кестелер).

Құрамындағы цеолиттің силикат модулі жоғары цеолитқұрамды катализатор ПК-13-тің газ өнімдерінде пропилен мөлшері температура жоғарылағанда айтарлықтай өсіп, 600°C-та 20,2%-ке жетті. Цеолиттің силикат модулі 35-ке тең ПФК-12 катализаторында пропиленнің ең жоғары шығымы 550°C-та небәрі 4,4% ғана болды. ПФК-12 катализаторында температура жоғарылағанда (600°C) метан мен этанның мөлшері 28,8 және 38,1%-ке тең, ал осы жағдайда ПК-13 катализаторында C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндегенде метан мен этанның мөлшері 10,7 және 12,3% сәйкесінше болды. Демек жоғары модульді цеолиті бар ПК-13 катализаторында крекинг реакциялары анағұрлым кемиді.

**4-кесте.** ПК-13 катализаторында C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндегенде бөлінген сұйық өнімдер құрамына температураның әсері (V=372сағ<sup>-1</sup>)

Катализат құрамы, %	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C
Пентан	-	-	-	-	1,7
Бензол	2,8	10,5	16,7	25,0	61,2
Толуол	33,3	42,1	50,0	52,3	31,4
p-ксилол	52,8	36,9	27,8	18,2	4,9
o-ксилол	11,1	10,5	5,5	4,5	0,8
Сұйық фаза шығымы, %	2.3	3.4	5.6	9.5	10.9

Цеолитті катализаторларды түрлендіргенде C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндеу үрдісінде катализаторлардың белсенділіктері артады (5,6-кестелер). Мырыш және лантанмен түрлендірілген цеолит құрамды ПК-2 катализаторында конверсия дәрежелері 97,7 және 98,5% (550-600°C) болғанда хош иісті көмірсутектер шығымдылығы сәйкесінше 17,9 бен 14,6%-ке тең болды.

**5-кесте.** C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды түрлендірілген цеолитқұрамды ПК-2 катализаторында өндеу (V=372сағ<sup>-1</sup>)

Катализат құрамы, %	450°C	500°C	550°C	600°C
Газ фаза				
Метан	1,6	0,1	16,7	38,6
Этан	11,7	10,4	32,6	51,1
Этилен	0,5	0,07	0,5	-
Пропан	65,9	46,1	44,9	2,3
Пропилен	0,5	0,3	1,4	2,3
Изобутан	6,9	16,7	0,4	-
n-бутан	11,7	25,3	0,7	0,7
Бутилен	0,3	0,1	-	0,2
Изопентан	0,5	0,4	0,1	0,6
n-пентан	0,3	0,7	2,2	4,5
Конверсия C <sub>4</sub> , %	61.4	-	97.7	98.5
Сұйық фаза				
Бензол	2,7	23,1	30,6	47,9
Толуол	45,9	40,7	50,6	45,2
p-ксилол	41,9	27,8	14,1	-
o-ксилол	9,5	8,4	4,7	6,9
Сұйық фаза шығымы, %	1,1	11,1	17,95	14,6

Температура жоғарылағанда бензол мөлшері 2,7% (450°C) болып, 47,9%-ға (600°C) дейін өскені байқалды. Толуол мен орто-ксилолдың сұйық өнімдегі мөлшері 450-600°C температура

аралығында 45,9-50,6% және 9,5-8,4% сәйкесінше болды. Пара-ксилол мөлшері температура 450°C-тан 550°C-қа жоғарылағанда 41,9-дан 14,1%-ке дейін төмендеді. Температура жоғарылағанда метан мен этанның мөлшері айтарлықтай өскені байқалды. 450°C-та метан мен этанның шығымы 1,6 және 11,7% болып, 600°C-та олардың шығымы сәйкесінше 38,6 және 51,1%-ға жетті. Зерттеулер нәтижесінде ең жоғары хош иісті белсенділігі ПФК-2 катализаторы көрсететіні анықталды (6-кесте).

**6-кесте.** C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды түрлендірілген цеолитқұрамды ПФК-2 катализаторында өңдеу (V=372сағ<sup>-1</sup>)

Катализат құрамы, %	450°C	500°C	550°C	600°C
Газ фаза				
Сутек	4,5	5,0	5,0	5,0
Метан	6,7	12,2	18,6	38,6
Этан	3,0	16,6	31,1	46,5
Этилен	0,3	0,4	1,1	2,4
Пропан	24,3	37,7	42,1	6,3
Пропилен	0,8	1,5	2,2	3,2
Изобутан	24,3	24,4	2,2	1,6
н-бутан	38,0	5,9	1,6	0,6
Бутилен	0,6	0,47	1,1	0,78
Изопентан	1,6	0,7	-	-
н-пентан	0,45	0,2	-	-
Конверсия C <sub>4</sub> , %	35,9	57,6	93,9	97,2
Сұйық фаза				
Бензол	13,5	21,2	32,7	6,4
Толуол	86,5	78,8	50,5	39,7
р-ксилол	-	-	15,9	53,9
о-ксилол	-	-	0,9	-
Сұйық фаза шығымы, %	15,9	18,8	43,9	51,0

Осы катализаторда температура 450-ден 600°C-қа өскенде C<sub>4</sub> алкандардың конверсия дәрежесі 35,9-дан 97,2%-ға жоғарылады. Реакция өнімдерінде хош иісті көмірсутектер, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алкандар және сутек анықталды. Температура жоғарылағанда олардың мөлшері артты. Температура 450-ден 600°C-қа өскенде хош иісті көмірсутек шығымы 15,9-дан 51,0%-ке дейін артты. 450-500°C аралығында бензол шығымы 13,5-тен 32,7%-ға дейін өсіп, 600°C-та 6,4%-ға дейін кеміді. Толуол мөлшерінің 86,5-тен 39,7%-ға дейін кемуі температура 600°C-қа жоғарылағанда байқалды. Пара-ксилол 550°C (15,9%) пен 600°C-та 39,7% түзілді, ал ортоксиллол аз мөлшерде (0,9%) 550°C-та ғана пайда болды.

Цеолитқұрамды ПФК типтес катализаторлардың бетінде қышқылдық және металл орталықтары қатар орналасатыны анықталды [11]. Осы екі түрлі белсенді орталықтардың (металдық және қышқылдық) болуы катализаторлардың полифункционалдық қасиетін қамтамасыз етеді. Түрлендірілген цеолит құрамды ПФК-2, ПК-2, ПК-13, ПФК-12 катализаторларда C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкандарды өндегенде түзілген қосылыстар құрамы осы катализаторлардың полифункционалдық қасиеттері бар екенін, олардың бір уақытта крекинг, дегидрлеу, дегидроциклдеу және алкилдеу реакцияларын жүргізе алатынын көрсетті.

#### ӘДЕБИЕТ

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Создание и исследование цеолитных каталитических систем для превращения низкомолекулярных углеводородов в ценные химические продукты // Известия РАН. Сер. хим. – 1998. – № 6. – С. 1071-1080.
2. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38. № 6. – С.404-438.
3. Ахметов А.Ф. Каратун О.Н. Модифицирование пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 33-36.
4. Дергачев А.А. Лапидус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. № 4. – С. 15-21.

5. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Ароматизация низкомолекулярных парафинов на цеолитах семейства пентасила // Успехи химии. – 1990. – Т. 59. № 9. – С. 1522-1554.
6. Миначев Х.М., Брагин О.В., Бондаренко Т.Н., Васина Т.В., Дергачев А.А., Ключанский А.А., Коновальчиков Л.Д., Макаров П.А., Нefeldов Б.К., Ростанин Н.Н. Модифицированные пентасилы – эффективные катализаторы ароматизации низкомолекулярных углеводородов // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. № 4. – С. 480-485.
7. Каратун О.Н. Влияние различных модификаторов на превращения фракции низкомолекулярных углеводородов // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. № 2. – С. 69-73.
8. Ахметов А.Ф., Каратун О.Н. Модифицированные пентасилсодержащие катализаторы для ароматизации углеводородных газов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 5. – С. 33-36.
9. Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И., Патрушев Ю.В. Пористая структура, кислотные и каталитические свойства в конверсии низших алканов высококремнеземных цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и ZSM-11 // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, № 2. – С. 264-268.
10. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Каталитические и физико-химические свойства кристаллических пентасилов в превращениях низкомолекулярных олефинов и парафинов // Известия РАН. Серия химическая. – 1993. – № 6 – С. 1018-1028.
11. Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Омарова А., Закумбаева Г.Д. Безводородное облагораживание низкосортных бензиновых фракций на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. – №9 – С.7-9.

#### REFERENCES

1. Minaqev H.M., Dergaqev A.A. *Izvestia RAN. Ser. him.* – 1998, – № 6, 1071-1080. (in Russ.)
2. Iskakov Y.I. *Neftehimia.* – 1998, – T. 38, № 6, 404-438. (in Russ.)
3. Ahmetov A.F., Karatun O.N. *Himia i tehnologia topliv i masel.* – 2001, – № 5, 33-36. (in Russ.)
4. Dergaqev A.A., Lapidus A.L. *Rossiiskii himicheskii jurnal.* – 2008, – T. LII, № 4, 15-21. (in Russ.)
5. Minaqev H.M., Dergaqev A.A. *Uspehi himii.* – 1990, – T. 59, № 9, 1522-1554. (in Russ.)
6. Minaqev H.M., Bragin O.V., Bondarenko T.N., Vasina T.V., Dergaqev A.A., Kluqianskii A.A., Konovalqikov L.D., Makarov P.A., Nefedov B.K., Rostanin H.H. *Neftehimia.* – 1989, -T. 29, № 4, 480-485. (in Russ.)
7. Karatun O.N. *Himia I himicheskaiia.* – 199., – T. 42, № , 69-73. (in Russ.)
8. Ahmetov A.F., Kartun O.N. *Himia i tehnologia topliv i masel.* – 2001, – № 5, 33-36. (in Russ.)
9. Koval L.M., Gaivoronskaia U.I., Patrushev U.V. *Jurnal prikladnoi himii.* – 1996, – T. 69, № 2, 264-268. (in Russ.)
10. Minatchev H.M., Dergachev A.A. *Izvestia RAN. Seria himicheskaiia.* – 1993, – № 6, 1018-1028. (in Russ.)
11. Tuktin B., Shapovalova L.B., Omarova A., Zakumbaeva G.D. *Neftepererabotka i Neftehimia.* 2009, – №9, 7-9. (in Russ.)

Туктин Б., Токтасын Р.

#### ПЕРЕРАБОТКА C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследовано превращение сжиженного нефтяного газа на цеолитсодержащих катализаторах ПФК-2, ПФК-12, ПК-2, ПК-13 в интервале температур 450-600°C, V=372ч<sup>-1</sup>. Показано, что наиболее активным в реакции переработки C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов является модифицированный добавками лантана и цинка цеолитсодержащий катализатор ПФК-2, на котором выход ароматических углеводородов составляет 51,0 % при степени конверсии 97,2%.

Tuktin B., Toktasyn R.

#### C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ALKANES PROCESSING OVER ZEOLITCONTAINING CATALYSTS

The conversion of liquefied petroleum gas over zeolitecontaining PFC-2, PFC-12, PC-2, PC-13 catalysts on temperature 450-600°C and V=372 h<sup>-1</sup> was investigated. It has shown that the most active catalyst of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes processing is zeolitecontaining catalyst PFC-2 modified by additives of La and Zn. The yield of aromatic hydrocarbons are 51,0% at conversion degree 97.2%.

С.Б. АЙДАРОВА<sup>1</sup>, А.А. ШАРИПОВА<sup>1</sup>,  
R. MILLER<sup>2</sup>, С. КУМАРГАЛИЕВА<sup>3</sup>, Н. БЕКТУРГАНОВА<sup>1</sup>

## МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СМЕСИ ПОЛИАЛЛИЛАМИНОГИДРОХЛОРИДА– ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ГЕКСАН

<sup>1</sup>Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”  
Казахского национального технического университета имени К.И.Сатпаева, Алматы;

<sup>2</sup>Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam/Golm, Germany;

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

*В данной работе исследовано межфазное натяжение смеси ПААХ- ДДСNa на границе раздела фаз вода/гексан с использованием метода тензиометрии (Drop profile tensiometry). Изотерма межфазного натяжения смеси ПААХ- ДДСNa смещена в сторону малых концентраций ДДСNa, при этом ее условно можно поделить на несколько участков, первый участок соответствует критической концентрации агрегации, второй участок начинается недалеко от точки осаждения, продолжаясь на участке осаждения и осветления раствора, сливается с изотермой чистого ПАВ и третий – максимум на изотерме межфазного натяжения при эквимольном соотношении полиэлектролита с ПАВ. Определены скорость понижения межфазного натяжения, кинетические параметры формирования адсорбционного слоя и межфазная активность смеси ПААХ – ДДСNa.*

В современных технологиях смеси полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются вследствие способности регулировать свойства дисперсных систем за счет их особого поведения на различных границах раздела фаз. Смеси ПАВ с полимерами обладают комплексом практически важных свойств, эффективно понижают поверхностное натяжение раствора, способны образовывать на межфазной границе прочные адсорбционные слои, благодаря чему могут быть использованы в качестве стабилизаторов эмульсий, пен и суспензий. Введение низкомолекулярных ПАВ в водные растворы полимеров является эффективным способом регулирования гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) макромолекул за счет образования полиэлектролитных комплексов и ассоциатов, обладающих высокой поверхностной активностью на различных границах раздела фаз.

Несмотря на то, что исследование поверхностного натяжения противоположно заряженных полиэлектролитов и ПАВ на границе раздела фаз водный раствор/воздух является объектом многочисленных исследований [1-9], их свойства на границе раздела фаз вода/масло изучены недостаточно полно [10-11]. Это связано как со сложностью проведения прямых инструментальных измерений на легкоподвижных границах раздела фаз, так и с метастабильностью изучаемых объектов, не говоря о сопутствующих процессах, влияющих на термодинамическую и структурно-механическую факторы устойчивости эмульсий.

В свете вышеизложенного, представлял интерес исследование межфазного натяжения водных растворов катионного полиэлектролита полиаллиламиногидрохлорида с анионным ПАВ додецилсульфатом натрия на границе с гексаном.

Полиаллиламиногидрохлорид является слабо активным, используется с другими полимерами, такими как полистиролсульфанат или эпихлоргидрин для получения мультислойных пленок [12-13], и не был хорошо изучен с точки зрения образования комплекса полиэлектролит-ПАВ.

### Объекты и методы исследования

В качестве мицеллообразующего ПАВ использован анионноактивный ПАВ додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , фирмы “Aldrich” (Германия) марки «х.ч». На экспериментальных изотермах межфазного натяжения не обнаружен минимум, свидетельствующий об отсутствии поверхностно-активных примесей.

В качестве катионного полиэлектролита использован полиаллиламиногидрохлорид (ПААХ) с молекулярной массой  $M_n = 5,6 \cdot 10^4$  производства “Aldrich” (Германия). Концентрация полиэлектролита оставалась неизменной и составляла  $10^{-2}$  осново-моль/л.

В качестве растворителя использован гексан –производства Fluka (Швейцария), который очищен оксидом алюминия, после насыщен ультрачистой водой MilliQ.

Межфазное натяжение смеси ПААХ-ДДСNa измеряли методом анализа формы капли и пузырька на приборе PAT-1 (SINTERFACE технологий, Берлин, Германия) принцип которого был подробно описан в [14, 15]. Межфазное натяжение сверхчистой MilliQ воды на границе с гексаном составляло 51 мН/м при комнатной температуре (22 ° С).

#### Экспериментальная часть

Исследованию межфазного натяжения растворов бинарных смесей ПААХ-ДДСNa предшествовало изучение межфазного натяжения отдельных компонентов. Эксперименты проводились на приборе Profile Analysis Tensiometer PAT-1 (SINTERFACE Technologies, Берлин, Германия) в лаборатории «Interfaces» в Институте Макса Планка.

#### Результаты и их обсуждение

Из литературы известно, что ПАВ способны существенно изменять конформацию макромолекул полиэлектролита в водных растворах вследствие наличия электростатических или гидрофобных сил межмолекулярного взаимодействия [16-18]. В связи с этим представлял интерес выяснение влияния ПАВ на кинетику адсорбции и равновесное состояние адсорбционного слоя ПААХ на границе раздела фаз вода/гексан.

Существенное влияние на кинетику адсорбции макромолекул может оказать их ассоциация с ПАВ или другими веществами, приводящая к изменению гидрофильно-липофильного баланса. Это особенно ярко проявляется в смесях противоположно заряженных ПАВ и полиэлектролитов [10, 11, 17, 18].

Схему взаимодействия катионактивного полиэлектролита ПААХ и анионактивного ДДСNa можно представить следующим образом:

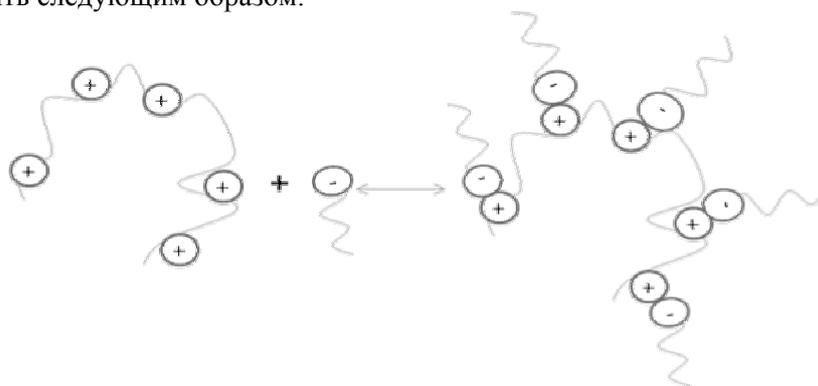


Рис. 1. Схема взаимодействия катионактивного полиэлектролита ПААХ и анионактивного ДДСNa

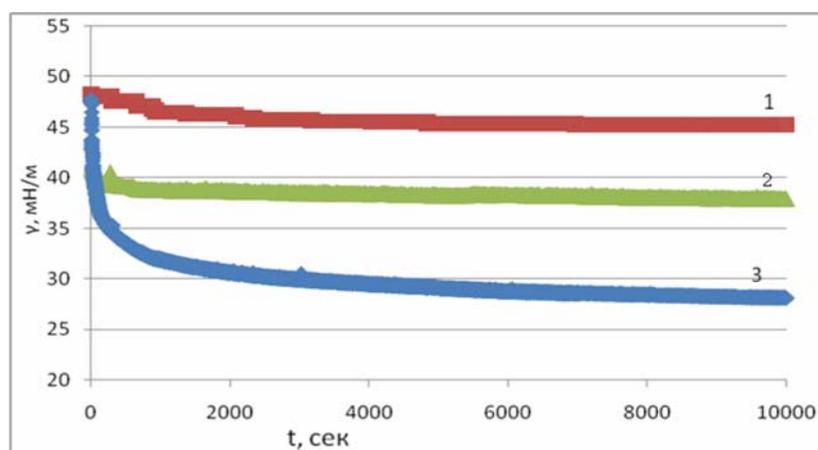


Рис. 2. Кинетика понижения межфазного натяжения полиэлектролита ПААХ ( $10^{-2}M$ ), ДДСNa ( $10^{-4}M$ ) и их смеси на границе раздела фаз вода/гексан

Сравнение кривых на рисунке 2 показывает, что скорость формирования адсорбционного слоя ДДСNa намного замедляется в присутствии ПААХ. Так, например, при концентрации ДДСNa  $10^{-4}$ М для достижения равновесного значения необходимо меньше 20 минут, тогда как в присутствии ПААХ необходимо более 150 мин. Замедление скорости понижения межфазного натяжения водных растворов смесей полиэлектролитов с ПАВ можно объяснить как адсорбцией макромолекул полиэлектролита, так и смеси макромолекул ПАВ, в результате которого формируется смешанный межфазный адсорбционный слой.

При этом равновесные значения межфазного натяжения при концентрации  $10^{-4}$ М составляют для чистого ДДСNa 40мН/м, а для комплекса ПААХ- ДДСNa 27мН/м, аналогично результатам Айдаровой С.Б и сотрудииков [17-18].

Эффект снижения межфазного натяжения рассчитывался следующим образом:

$$\Delta\gamma_{\text{ПААХ}} = \gamma_{\text{вода/гексан}} - \gamma_{\text{ПААХ}}, \Delta\gamma_{\text{ДДСNa}} = \gamma_{\text{вода/гексан}} - \gamma_{\text{ДДСNa}}, \Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}} = \Delta\gamma_{\text{ПААХ}} + \Delta\gamma_{\text{ДДСNa}}, \Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{eff}} = -\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}} + \Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{экспер}} \quad (1)$$

В таблице представлены результаты обработки данных.

**Таблица 1.** Эффект снижения межфазного натяжения на границе гексана с водой для системы ПААХ- ДДСNa

$\gamma_{\text{вода/гексан}}$ , мН/м	$\gamma_{\text{ПААХ}}$ , мН/м	$\gamma_{\text{ДДСNa}}$ , мН/м	$\Delta\gamma_{\text{ПААХ}}$ , мН/м	$\Delta\gamma_{\text{ДДСNa}}$ , мН/м	$\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{экспер}}$ , мН/м	$\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}}$ , мН/м	$\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{syn}}$ , мН/м
50	46	38	4	12	23	16	7

Из таблицы видно, что ожидавший результат  $\Delta\gamma_{\text{смеси}}^{\text{add}}$  16 мН/м, тогда как экспериментально получили 23 мН/м, что указывает на возросшую эффективность в 1,5 раза.

Замедление кинетики снижения межфазного натяжения водных растворов высокомолекулярных ПАВ ( полиэлектролитов, белков) описано во многих работах [19-20, 22] и объяснялось медленной диффузией макромолекул к границе раздела фаз за счет больших размеров и электростатических, стерических и других факторов. Другой причиной указывалась дифференциация сегментов полиэлектролитов по поверхностной активности на межфазной границе [21].

Согласно современным представлениям кинетика адсорбции макромолекул определяется в основном двумя конкурирующими процессами – скоростью диффузии макромолекулярных клубков к поверхности и скоростью конформационной перестройки клубков на межфазной границе по полярности сегментов. Установлено, что в большинстве случаев кинетика адсорбции полиэлектролитов, отражающееся на кинетике снижения межфазного натяжения лимитируется скоростью конформационной перестройки является длительной.

Обсуждение кинетических кривых (рисунок 2) проведем, условно разделив их на две области, и принимая во внимание теорию адсорбции полимеров Зильберберга и Фриша-Симхи-Эйриха [21].

Количественная оценка показывает значения скорости понижения межфазного натяжения растворов ПААХ на втором участке кинетических кривых ( $V_2$ ) на один-два порядка меньше  $V_1$ . Такая существенная замедленность снижения межфазного натяжения может быть связана с тем, что кинетика адсорбции на этом участке определяется скоростью дифференциации сегментов макромолекулы на межфазной границе. Значения скорости снижения  $\sigma$  на первом участке  $V_1 = -\left(\frac{d\gamma}{d\tau}\right)$  кривых зависимости  $\gamma(\tau)$  приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Скорости понижения межфазного натяжения водных растворов ПААХ и смеси ПААХ-ДДС

Объекты	$V_1, \frac{\text{мН}}{\text{м} \cdot \text{с}}$	$V_2, \frac{\text{мН}}{\text{м} \cdot \text{с}}$
ПААХ ( $C=1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{осн} - \text{моль}}{\text{л}}$ )	0,94	0,056
ПААХ-ДДСNa $n=0,01$ ( $n= \frac{[\text{ДДС}]}{[\text{ПААХ}]}$ )	0,23	0,008

Для получения дополнительной информации о скорости понижения межфазного натяжения водных растворов ПААХ и ПААХ-ДДСNa кинетические зависимости межфазного натяжения растворов смесей обработаны с помощью уравнения, предложенного в [20-21]:

$$\lg \left[ 2.3 \lg \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma_\tau - \gamma_\infty} \right] = \lg k + n \lg \tau, \quad (2)$$

где  $\gamma_\tau$  – межфазное натяжение раствора в момент времени  $\tau$ ;  $\gamma_\infty$  – равновесное межфазное натяжение;  $\gamma_0$  – межфазное натяжение в момент времени  $\tau=0$ ;  $k$  – константа скорости адсорбции;  $n$  – безразмерная константа.

По величинам  $n$  можно судить о лимитирующей стадии адсорбции макромолекул: при  $n \approx 0,5$ , согласно [22], кинетика понижения межфазного натяжения определяется скоростью диффузии макромолекул из объема раствора к границе раздела фаз, а при  $n \approx 1,0$  кинетика понижения межфазного натяжения контролируется конформационными перестройками макромолекул непосредственно в адсорбционном слое.

Путем построения зависимости  $\lg \left[ 2.3 \lg \frac{\gamma_0 - \gamma_\infty}{\gamma_\tau - \gamma_\infty} \right]$  от  $\lg \tau$  были найдены константы  $k$  и  $n$  и рассчитаны времена релаксации адсорбционных слоев ПААХ и ПААХ-ДДСNa.

**Таблица 3.** Кинетические показатели формирования адсорбционных слоев ПААХ и ПААХ-ДДСNa на межфазной границе вода/гексан

объекты параметры	ПААХ( $10^{-2}$ осн.М)	ПААХ( $10^{-2}$ осн.М) -ДДС ( $10^{-4}$ М)
К	0,04	0,06
n	0,58	0,6
$\nu$ , мин	110	30

Из данных таблицы 3 следует, что лимитирующей стадией адсорбции молекул ПААХ и ПААХ-ДДСNa является их диффузия из объема раствора к межфазной границе. При этом время релаксации для ассоциата ПААХ-ДДСNa почти в 4 раза меньше, чем для полиэлектролита, что происходит за счет ускорения процесса диффузии макромолекул к поверхности раздела и дифференциации сегментов на межфазной границе.

Наблюдаемые особенности кинетики понижения межфазного натяжения водных растворов смесей противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов и ПАВ можно объяснить, учитывая особенности их взаимодействия в водных растворах. Ассоциация противоположно заряженных СПЭ и МПАВ в водных растворах, реализуемая за счет электростатических взаимодействий, приводит к значительной гидрофобизации полиэлектролитных цепей и снижению электростатической свободной энергии полииона [18]. В результате этого полимерные клубки значительно компактизируются. Это может быть одной из причин ускоренного снижения межфазного натяжения на начальном участке кинетических кривых, поскольку с увеличением компактизации клубков, в соответствии с уравнением Эйнштейна-Смолуховского, можно ожидать увеличения их коэффициента диффузии.

Взаимодействие полиэлектролитов с поверхностно-активными веществами сопровождается значительными конформационными превращениями полиэлектролитных цепей. Изменения конформации полиэлектролитов, наблюдаемые при электростатическом связывании ими ионных ПАВ, сопровождаются повышением их компактизации. Связывание же ПАВ с полиэлектролитами за счет гидрофобных взаимодействий приводит, наоборот, к разворачиванию макромолекулярного клубка и улучшению растворимости полиэлектролита. Степень проявления этих эффектов зависит от многих факторов: природы (дифильности, типа функциональных групп) полиэлектролита и ПАВ, молекулярной массы ПЭ, относительной концентрации полиэлектролита и ПАВ в растворе, температуры, pH и др.

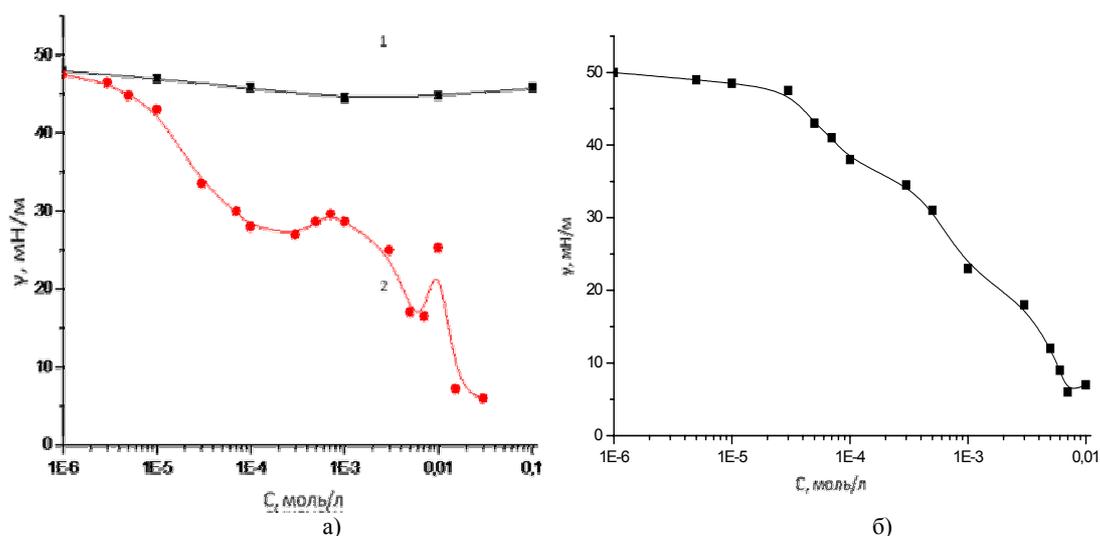


Рис. 3. Изотерма межфазного натяжения катионного полиэлектролита ПААХ (кривая 1) при концентрации  $1 \cdot 10^{-2}$  осн-М и смеси полиэлектролита ПААХ с ДДСNa (кривая 2) (3а) и анионного ПАВ ДДСNa (3б) на границе раздела фаз вода/гексан

По равновесным значениям межфазного натяжения построены изотермы межфазного натяжения водных растворов ДДСNa с ПААХ при постоянной концентрации  $10^{-2}$  осн-М (рис. 3).

Из рисунка 3 видно, что добавление полиэлектролита приводит к значительному уменьшению межфазного натяжения при малых концентрациях растворов ДДСNa. Причем, обнаружены три участка, первый из которых – в области малых концентраций ДДСNa, где еще не наблюдается помутнение в присутствии полимера, второй – начинается недалеко от точки осаждения, продолжаясь на участке осаждения и осветления раствора, сливается с изотермой чистого ДДСNa, третий участок – максимум на изотерме межфазного натяжения при эквимольном соотношении полиэлектролита с ПАВ. Предполагается, что первое плато обусловлено электростатическим связыванием анионов ДДСNa с катионами полимера, а второе – адсорбцией второго слоя ионов ПАВ на первом слое. Далее, поскольку все места полимера, способные связывать ПАВ, заняты, начинается образование мицелл ДДС, которые возможно будут также связаны с частицей поликомплекса за счет дальнедействующих сил второго порядка.

Появление максимума на изотерме межфазного натяжения растворов смеси ПААХ с ДДСNa можно объяснить образованием грубодисперсных частиц комплекса, выпадающих в осадок вблизи от ККМ ДДСNa. Седиментация труднорастворимого полиэлектролитного комплекса ПАВ снижает концентрацию поверхностно-активных молекул (макромолекулы и ионы МПАВ) на МФАС. В связи с этим, межфазное натяжение раствора в момент выпадения в осадок комплекса резко повышается, однако не до значения межфазного натяжения чистого растворителя [10-11].

Согласно схеме на рисунке 1, приведенной выше, за счет протекания ионообменной реакции между макромолекулами катионного полиэлектролита с противоположно заряженными ионами ПАВ (ДДСNa) в растворе происходит образование более гидрофобизированного продукта, обладающего более высокой поверхностной активностью. По всей вероятности, можно предположить, что при низких концентрациях ДДСNa за счет ионообменного взаимодействия образуется поликомплекс нестехиометрического состава, что позволяет ему оставаться в растворе и на межфазном адсорбционном слое, представляющий собой смешанный слой ПАВ и полиэлектролита.

Особое внимание привлекает смещение излома на изотерме межфазного натяжения ДДСNa в присутствии ПААХ, указывающее на уменьшение ККМ на 2 порядка, т.е. в 100 раз. Аналогичный феномен был обнаружен впервые Айдаровой С.Б. и сотрудниками при изучении поверхностного натяжения композиций ПЭИ с ДДСNa [18].

Впоследствии различными авторами также были установлены подобные смещения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ПАВ в присутствии полиэлектролита.

Из изотерм межфазного натяжения была предпринята попытка расчета межфазной активности ПААХ с ДДСНа согласно уравнению Ребиндера  $G = (-d\gamma/dc)_{c \rightarrow 0}$ , где межфазная активность ДДСНа составляла  $G_{\text{ДДСНа}} = 20 \cdot 10^3$  мН\*м<sup>2</sup>/моль, межфазная активность ПААХ –  $G_{\text{ПААХ}} = 10^3$  мН\*м<sup>2</sup>/моль, межфазная активность смеси –  $G_{\text{ПААХ-ДДСНа}} = 40 \cdot 10^3$  мН\*м<sup>2</sup>/моль. Как видно из полученных значений, межфазная активность бинарных растворов, оцененная по Ребиндеру, возрастает по отношению к смеси ПААХ- ДДСНа, при этом ККМ смеси снижается.

Совокупность экспериментальных результатов позволяет сделать предположение о том, что макромолекулы, выступая в качестве матрицы для молекул ПАВ ускоряют и способствуют образованию мицелл ПАВ вдоль цепей при их низких, далеких от ККМ концентрациях. В пользу этого предположения также можно привести соотношение размеров статистических клубков, заряженных макромолекул полиэлектролита (500 Å) и молекул ПАВ (25Å). Таким образом, этот процесс может быть схематически продемонстрирован следующим образом:

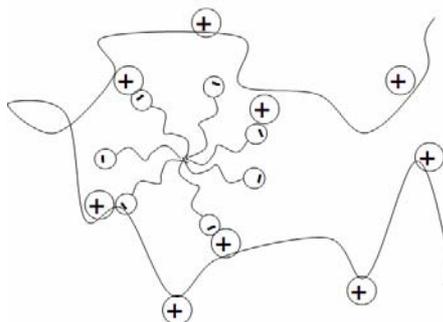


Рис. 4. Схема образования комплекса ПААХ- ДДСНа при ККМ ПАВ

Как видно из схемы, при малых относительных концентрациях ПАВ к полиэлектролиту, поликомплекс сохраняет растворимость за счет избыточного количества незаблокированных молекулами ПАВ положительно заряженных функциональных групп ПААХ.

Далее на плато происходит формирование мицелл ПАВ на полиэлектролитной цепочке, сопровождающейся появлением более упорядоченной структуры в межфазном адсорбционном слое за счет самоорганизации макромолекулы поликомплекса с иммобилизованными молекулами ПАВ. Можно предположить, что за счет нейтрализации зарядов анионов ПАВ функциональными группами ПААХ снижается кулоновские силы электростатического отталкивания между молекулами ПАВ в адсорбированном слое, что обеспечивает более компактную упаковку, позволяя тем самым адсорбироваться большему количеству молекул ПАВ. При этом можно ожидать уменьшение удельной площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ в межфазном адсорбционном слое.

Максимум на изотерме межфазного натяжения свидетельствует об образовании поликомплекса со стехиометрическим составом.

Дальнейшее снижение межфазного натяжения объясняется с сверхэквивальным связыванием молекул ПАВ уже макромолекулами поликомплекса за счет гидрофобных взаимодействий плотных частиц с анионами ПАВ.

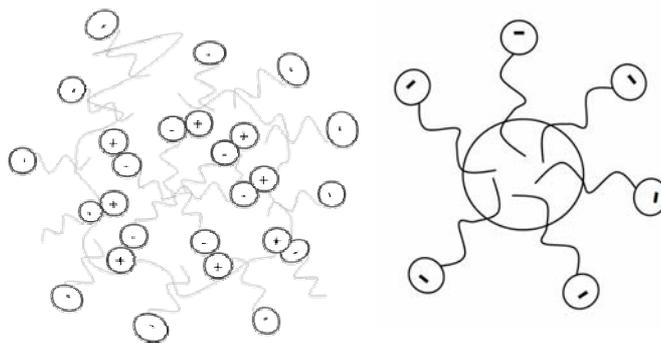


Рис. 5. Схема образования комплекса ПААХ- ДДСНа при концентрации ПАВ выше ККМ

Внезапное резкое увеличение поверхностного натяжения вблизи нулевой электрофоретической подвижности и появление осадка наблюдалось также в комплексе полиэлектролит ПДМДААХ/ ДДСNa [23]. Резкое увеличение поверхностного натяжения комплекса ПДМДААХ/ДДСNa связано с частичным обеднением комплекса полиэлектролит /ПАВ с поверхности, а последующее снижение поверхностного натяжения происходит из-за увеличения адсорбции ДДСNa, так как увеличивается свободная концентрация мономеров ДДСNa [23].

Таким образом, изучено межфазное натяжение смеси ПААХ- ДДСNa на границе раздела фаз вода/гексан с использованием метода тензиометрии (Drop profile tensiometry).

Изотерма межфазного натяжения смеси ПААХ- ДДСNa смещена в сторону малых концентраций ДДСNa при этом ее условно можно поделить на несколько участков, первый участок соответствует критической концентрации агрегации ККА, второй участок начинается недалеко от точки осаждения, продолжаясь на участке осаждения и осветления раствора, сливается с изотермой чистого ПАВ и третий – максимум на изотерме межфазного натяжения при эквимольном соотношении полиэлектролита с ПАВ. Это объясняется компактизацией макромолекулярных клубков при электростатическом взаимодействии с ПАВ вплоть до выделения продуктов реакции в виде дисперсных частиц коллоидных размеров, сопровождающийся гидрофобизацией полиэлектролитных цепей. Скорость понижения межфазного натяжения и межфазная активность смеси ПААХ – ДДСNa.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Tonigold K., Varga I., Nylander T., Campbell R.A.* Effects of aggregates on mixed adsorption layers of poly(ethylene imine) and sodium dodecyl sulfate at the air/liquid interface // *Langmuir*. 2009. V.25. P. 4036-4046
2. *Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Zhang J.* Adsorption of polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air-solution interface: poly(ethyleneimine)/sodium dodecyl sulfate// *Langmuir*. 2005. V.21. P.10061–10073.
3. *Wang H., Wang Y., Yan H., Zhang J., Thomas R. K.* Binding of sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethyleneimines in aqueous solution at different pH values // *Langmuir*. 2006.V.22.P. 1526–1533.
4. *Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Taylor D., Zhang J., Zhang X* The impact of electrolyte on the adsorption of sodium dodecyl sulfate/polyethyleneimine complexes at the air-solution interface // *Langmuir*. 2007. V.23. P.3690–3698.
5. *Meszaros R., Thompson L., Bos M., Varga I., Gilanyi T.* Interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethyleneimine: Surfactant-induced polymer solution colloid dispersion transition// *Langmuir*. 2003. V.19. P. 609–615.
6. *Vaknin D., Dahlke S., Travesset A., Nizri G., Magdassi S.* Induced Crystallization of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes at Water surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V.93 P.218-302.
7. *Merta J., Stenius P* Interactions between cationic starch and mixed anionic surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. V.149. P.367.
8. *Terada E., Samoshina Y., Nylander T., Lindman B.* Adsorption of cationic cellulose derivatives/anionic surfactant complexes onto solid surfaces. I.Silica surfaces // *Langmuir*. 2004. V.20. P.1753.
9. *Moglianetti M., Li P., Malet F., Armes S., Thomas R., Titmuss S.* Interaction of Polymer and Surfactant at the Air–Water Interface: Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) and Sodium Dodecyl Sulfate // *Langmuir*. 2008. V.24. P.12892-12898.
10. *Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R.* Dynamics of adsorption of polyallylaminehydrochloride/sodium dodecylsulphate at water/air and water/hexane interfaces // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol.391. P. 112-118
11. *Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R.* Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011.Vol.391. P. 130-134
12. *Rama Rao G.V., Konishi T., Ise N.* Ordered structures in poly(allylamine hydrochloride) gel and sodium dodecylbenzenesulfonate surfactant complexes // *Polymer*. 2001.V.42. P.6817-6821.
13. *Lourenco J.M.C., Ribeiro P.A., Botelho do Rego A.M., Braz Fernandes F.M., Moutinho A.M.C., Raposo M* Counterions in poly(allylamine hydrochloride) and poly(styrene sulfonate) layer-by-layer films // *Langmuir*. 2004. V.20. P.8103-8109.
14. *Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L.* Novel methods to study interfacial layers. *Studies in Interface Science/ D. Möbius and R. Miller (Eds.)*, Amsterdam: Elsevier, 2001. V. 11. P.439-484.
15. *Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B* Optimisation of calculation methods for determination of surface tensions by drop profile analysis tensiometry // *Advanced in Colloid and Interface Science*. 2007. V.134–135. P.322.
16. *Kwak J.* Polymer–surfactant systems. *Surfactant Science Series/ NY: Marcel Dekker*, 1998.
17. *Aidarova S.B., Musabekov K.B., Ospanova Z.B., Guden M.* Foaming binary solution mixtures of low molecular surfactant and polyelectrolyte // *Journal of Materials Science* V.41 №13. 2006. P. 3979-3986
18. *Айдарова С.Б.* Межфазные слои поликомплексов синтетических полимеров на границе раздела вода-воздух. Дис. докт. хим.наук. М.: Фонды МИТХТ, 1992. 39 с.

19. Фадеев А.С., Левачев С.М., Ямпольская Г.П., Рудой В.М., Измайлова В.Н. Влияние pH и ионной силы субфазы // Коллоидный журнал. 1999.Т.61. №4. С.558
20. Трапезников А.А., Винс В.Г., Широкова Г.Ю. Кинетика снижения поверхностного натяжения в растворах белков // Коллоидный журнал. 1981. Т.41. №2. С.323.
21. Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. The adsorption of Flexible Macromolecules // Journal of Pphysical chemistry. 1953. V.57. P. 584-589.
22. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Избранные труды. М.: Наука, 1978. 368 с.
23. Staples E, Tucker I, Penfold J, Warren N, Thomas RK. Organization of polymer-surfactant mixtures at the air-water interface: sodium dodecyl sulfate and poly(dimethyldiallylammonium chloride) // Langmuir. 2002. №18 P.5147–5153.

#### REFERENCES

1. Tonigold K., Varga I., Nylander T., Campbell R.A. *Langmuir*, **2009**, *25*, 4036-4046 (in Eng.).
2. Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Zhang J. *Langmuir*, **2005**, *21*,10061–10073 (in Eng.).
3. Wang H., Wang Y., Yan H., Zhang J., Thomas R. K. *Langmuir*, **2006**, *22*, 1526–1533 (in Eng.).
4. Penfold J., Tucker I., Thomas R.K., Taylor D., Zhang J., Zhang X. *Langmuir*, **2007**, *23*, 3690–3698 (in Eng.).
5. Meszaros R., Thompson L., Bos M., Varga I., Gilanyi T. *Langmuir*, **2003**, *19*, 609–615 (in Eng.).
6. Vaknin D., Dahlke S., Travasset A., Nizri G., Magdassi S. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, 218-302 (in Eng.).
7. Merta J., Stenius P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, *149*, 367 (in Eng.).
8. Terada E., Samoshina Y., Nylander T., Lindman B. *Langmuir*, **2004**, *20*,1753 (in Eng.).
9. Moglianetti M., Li P., Malet F., Armes S., Thomas R., Titmuss S. *Langmuir*, **2008**, *24*, 12892-12898 (in Eng.).
10. Sharipova A., Aidarova S., Fainerman V.B., Stocco A., Cernoch P., Miller R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, *391*,112-118 (in Eng.).
11. Sharipova A., Aidarova S., Mucic N., Miller R. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, *391*, 130-134 (in Eng.).
12. Rama Rao G.V., Konishi T., Ise N. *Polymer*, **2001**, *42*, 6817-6821 (in Eng.).
13. Lourenco J.M.C., Ribeiro P.A., Botelho do Rego A.M., Braz Fernandes F.M., Moutinho A.M.C., Raposo M. *Langmuir*, **2004**, *20*, 8103-8109 (in Eng.).
14. Loglio G., Pandolfini P., Miller R., Makievski A.V., Ravera F., Ferrari M., Liggieri L. *Studies in Interface Science*, D. Möbius and R. Miller (Eds.), Amsterdam: Elsevier, **2001**, *11*, 439-484 (in Eng.).
15. Zholob S.A., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B. *Advanced in Colloid and Interface Science*, **2007**,*134–135*, 322 (in Eng.).
16. Kwak J. *Surfactant Science Series*. NY: Marcel Dekker, **1998** (in Eng.).
17. Aidarova S.B., Musabekov K.B., Ospanova Z.B., Guden M. *Journal of Materials Science*, **2006**, *41*, 13, 3979-3986 (in Eng.).
18. Aidarova S.B. Doctor of chem..Sci. Diss.M.: MIFCT funds, **1992**. 39p (in Russ.).
19. Fadeev A.S., Levachev S.M., Yampol'skaya G.P., Rudoi V.M., Izmailova V.N. *Colloidnyi journal*, **1999**, *61*, 4, 558p (in Russ.).
20. Trapeznikov A.A., Vins v.G., Shirokova G.Y. *Colloidnyi journal*, **1981**, *41*, 2, 323 (in Russ.).
21. Frish H.L., Simha R., Eirich F.R. *Journal of Pphysical chemistry*, **1953**, *57*, 584-589 (in Eng.).
22. Rehbinder P.A. *Izbrannye trudi. M.: Nauka*, **1978**, 368 p (in Russ.).
23. Staples E, Tucker I, Penfold J, Warren N, Thomas RK. *Langmuir*, **2002**, *18*, 5147–5153 (in Eng.).

Айдарова С.Б.<sup>1</sup>, Шәріпова А.А.<sup>1</sup>, Miller R.<sup>2</sup>, Құмарғалиева С.<sup>3</sup>, Бектұрғанова Н.<sup>1</sup>

#### ПОЛИАЛЛИЛАМИНОГИДРОХЛОРИДИ МЕН НАТРИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТЫ ҚОСПАСЫНЫҢ СУ/ГЕКСАН ФАЗААРАЛЫҚ ШЕКАРАСЫНДАҒЫ БЕТТІК КЕРІЛУ

<sup>1</sup>Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті,  
жоғары оқу орнынан кейінгі халықаралық институт“Excellence PolyTech”, Алматы;

<sup>2</sup>Макс-Планк Институты, Берлин, Германия;

<sup>3</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Тензиометрия тәсілін (Drop profile tensiometry) қолдана отырып ПААХ-ДДСНа қоспасының фазааралық беттік керілуі зерттелді. Фазааралық беттік керілу изотермасы ДДСНа концентрациялары аз жаққа қарай ығысқанын және оны бірнеше аумаққа бөлуге болатыны көрсетілді. Бірінші аумақ агрегацияның сыни концентрациясына сәйкес келсе, екіншісі – тұндыру аумағынан басталады және таза БАЗ-дың изотермасымен бірлеседі. Үшінші аумақ полиэлектролит пен БАЗ-дың эквимоллярлы арақатынасындағы фазааралық беттік керілу изотермасындағы максимумы болып табылады. Сонымен қатар көрсетілген жұмыста фазааралық беттік керілудің азаю жылдамдығы, адсорбциялық қабаттың түзілу кинетикалық параметрлері және ПААХ – ДДСНа қоспасының беттік белсенділік мәндері есептелінді.

*S.B. Aidarova<sup>1</sup>, A.A. Sharipova<sup>1</sup>, R. Miller<sup>2</sup>, S. Kumargalieva<sup>3</sup>, N. Bekturganova<sup>1</sup>*

INTERFACIAL TENSION OF POLYALLYLAMINOHYDROCHLORIDE  
SODIUM DODECYLSULPHATE AT THE WATER/HEXANE INTERFACE

<sup>1</sup>International Postgraduate Institute “Excellence PolyTech”  
of Kazakh National Technical University after K.I. Satpaev, Almaty;  
<sup>2</sup>Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Berlin, Germany;  
<sup>3</sup>Al-Faraby Kazakh National University, Almaty

The interfacial tension of the PAAH-DDSNa mixture at the water/hexane interface by tensiometry (Drop profile tensiometry) was investigated. Interfacial tension isotherm of PAAH-DDSNa mixture is shifted towards low DDSNa concentrations. It can be divided into several parts, the first part corresponds to the critical concentration of aggregation, the second part begins near the point of deposition, continuing on the part of deposition and clearing of solution, merges with the isotherm of pure surfactant and the third – the maximum in the interfacial tension isotherm at an polyelectrolyte to surfactant equimolar ratio. The rate of interfacial tension reduction, kinetic parameters of the adsorption layer and the interfacial activity of the PAAH – DDSNa mixture were determined.

К.Т. АРЫНОВ<sup>1</sup>, А.П. АУЕШОВ<sup>2</sup>, Ч.З. ЕСКИБАЕВА<sup>2</sup>

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ НАТРИЕВОЙ СОЛИ $\alpha$ -НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕГО ПОЛИМЕТИЛЕН- НАФТАЛИНСУЛЬФОНАТНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

<sup>1</sup>ТОО «Aspan-Tau Ltd», г. Алматы, <sup>2</sup>ЮКГУ им. М.Ауезова, г. Шымкент

*Приведены результаты по синтезу, выделению и установлению строения методами УФ-, ЯМР-спектроскопии индивидуальной натриевой соли  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты и полиметиленнафталинсульфонатных олигомеров, полученных по реакции поликонденсации синтезированной соли с формальдегидом, а также предварительные данные по влиянию полиметиленнафталинсульфонатных олигомеров (ПНС) на свойства бетонов.*

Многие функциональные свойства цемента в широких пределах регулируются с помощью химических добавок. В этой связи неоспорима роль пластификаторов и суперпластификаторов. В соответствии с классификацией добавок по ГОСТ 24211-2003 суперпластификаторы (СП) относятся к добавкам, регулирующим свойства бетонных смесей, а в группе пластифицирующих добавок занимают первое место. Это обусловлено чрезвычайно высоким эффектом разжижения бетонной смеси без снижения прочности бетона во все сроки испытания [1-3].

В последние годы из всей группы пластификаторов с целью практического применения все большее внимание уделяется суперпластификаторам на основе полиметиленнафталинсульфонатов (ПНС). Объемы производства продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида в настоящее время в мире составляет около 1,25 млн. тонн и по прогнозу спрос будет увеличиваться до 5-6% в год в период с 2011 по 2015 год [4].

Механизм пластифицирующего действия ПНС обусловлен их адсорбцией на поверхности дисперсной части цемента и существенным изменением  $\xi$ -потенциала коллоидной системы, приводящим к дефлокуляции цементной массы. Хотя на основе сульфированного нафталинформальдегида выпускаются различные марки суперпластификаторов, возможности синтеза новых веществ с пластифицирующими свойствами на основе нафталина далеко не исчерпаны [5, 6].

Это связано с тем, что при сульфировании нафталина теоретически возможно существование 48 моно-, ди-, три- и тетрасульфокислот. Однако число изомеров, которые можно практически получить ограничено 2 моно-, 6 ди-, 3 три- и 1 тетра-сульфокислотами [7].

Мы предполагаем, что в зависимости от изомерного состава образуемых при проведении сульфирования нафталина сульфокислот существенно изменяются свойства получаемых СП.

### Экспериментальная часть

Синтез натриевой соли  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты проводили по следующей модифицированной методике. В колбу наливали 72 мл (1,3 моль) концентрированной серной кислоты, охлаждали льдом до 0 °С, вносили 103,4 г (0,8 моль) растертого в фарфоровой ступке нафталина мелкими порциями, так, чтобы температура в реакционной колбе не поднималась выше 2 °С. Перемешивали реакционную массу в течение 2 ч при температуре 0-15 °С, затем температуру в водяной бане поднимали до 60 °С и продолжали перемешивание в течение 6 ч. Оставляли на ночь, в густую реакционную смесь добавляли 200 мл льда, после чего выливали в высокий стакан емкостью на 700 мл, помещенный в баню с холодной водой. При перемешивании мелкими порциями добавляли 260 г (3,5 моль) гидроксида кальция так, чтобы температура не поднималась выше 60 °С. Смесь сильно загустевает, поэтому добавили еще 300 мл льда. Отфильтровали сульфат кальция на воронке Бюхнера под вакуумом, к фильтрату добавили 65 г (0,6 моль) карбоната натрия до щелочной среды. Реакционную массу молочно-белого цвета отфильтровали на воронке Бюхнера. Из фильтрата желтого цвета отогнали воду в вакууме водоструйного насоса при температуре в бане

80-90 °С. После сушки остатка на воздухе получили 175 г (выход 95%) кристаллического продукта белого цвета.

Далее, проведением реакции поликонденсации нафталин-1-сульфонатрия с формалином синтезированы олигомеры ПНС-1 – 2-7–полиметиленафталин- $\alpha$ -сульфонатрий; ПНС-2 – 3-3,5-7–полиметиленафталин- $\alpha$ -сульфонатрий. Условия получения исходной нафталинсульфоокислоты и продуктов поликонденсации приведены в табл. 2.

### Обсуждение результатов

Модифицированная методика синтеза нафталин-1-сульфонатрия от традиционной отличается тем, что при его синтезе кислота нейтрализуется гидроксидом кальция, что дает возможность вначале осадить сульфат в виде гипса, т.к. кальциевые соли нафталин-1-сульфоокислоты хорошо растворимы в воде. Затем обработкой содой очищенный нафталин-1-сульфокальций превращали в нафталин-1-сульфонат натрия.

В УФ спектре синтезированного  $\alpha$ -изомера наблюдается два пика: при  $\lambda = 284,0$  нм (интенсивность 0,067) и 223,0 нм (0,771), что указывает на отсутствие нафталин-2-сульфоокислоты и является доказательством образования преимущественно нафталин-1-сульфоокислоты (рис. 1).

В табл. 1 приведены данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для соединения синтезированной натриевой соли  $\alpha$ -нафталинсульфоокислоты.

Таблица 1. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  нафталин-1-сульфоната натрия

Химсдвиги протонов, $\delta$ , м.д.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	7,90	7,49	7,75	7,69	7,37	7,28	8,42	-	-
Химсдвиги атомов углерода, $\delta$ , м.д.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
137,62	126,06	124,42	132,61	127,82	124,79	126,55	127,62	128,85	133,83

Соотнесение проводили в соответствии с табличными данными и сопоставлением с известным спектром нафталин-1-сульфоната натрия из базы данных sigmaaldrich.com [8].

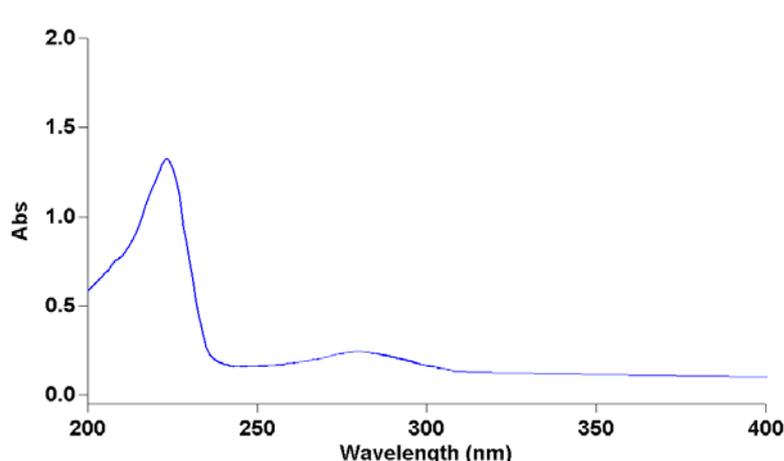


Рис. 1. УФ-спектр нафталин-1-сульфоната натрия

Исходя из структуры соединения в протонном спектре, должны наблюдаться четыре дуплета в положениях 2, 4, 5, 8 и три триплета в положениях 3, 6, 7, что подтверждается в спектре снятого в дейтерированной воде соединения наличием 4-х дуплетов и 3-х триплетов (рис. 2).

С точки зрения протекания конденсации характерными являются появившиеся на ПМР-спектре синглеты при 8,40 и 8,08 м.д. Эти пики являются показателями протекания конденсации с образованием тризамещенного нафталинового кольца в цепи. На спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  также наблюдается проявление конденсации за счет появления метиленовых групп при 95,58 и 84,29 м.д.

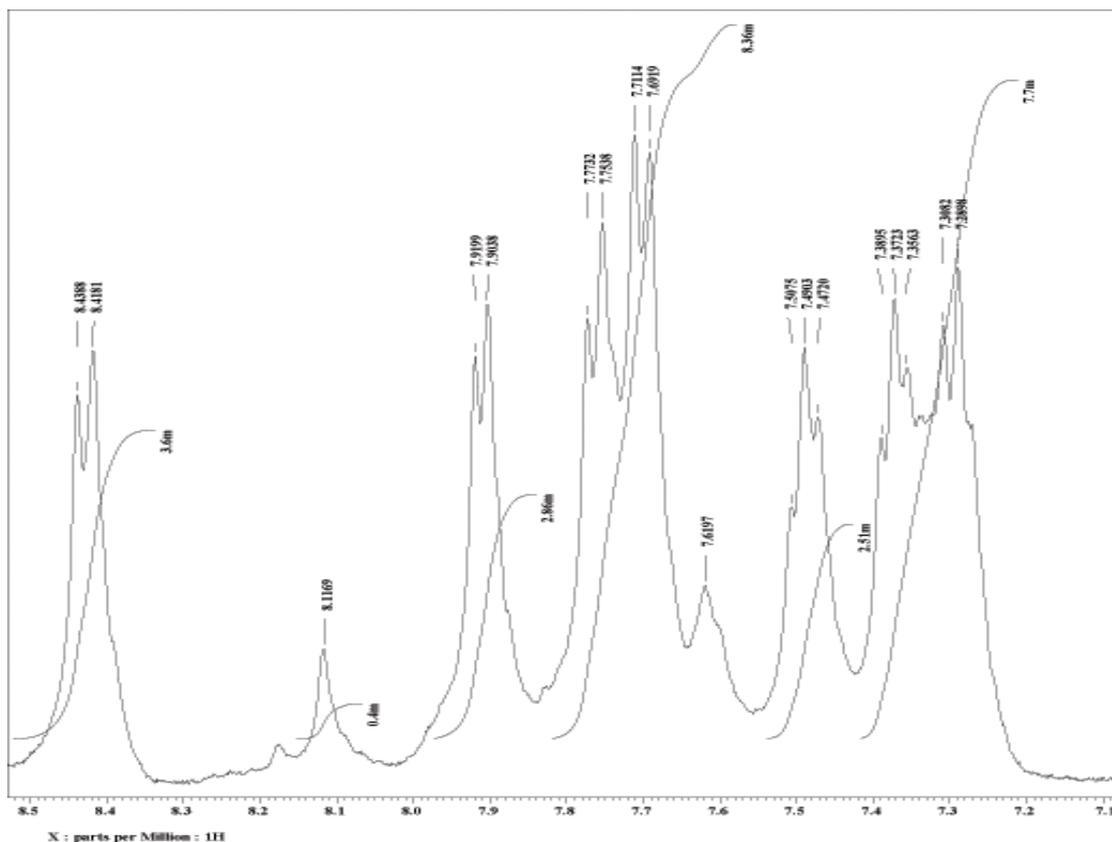
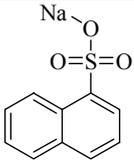
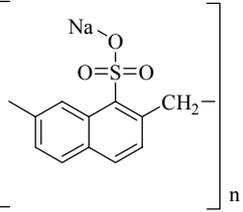
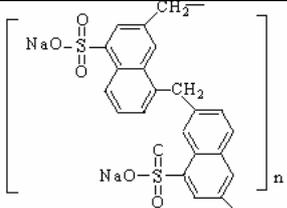


Рис. 2. Фрагмент спектра ЯМР <sup>1</sup>H синтезированного образца

Таблица 2. Условия получения исходной нафталинсульфокислоты и продуктов поликонденсации с формалином

№	Продукт	Структурная формула	T, °C	Соотношение реагентов (моль)	Время реакции, ч	Выход, %
1	Натриевая соль α-нафталинсульфо-кислоты	 <chem>C10H7NaO3S</chem>	60	1:1,68	8	95
2	ПНС-1		90-95	1:1	6	98
3	ПНС-2		90-95	1:3	6	52,6

Увеличение соотношения нафталинсульфонокислота: формальдегид увеличивает степень замещения нафталинового кольца с появлением тетразамещенного цикла. Это проявляется увеличением интенсивности пика при 8,37 м.д. в виде синглета. Остальные химсдвиги в виде дублетов и триплетов характеризуют наличие концевых ди- и тризамещенных нафталин-1-сульфонокислот. Увеличение концентрации формальдегида также проявляется в виде пиков при 56,77, 65,40, 83,36, которые показывают наличие метиленовых мостиков между нафталиновыми кольцами и конечными  $\text{CH}_2\text{OH}$  группировки в образце.

Таким образом, по модифицированной методике синтезирован нафталин-1-сульфонат натрия, на основе которого реакцией поликонденсации с формалином получены два новых олигомера ПНС-1 и ПНС-2. Методами УФ- и ЯМР-спектроскопии установлены их состав и строение. Полученные олигомеры ПНС 2-7-полиметиленафталин- $\alpha$ -сульфонатрий и 3-3,5-7-полиметиленафталин- $\alpha$ -сульфонатрий увеличивают подвижность бетонной смеси с 2,5 см до 9-10 см, т.е. пластичность изменяется с П1 в П3 и повышают прочность бетона до 27% (58,5-66;0 МПа) на 28 сутки по сравнению контролем (52,0МПа). В настоящее время синтезированные вещества проходят углубленные испытания в качестве добавок в бетон. В настоящее время проводятся аналогичные исследования по синтезу  $\beta$ -изомера нафталинсульфонокислота и получению на его основе олигомеров с целью установления влияния изомерного строения исходных сульфокислот на свойства получаемых полиметиленафталинсульфонатных добавок в бетон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. Добавки в бетон. Справочное пособие. – М.: Стройиздат, **1988**. – 575 с.
2. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. – Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Палеотип, **2006**. – 244 с.
3. Касторных Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. – Ростов-на-Дону: Феникс, **2007**. – 221 с.
4. Жунуспаев Д.Е., Дзекунов В.П., Наурызбаев М.К. Суперпластификаторы для бетона на основе нафталина // Вестник НИИСтромпроекта – **2011**. – № 1-2 (25). – С. 3-11.
5. Арынов К.Т., Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З., Досов С.И., Бейсбекова Р.Д. Новые направления оптимизации пластифицирующих свойств полиметиленафталинсульфонатов // Казак – **2011**. – №3 (33). – С. 35-37.
6. Арынов К.Т., Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З., Досов С.И., Бейсбекова Р.Д., Туленов М.С. Влияние новых полиметиленафталинсульфонатов (ПНС) на прочность бетона // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. – **2011**. – №4 (388). – С. 67-69.
7. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, **1963**. – С. 125-173.
8. <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR006997.PDF>

## REFERENCES

1. Ramachandran V.S., Fel'dman R.F., Kolleparadi M. *M.: Strojizdat, 1988.* – 575 s. (in Russ.).
2. Izotov V.S., Sokolova Ju.A. *Kazanskij gosudarstvennyj arhitekturno-stroitel'nyj universitet: Paleotip, 2006.* – 244 s. (in Russ.).
3. Kastornyh L.I. *Rostov na donu: Feniks, 2007.* – 221 s. (in Russ.).
4. Zhunuspaev D.E., Dzekunov V.P., Nauryzbaev M.K. *Vestnik niistromprojekta – 2011.* – № 1-2 (25). – S. 3-11. (in Russ.).
5. Arynov K.T., Aueshov A.P., Eskibaeva CH.Z., Dosov S.I., Bejsbekova R.D. *Kahak – 2011.* – №3 (33). – S. 35-37. (in Russ.).
6. Arynov K.T., Aueshov A.P., Eskibaeva CH.Z., Dosov S.I., Bejsbekova R.D., Tulenov M.S. *Izv. NAN RK. Ser. Himii i tehnologii. – 2011.* – №4 (388). – S. 67-69. (in Russ.).
7. Donaldson N. *M.: Goshimizdat, 1963.* – S. 125-173. (in Russ.).
8. <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/fnmr006997.pdf>

*Арынов Қ.Т., Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З.*

**$\alpha$ -НАФТАЛИНСУЛЬФОҚЫШҚЫЛЫНЫҢ НАТРИЙ ТҰЗЫНЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ  
ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТ ОЛИГОМЕРЛЕРІНІҢ ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН СИНТЕЗІ**

Нафталин- $\alpha$ -сульфоқышқылының натрий тұзының ( $\alpha$ -НСNa) және оның формальдегидпен конденсациясы негізінде алынған полиметиленсульфонаттар (ПНС) олигомерлерінің синтезінің, оларды бөліп алудың, құрамы мен құрылысын УФ-, ИҚ-, ЯМР-спектроскопия әдістерімен тағайындаудың, сондай-ақ ПНС олигомерлерінің бетонның қасиеттеріне әсерінің алдын ала сынақ нәтижесі келтірілген.

*Arynov K.T., Aueshov A.P., Eskibayeva Ch.Z.*

MODIFIED SYNTHESIS OF  $\alpha$ -NAPHTHALENESULFONIC ACID SODIUM SALT  
AND ITS POLYMETHYLENE-NAPHTHALENESULFONATE OLIGOMERS

The results of synthesis, extraction and determination of composition of individual  $\alpha$ -naphthalenesulfonic sodium salt and polymethylene-naphthalenesulfonate oligomers produced on the reaction of condensation of synthesized salt and formaldehyde using UV, NMR spectroscopy, as well as preliminary data on influence of polymethylene-naphthalenesulfonate oligomers upon concrete properties.

УДК 541.13:546.19

М.М. ДОСПАЕВ, А.К. БАЕШОВА, И.В. ФИГУРИНЕНЕ,  
Д.М. ДОСПАЕВ, Е.И. МАЛАШКЕВИЧУТЕ

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕМЕННОТОКОВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО ОКСИДА МЕДИ (I)

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;  
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби;  
Карагандинский Государственный Технический Университет

*Показана возможность получения оксида меди(I) промышленным переменным током. Получена математическая модель выхода по току оксида меди(I) при последовательном изучении влияния факторов методом Зейделя-Гаусса. Описана наиболее сложная форма экстремальной экспериментальной зависимости с фиксированным максимумом.*

Порошок оксида меди(I) является основным компонентом в пасте ППВС, которую используют для пайки стальных деталей серийного производства на предприятиях автомобилестроения и специального машиностроения [1].

Порошки оксида меди(I) применяют в технике полупроводников в качестве катализатора для кислородного электрода топливного элемента с твердым электролитом химического реактива [2], для изготовления противоизносных присадок в качестве основного компонента, создающего эффект безызносности при трении.

Известны следующие способы получения оксида меди(I): пирометаллургический, химический, гидротермальный, электрохимический.

Пирометаллургический способ получения оксида меди(I) предусматривает обработку порошка меди в атмосфере технического азота при температуре 1273 К, нагрев и охлаждение проводят в атмосфере чистого азота [3].

Недостатками пирометаллургических методов является периодичность и низкая производительность метода, высокая себестоимость продукта, применение ручного труда. Низкая дисперсность порошка требует дополнительной стадии измельчения готовой продукции.

Химические методы основаны на восстановлении солей меди(II) из растворов сульфитом натрия, оксидом углерода, водородом, глюкозой или диоксидом серы. Недостатками химических методов являются низкая скорость и периодичность процессов, отсутствие автоматизации и механизации, повышенное содержание примесей и необходимость доизмельчения осадка.

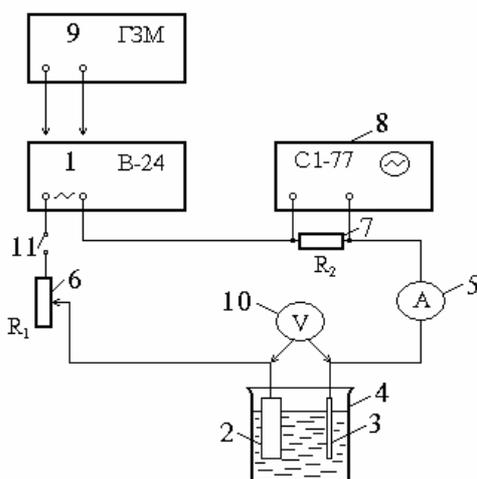
Гидротермальный способ основан на обработке медно-ацетатных пульп газообразным водородом при повышенном давлении и температуре в замкнутом цикле «выщелачивание – автоклавное осаждение» с количественной регенерацией растворителя [4, 5]. Однако данная технология отличается периодичностью процесса, использованием дефицитных исходных продуктов, повышенной взрывоопасностью в связи с применением газообразного водорода.

Электрохимические методы получения оксида меди(I) базируются на анодном окислении металлической меди в щелочном хлоридсодержащем растворе при плотности тока 100-1500 А/м<sup>2</sup>. Основным преимуществом электрохимического метода является возможность получения осадка высокого качества с меньшим размером частиц, что исключает дополнительную стадию его обработки – доизмельчение. Однако недостаточная изученность электрохимических процессов, протекающих на электродах, механизма образования порошка, причин возникновения и методов устранения металлической меди и оксида меди(II) сдерживают промышленное развитие электрохимического метода получения оксида меди(I). Особое значение приобретает поиск режима процесса получения чистого порошка оксида меди(I), не содержащего металлическую медь

и оксид меди(II), и разработка технологии синтеза препарата с целью организации его промышленного производства.

Таким образом, с начала развития электрохимической технологии все пути совершенствования ее процессов сводились к изменению физико-химических условий электролиза, тогда как его основа – питающий ванну постоянный ток – долгое время остается неизменной. Использование постоянного тока ведет к большим материальным затратам из-за применения дорогостоящего и дефицитного оборудования – выпрямителя тока, а также дополнительным расходам на содержание обслуживающего персонала. В этой связи наибольший интерес представляют работы по исследованию электродных процессов при нестационарных электрохимических режимах. При электролизе с применением различных форм тока, отличных от постоянного, становится возможным проведение ряда электрохимических процессов с лучшими показателями [6, 7].

В настоящей работе изучено образование оксида меди(I) в определенных условиях при электролизе переменным током промышленной частоты. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки [8]. Схема установки электролизера, предназначенного для получения оксидов одновалентной меди промышленным переменным током, приведена на рисунке 1.



1 – источник переменного тока; 2 – медный электрод; 3 – титановый электрод; 4 – стеклянный электролизер; 5 – амперметр; 6 – переменное сопротивление – 6 Ом; 7 – сопротивление – 1 Ом; 8 – осциллограф; 9 – генератор переменного тока звуковой частоты; 10 – вольтметр; 11 – ключ;

**Рис. 1.** Электрическая схема установки электролизера для получения оксида меди(I) промышленным переменным током

При последовательном изучении влияния факторов методом Зейделя-Гаусса исследовано влияние плотности тока на титановом, медном электродах, концентрации смеси хлорида и гидроксида натрия, температуры электролита, частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I). Были построены точечные графики частных зависимостей, которые приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

На рисунке 1 а показаны данные, характеризующие влияние плотности тока на титановом электроде на выход по току оксида меди(I). По мере увеличения плотности тока в интервале 5000-16000 А/м<sup>2</sup> выход по току оксида меди(I) растет с 68,62 до 93,51% соответственно. Незначительное повышение плотности тока выше 16000 А/м<sup>2</sup> приводит к резкому снижению выхода по току оксида меди(I). По-видимому, при относительно высоких плотностях тока на титановом электроде образуется более рыхлая оксидная пленка, обладающая более низкими полупроводниковыми свойствами. Общий вид подобных зависимостей предлагается в форме с фиксированным положением максимума,  $x_0, y_0$ .

$$y = y_0 (x^{e/\ln x_0} e^{-x^{1/\ln x_0}})^n \quad (1)$$

где остается неизвестным показатель  $n$ .

При  $n=1$  это уравнение приобретает некоторую каноническую форму, однако она не может быть универсальной для различного распределения экспериментальных данных – плавного с пологом максимумом при  $0 < n \leq 1$  и резкого с острым максимумом при  $n \gg 1$ . Поэтому рекомендуется обработка экспериментальных данных  $x_i, y_i$  путем линеаризации зависимости (1) с обозначением

$$X_i = x_i^{e/\ln x_0} e^{-x_i^{1/\ln x_0}} \quad (2)$$

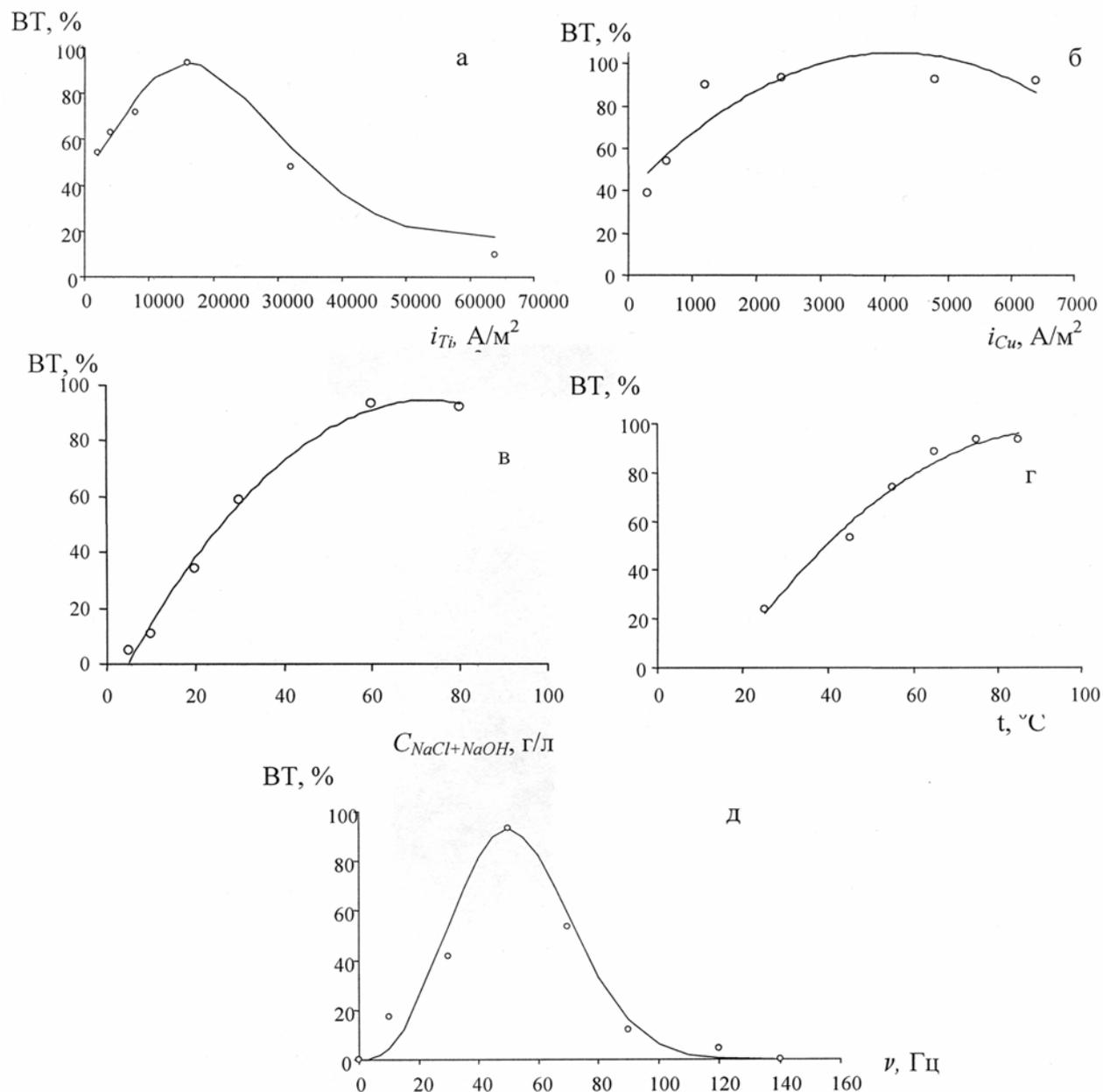
и ее логарифмированием

$$\ln y_i = \ln y_0 + n \ln X_i, \quad (3)$$

откуда находятся значения  $n_i$  для всех точек, кроме  $x=0, y=0$  и  $x_0, y_0$ . В результате получена зависимость ВТ от  $i_{Tl}$  (см. табл.2).

**Таблица 1.** Зависимость экспериментальных (Э) и расчетных (Р) значений выхода по току (ВТ) оксида меди(II) от плотности тока на титановом ( $i_{Tl}$ ), медном электродах ( $i_{Cu}$ ), концентрации смеси хлорида и гидроксида натрия ( $C_{NaCl+NaOH}$ ), температуры ( $t$ ), частоты переменного тока ( $\nu$ )

Фактор		ВТ <sub>э</sub> , %	ВТ <sub>р</sub> , % из табл.2	ВТ <sub>р</sub> , % (9)
$i_{Tl}, A/m^2$ ( $i_{Cu} - 2400 A/m^2, t - 75 ^\circ C,$ $C_{NaCl+NaOH} - 60 г/л, \tau - 60$ мин, $\nu - 50$ Гц)	2000	54,32	52,77	52,06
	4000	62,83	60,93	60,11
	8000	71,74	77,40	76,35
	16000	93,51	93,51	92,25
	32000	48,3	56,34	55,58
	64000	9,95	17,69	17,45
$i_{Cu}, A/m^2$ ( $i_{Tl} - 16000 A/m^2,$ $C_{NaCl+NaOH} - 60 г/л, t - 75 ^\circ C,$ $\tau - 60$ мин, $\nu - 50$ Гц)	300	38,43	47,40	47,89
	600	51,72	55,83	56,41
	1200	92,78	70,53	71,27
	2400	93,51	91,29	92,25
	4800	93,27	98,25	99,28
	6400	92,78	77,29	78,10
$C_{NaCl+NaOH} г/л$ ( $i_{Tl} - 16000 A/m^2,$ $i_{Cu} - 2400 A/m^2, t - 75 ^\circ C, \tau - 60$ мин, $\nu - 50$ Гц)	5:1	4,87	0,715	0,72
	10:1	10,96	14,06	14,19
	20:1	34,11	37,69	38,03
	30:1	58,75	57,25	57,76
	60:1	93,51	91,43	92,25
	80:1	92,46	93,813	94,66
$t, ^\circ C,$ ( $i_{Tl} - 16000 A/m^2,$ $i_{Cu} - 2400 A/m^2,$ $C_{NaCl+NaOH} - 60 г/л,$ $\tau - 60$ мин, $\nu - 50$ Гц)	25	24,11	22,05	1,00
	45	53,31	59,43	22,23
	55	74,18	73,33	59,91
	65	88,32	84,02	84,69
	75	93,51	91,51	92,25
	85	93,38	95,81	96,58
$\nu, Гц$ ( $i_{Tl} - 16000 A/m^2,$ $i_{Cu} - 2400 A/m^2, C_{NaCl+NaOH} - 60 г/л,$ $t - 75 ^\circ C, \tau - 60$ мин)	0	0	0	0
	10	17,3	4,6	4,54
	30	41,7	53,7	52,97
	50	93,51	93,51	92,25
	70	53,6	58,7	57,91
	90	11,8	15,8	15,58
	120	4,4	0,6	0,59
	140	0	0,02	0,019



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (см.табл2);  
 а – влияние плотности тока на титановом электроде; б – влияние плотности тока на медном электроде;  
 в – влияние концентрации; г – влияние температуры; д – влияние частоты переменного тока

**Рис. 1.** Зависимости выхода по току оксида меди(I) от заданных факторов

Исследовано влияние плотности тока на медном электроде на выход по току оксида меди(I) (рис.1, б), при этом плотность тока на титановом электроде при получении оксида меди(I) поддерживалась на уровне  $16000 A/m^2$ .

Результаты проведенных исследований показывают, что в интервале плотностей тока на медном электроде  $500-2400 A/m^2$  выход по току оксида одновалентной меди повышается примерно на 60%, составляя при плотности тока  $2400 A/m^2$  – 93,51%. Увеличение плотности тока до  $6000 A/m^2$  практически не влияет на выход по току.

Образование оксида меди(I) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды можно объяснить следующим образом. В анодном полупериоде на титановом электроде образуется оксидная пленка, препятствующая протеканию

электрохимического процесса. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород:



а также частично восстанавливается оксидная пленка титана. При этом медный электрод будет находиться в анодном полупериоде, т.е. происходит его растворение с образованием ионов одновалентной меди:



Возможно образование комплексов меди(I) типа  $\text{CuCl}_4^{3-}$  и  $\text{CuCl}_3^{2-}$ , в водном растворе хлорид меди гидролизуетя:



Кроме того, хлорид меди(I) в объеме раствора взаимодействует с  $\text{OH}^-$  ионами, образовавшимися в катодном полупериоде на титановом электроде:



В твердой фазе  $\text{CuOH}$  неустойчив и переходит в оксид одновалентной меди



На выход по току существенное влияние оказывает исходная концентрация смеси раствора хлорида и гидроксида натрия (рис.1, в). Невысокий выход по току оксида меди(I) (45%) в интервале концентрации  $C_{\text{NaCl}+\text{NaOH}}$  от 5 до 40 г/л, по-видимому, можно объяснить одновременным образованием на поверхности электрода, наряду с оксидом меди(II) также и труднорастворимых соединений меди с хлором, которые приводят к частичной пассивации электрода. При высоких концентрациях хлорида натрия в приэлектродном слое образуются комплексы типа  $\text{CuCl}_3^{2-}$  и  $\text{CuCl}_2^-$ , поэтому пассивация медного электрода исключена. Выход по току оксида меди(I) при этом увеличивается до 93,51%. Дальнейшее повышение концентрации гидроксида натрия приводит к некоторому снижению выхода по току. Это, вероятно, связано с тем, что при увеличении концентрации гидроксида натрия в растворе образуется избыточное количество гидроксид-ионов, возрастает устойчивость гидроксокомплексов двухвалентной меди и происходит частичное образование оксида меди(II).

Температура раствора (рис. 1, г) смеси хлорида и гидроксида натрия существенно влияет на выход по току оксида меди(I). Так, при температурах до 40 °С скорость реакций (4) и (5) сравнительно низки, поэтому выход по току оксида меди(I) составляет лишь 49,85%. При температуре выше 75 °С выход по току достигает 93,8%. Таким образом, повышение температуры раствора хлорида и гидроксида натрия приводит к значительному ускорению реакции перехода неустойчивых хлоридных комплексов меди в оксид меди(I).

Характер зависимости от частоты переменного тока на выход по току оксида меди(I) описывается уравнением типа (1). Как показали исследования, самые высокие значения выхода по току достигаются при частоте переменного тока 50 Гц.

При низкой частоте переменного тока (от 0 до 30 Гц) выход по току составляет всего лишь 17,3-41,7%. По-видимому, при низких частотах на поверхности титанового электрода образуются оксидные пленки рыхлой структуры, которые не обеспечивают вентильные свойства титанового электрода. Это обеспечение реализуется при 50 Гц. При более высоких частотах (выше 50 Гц) выход по току уменьшается, что связано со снижением растворимости медного электрода в анодном полупериоде. Кроме того, низкий выход по току при высоких значениях частоты объясняется образованием оксидных пленок на титане, толщина которых значительно ниже тех, которые образуются в оптимальных условиях, что также приводит к ухудшению вентильных свойств электрода.

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции  $R$  и его значимости  $t_R$  (таблица 2).

**Таблица 2.** Коэффициент корреляции R и его значимость  $t_R$  для частных функций выхода по току оксида меди(I)

Функция выхода по току, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = 93,51(i_{Ti}^{e/\ln 16000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 16000}})^{-4,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0034 i_{Ti} + 3,148}$	0,973	36,50 > 2	значима
$BT = -4,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0317 i_{Cu} + 39,248$	0,830	5,347 > 2	значима
$BT = -0,0204 C^2 + 2,9753 C - 13,651$	0,9937	9,597 > 2	значима
$BT = -0,016 t^2 + 2,9893 t - 42,683$	0,9815	23,46 > 2	значима
$BT = 93,51(v^{e/\ln 50} e^{-v^{1/\ln 50}})^{10+0,5v}$	0,972	43,08 > 2	значима

Полученные уравнения для выхода по току оксида меди(I) (таблица 2) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются согласно [9, 10] в виде их произведения с нормировкой по центральному экспериментальному значению в степени (n-1), где n – число частных функций. Для общих по всем функциям условий ( $i_{Ti}$  – 16000 А/м<sup>2</sup>,  $i_{Cu}$  – 2400 А/м<sup>2</sup>,  $C_{NaCl+NaOH}$  – 60 г/л,  $t$  – 75 °С,  $\tau$  – 60 мин,  $v$  – 50 Гц) значение  $BT_{ц} = 92,25\%$ . При этом обобщенное уравнение выразится как

$$BT = \frac{93,51(i_{Ti}^{e/\ln 16000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 16000}})^{-4,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0034 i_{Ti} + 3,148} (-4,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0317 i_{Cu} + 39,248)}{92,25^4 [2,9753 C - 0,0204 C^2 - 13,651] (-0,016 t^2 + 2,9893 t - 42,683) 93,51(v^{e/\ln 50} e^{-v^{1/\ln 50}})^{10+0,5v} ]^{-1}} \quad (9)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определим значения  $R=0,8185$  и  $t_R=13,58 > 2$ , что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением. Доверительный интервал, вычисленный через  $t_R$  [11], составляет 7,3%.

С использованием полученной модели процесса (8) была построена номограмма для выхода по току оксида одновалентной меди (таблица 3). С использованием номограммы можно определить оптимальные области ведения процесса.

**Таблица 3.** Номограмма выхода по току оксида одновалентной меди от заданных факторов

$i_{Ti}$ , А/м <sup>2</sup>	$i_{Cu}$ , А/м <sup>2</sup>	5000				16000				30000				50000			
		800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500	800	1500	2400	5500
45	40	24,77	31,1	36,84	37	35,5	44,6	52,9	53,04	23,7	29,72	35,3	35,38	8,48	10,6	12,6	12,7
	50	28,38	35,6	42,21	42,3	40,7	51,1	60,6	60,77	27,2	34,05	40,4	40,53	9,72	12,2	14,5	14,5
	60	24,95	31,3	37,12	37,2	35,8	44,9	53,3	53,44	23,9	29,95	35,5	35,64	8,54	10,7	12,7	12,7
	90	4,795	6,01	7,132	7,16	6,88	8,63	10,2	10,27	4,59	5,754	6,83	6,849	1,64	2,06	2,44	2,45
60	40	32,95	41,3	49,01	49,2	47,3	59,3	70,3	70,57	31,5	39,55	46,9	47,07	11,3	14,1	16,8	16,8
	50	37,75	47,3	56,15	56,3	54,2	67,9	80,6	80,85	36,1	45,31	53,7	53,93	12,9	16,2	19,2	19,3
	60	33,2	41,6	49,38	49,5	47,6	59,7	70,9	71,1	31,8	39,84	47,3	47,42	11,4	14,3	16,9	17
	90	6,379	8	9,488	9,52	9,15	11,5	13,6	13,66	6,11	7,655	9,08	9,112	2,18	2,74	3,25	3,26
75	40	38,14	47,8	56,72	56,9	54,7	68,6	81,4	81,67	36,5	45,77	54,3	54,47	13,1	16,4	19,4	19,5
	50	43,69	54,8	64,99	65,2	62,7	78,6	93,3	93,57	41,8	52,43	62,2	62,41	15	18,8	22,2	22,3
	60	38,42	48,2	57,15	57,3	55,1	69,1	82	82,28	36,8	46,11	54,7	54,88	13,2	16,5	19,6	19,6
	90	7,383	9,26	10,98	11	10,6	13,3	15,8	15,81	7,07	8,86	10,5	10,54	2,53	3,17	3,76	3,77
85	40	39,93	50,1	59,38	59,6	57,3	71,8	85,2	85,5	38,2	47,91	56,8	57,03	13,7	17,1	20,3	20,4
	50	45,74	57,4	68,04	68,3	65,6	82,3	97,6	97,96	43,8	54,89	65,1	65,34	15,7	19,6	23,3	23,4
	60	40,22	50,4	59,83	60	57,7	72,4	85,9	86,14	38,5	48,27	57,3	57,45	13,8	17,3	20,5	20,6
	90	7,729	9,69	11,5	11,5	11,1	13,9	16,5	16,55	7,4	9,275	11	11,04	2,65	3,32	3,94	3,95
45	40	24,77	31,1	36,84	37	35,5	44,6	52,9	53,04	23,7	29,72	35,3	35,38	8,48	10,6	12,6	12,7
	50	28,38	35,6	42,21	42,3	40,7	51,1	60,6	60,77	27,2	34,05	40,4	40,53	9,72	12,2	14,5	14,5
	60	24,95	31,3	37,12	37,2	35,8	44,9	53,3	53,44	23,9	29,95	35,5	35,64	8,54	10,7	12,7	12,7
	90	4,795	6,01	7,132	7,16	6,88	8,63	10,2	10,27	4,59	5,754	6,83	6,849	1,64	2,06	2,44	2,45
60	40	32,95	41,3	49,01	49,2	47,3	59,3	70,3	70,57	31,5	39,55	46,9	47,07	11,3	14,1	16,8	16,8
	50	37,75	47,3	56,15	56,3	54,2	67,9	80,6	80,85	36,1	45,31	53,7	53,93	12,9	16,2	19,2	19,3
	60	33,2	41,6	49,38	49,5	47,6	59,7	70,9	71,1	31,8	39,84	47,3	47,42	11,4	14,3	16,9	17
	90	6,379	8	9,488	9,52	9,15	11,5	13,6	13,66	6,11	7,655	9,08	9,112	2,18	2,74	3,25	3,26

Окончание таблицы 3

75	40	38,14	47,8	56,72	56,9	54,7	68,6	81,4	81,67	36,5	45,77	54,3	54,47	13,1	16,4	19,4	19,5
	50	43,69	54,8	64,99	65,2	62,7	78,6	93,3	93,57	41,8	52,43	62,2	62,41	15	18,8	22,2	22,3
	60	38,42	48,2	57,15	57,3	55,1	69,1	82	82,28	36,8	46,11	54,7	54,88	13,2	16,5	19,6	19,6
	90	7,383	9,26	10,98	11	10,6	13,3	15,8	15,81	7,07	8,86	10,5	10,54	2,53	3,17	3,76	3,77
85	40	39,93	50,1	59,38	59,6	57,3	71,8	85,2	85,5	38,2	47,91	56,8	57,03	13,7	17,1	20,3	20,4
	50	45,74	57,4	68,04	68,3	65,6	82,3	97,6	97,96	43,8	54,89	65,1	65,34	15,7	19,6	23,3	23,4
	60	40,22	50,4	59,83	60	57,7	72,4	85,9	86,14	38,5	48,27	57,3	57,45	13,8	17,3	20,5	20,6
	90	7,729	9,69	11,5	11,5	11,1	13,9	16,5	16,55	7,4	9,275	11	11,04	2,65	3,32	3,94	3,95
45	40	24,77	31,1	36,84	37	35,5	44,6	52,9	53,04	23,7	29,72	35,3	35,38	8,48	10,6	12,6	12,7
	50	28,38	35,6	42,21	42,3	40,7	51,1	60,6	60,77	27,2	34,05	40,4	40,53	9,72	12,2	14,5	14,5
	60	24,95	31,3	37,12	37,2	35,8	44,9	53,3	53,44	23,9	29,95	35,5	35,64	8,54	10,7	12,7	12,7
	90	4,795	6,01	7,132	7,16	6,88	8,63	10,2	10,27	4,59	5,754	6,83	6,849	1,64	2,06	2,44	2,45
60	40	32,95	41,3	49,01	49,2	47,3	59,3	70,3	70,57	31,5	39,55	46,9	47,07	11,3	14,1	16,8	16,8
	50	37,75	47,3	56,15	56,3	54,2	67,9	80,6	80,85	36,1	45,31	53,7	53,93	12,9	16,2	19,2	19,3
	60	33,2	41,6	49,38	49,5	47,6	59,7	70,9	71,1	31,8	39,84	47,3	47,42	11,4	14,3	16,9	17
	90	6,379	8	9,488	9,52	9,15	11,5	13,6	13,66	6,11	7,655	9,08	9,112	2,18	2,74	3,25	3,26
75	40	38,14	47,8	56,72	56,9	54,7	68,6	81,4	81,67	36,5	45,77	54,3	54,47	13,1	16,4	19,4	19,5
	50	43,69	54,8	64,99	65,2	62,7	78,6	93,3	93,57	41,8	52,43	62,2	62,41	15	18,8	22,2	22,3
	60	38,42	48,2	57,15	57,3	55,1	69,1	82	82,28	36,8	46,11	54,7	54,88	13,2	16,5	19,6	19,6
	90	7,383	9,26	10,98	11	10,6	13,3	15,8	15,81	7,07	8,86	10,5	10,54	2,53	3,17	3,76	3,77
85	40	39,93	50,1	59,38	59,6	57,3	71,8	85,2	85,5	38,2	47,91	56,8	57,03	13,7	17,1	20,3	20,4
	50	45,74	57,4	68,04	68,3	65,6	82,3	97,6	97,96	43,8	54,89	65,1	65,34	15,7	19,6	23,3	23,4
	60	40,22	50,4	59,83	60	57,7	72,4	85,9	86,14	38,5	48,27	57,3	57,45	13,8	17,3	20,5	20,6
	90	7,729	9,69	11,5	11,5	11,1	13,9	16,5	16,55	7,4	9,275	11	11,04	2,65	3,32	3,94	3,95
45	40	24,77	31,1	36,84	37	35,5	44,6	52,9	53,04	23,7	29,72	35,3	35,38	8,48	10,6	12,6	12,7
	50	28,38	35,6	42,21	42,3	40,7	51,1	60,6	60,77	27,2	34,05	40,4	40,53	9,72	12,2	14,5	14,5
	60	24,95	31,3	37,12	37,2	35,8	44,9	53,3	53,44	23,9	29,95	35,5	35,64	8,54	10,7	12,7	12,7
	90	4,795	6,01	7,132	7,16	6,88	8,63	10,2	10,27	4,59	5,754	6,83	6,849	1,64	2,06	2,44	2,45
60	40	32,95	41,3	49,01	49,2	47,3	59,3	70,3	70,57	31,5	39,55	46,9	47,07	11,3	14,1	16,8	16,8
	50	37,75	47,3	56,15	56,3	54,2	67,9	80,6	80,85	36,1	45,31	53,7	53,93	12,9	16,2	19,2	19,3
	60	33,2	41,6	49,38	49,5	47,6	59,7	70,9	71,1	31,8	39,84	47,3	47,42	11,4	14,3	16,9	17
	90	6,38	8	9,488	9,52	9,15	11,5	13,6	13,66	6,11	7,655	9,08	9,112	2,18	2,74	3,25	3,26
75	40	38,14	47,8	56,72	56,9	54,7	68,6	81,4	81,67	36,5	45,77	54,3	54,47	13,1	16,4	19,4	19,5
	50	43,69	54,8	64,99	65,2	62,7	78,6	93,3	93,57	41,8	52,43	62,2	62,41	15	18,8	22,2	22,3
	60	38,42	48,2	57,15	57,3	55,1	69,1	82	82,28	36,8	46,11	54,7	54,88	13,2	16,5	19,6	19,6
	90	7,383	9,26	10,98	11	10,6	13,3	15,8	15,81	7,07	8,86	10,5	10,54	2,53	3,17	3,76	3,77
85	40	39,93	50,1	59,38	59,6	57,3	71,8	85,2	85,5	38,2	47,91	56,8	57,03	13,7	17,1	20,3	20,4
	50	45,74	57,4	68,04	68,3	65,6	82,3	97,6	97,96	43,8	54,89	65,1	65,34	15,7	19,6	23,3	23,4
	60	40,22	50,4	59,83	60	57,7	72,4	85,9	86,14	38,5	48,27	57,3	57,45	13,8	17,3	20,5	20,6
	90	7,729	9,69	11,5	11,5	11,1	13,9	16,5	16,55	7,4	9,275	11	11,04	2,65	3,32	3,94	3,95
45	40	24,77	31,1	36,84	37	35,5	44,6	52,9	53,04	23,7	29,72	35,3	35,38	8,48	10,6	12,6	12,7
	50	28,38	35,6	42,21	42,3	40,7	51,1	60,6	60,77	27,2	34,05	40,4	40,53	9,72	12,2	14,5	14,5
	60	24,95	31,3	37,12	37,2	35,8	44,9	53,3	53,44	23,9	29,95	35,5	35,64	8,54	10,7	12,7	12,7
	90	4,795	6,01	7,132	7,16	6,88	8,63	10,2	10,27	4,59	5,754	6,83	6,849	1,64	2,06	2,44	2,45
60	40	32,95	41,3	49,01	49,2	47,3	59,3	70,3	70,57	31,5	39,55	46,9	47,07	11,3	14,1	16,8	16,8
	50	37,75	47,3	56,15	56,3	54,2	67,9	80,6	80,85	36,1	45,31	53,7	53,93	12,9	16,2	19,2	19,3
	60	33,2	41,6	49,38	49,5	47,6	59,7	70,9	71,1	31,8	39,84	47,3	47,42	11,4	14,3	16,9	17
	90	6,38	8	9,488	9,52	9,15	11,5	13,6	13,66	6,11	7,655	9,08	9,112	2,18	2,74	3,25	3,26
75	40	38,14	47,8	56,72	56,9	54,7	68,6	81,4	81,67	36,5	45,77	54,3	54,47	13,1	16,4	19,4	19,5
	50	43,69	54,8	64,99	65,2	62,7	78,6	93,3	93,57	41,8	52,43	62,2	62,41	15	18,8	22,2	22,3
	60	38,42	48,2	57,15	57,3	55,1	69,1	82	82,28	36,8	46,11	54,7	54,88	13,2	16,5	19,6	19,6
	90	7,383	9,26	10,98	11	10,6	13,3	15,8	15,81	7,07	8,86	10,5	10,54	2,53	3,17	3,76	3,77
85	40	39,93	50,1	59,38	59,6	57,3	71,8	85,2	85,5	38,2	47,91	56,8	57,03	13,7	17,1	20,3	20,4
	50	45,74	57,4	68,04	68,3	65,6	82,3	97,6	97,96	43,8	54,89	65,1	65,34	15,7	19,6	23,3	23,4
	60	40,22	50,4	59,83	60	57,7	72,4	85,9	86,14	38,5	48,27	57,3	57,45	13,8	17,3	20,5	20,6
	90	7,729	9,69	11,5	11,5	11,1	13,9	16,5	16,55	7,4	9,275	11	11,04	2,65	3,32	3,94	3,95

Таким образом, нами впервые показана возможность получения оксида меди (I) промышленным переменным током, а также установлено, что на процесс формирования оксида меди(I) существенное влияние оказывает плотность и частота переменного тока на титановом и медном электродах, концентрация электролита и температура раствора.

Предложена формула для описания экспериментальных данных зависимостью с фиксированным положением максимума в диапазоне от  $x=0$ ,  $y=0$ , до  $x \rightarrow \infty$ ,  $y \rightarrow 0$ . На основании проведенных исследований разработан способ получения оксида меди (I) [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корешков Г.В., Коробицын Б.И. и др. Технология электролитического получения закиси меди // Цветные металлы, 1984. – №4.-С.28-29.

2. Nokamura O., Adachi M. and others. Copper(I) oxide as oxygen electrode catalyst in a Solid electrolyte, fuel. cell. // *Materials Research Bulletin*, 1985.-V-20.-№3. -P.293-297.
3. Брауэр Г. Руководство по препаратной неорганической химии. – Л.: ИЛ, 1956, – 895с.
4. А.с. № 891565 СССР. Способ получения закиси меди. / Лебедь А.Б. Набойченко С.С. и др. // Оpubл. в БИ, 1981.
5. Лебедь А.Б., Набойченко С.С. и др. Гидротермальное получение закиси меди // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. Орджоникидзе*, 1982. – №5.-С.21-23.
6. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. Нестационарный электролиз. Волгоград.: Нижневолжская. 1972. 159 с.
7. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.:Химия. -1977. -263 с.
8. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. -М.: Высшая школа. -1965. -334 с.
9. Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса// *Вестник АН Каз ССР*.-1978.-№4.-С.31-38.
10. Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов// *Доклады Национальной академии наук РК*.- 2008.-№2.-С.13-18.
11. Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // *Вестник МОН РК, НАН РК*.- 2000.-№4.- С.22-30.
12. Предварительный патент РК № 20739 от 25.11.2006 . Доспаев М.М./ Способ получения оксида одновалентной меди.

*Доспаев М.М., Баешова А.К., Фигуринене И.В.,  
Доспаев Д.М., Малашкевичуте Е.И.*

#### МЫС(I) ТОТЫҒЫ ҰТАҒЫНЫҢ ТҮЗІЛУІНЕ ӘРТҮРЛІ АЙНЫМАЛЫТОҚТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗ ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Өндірістік айнымалы токпен мыс (I) тотығын алу мүмкіндігі көрсетілген. Зейдель-Гаусс әдісімен әртүрлі факторларды зерттей отырып мыс(I) тотығының ток шығымының математикалық үлгісі алынды. Анықталған максимумы бар қызылтаяң тәжірибелік тәуелділіктің аса күрделі формуласы өрнектелді.

*Dospaev M.M., Baechova A.K., Figurinene I.V.,  
Dospaev D.M., Malachkevicyte E.I.*

#### EDUCATION COPPER OXIDE(I) AT ELECTROLYSIS BY AN ALTERNATING CURRENT OF INDUSTRIAL FREQUENCY

The opportunity of copper oxide (I) reception by an industrial variable current is shown. The mathematical model of an output on a current of copper oxide (I) is received at consecutive study of influence of the factors by a method Zeidele-Gausse. The most complex form of extreme experimental dependence with the fixed maximum is described.

УДК 541.13:546.19

М.М. ДОСПАЕВ<sup>1</sup>, Н.Ю. ЛУ,  
И.В. ФИГУРИНЕНЕ<sup>1</sup>, Д.М. ДОСПАЕВ<sup>1</sup>, С.С. КВОН<sup>2</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОГО ОКСИДА МЕДИ (II) В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕМЕННОТОКОВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева»<sup>1</sup>;  
Карагандинский государственный технический университет<sup>2</sup>

*Показана возможность получения оксида меди(II) промышленным переменным током, а также установлено, что на процесс формирования оксида меди(II) существенное влияние оказывает плотность и частота переменного тока на титановом и медном электродах, концентрация электролита и температура раствора. Получена математическая модель выхода по току оксида меди (II), с помощью которой рассчитана номограмма*

Развитие и совершенствование процессов электроосаждения металлов из водных растворов солей, а также их интенсификация шли по разным направлениям. С одной стороны, большое внимание уделялось повышению рабочей плотности тока за счет непрерывного перемешивания электролита, подогрева, применения подвижных электродов. С другой стороны, для получения высококачественной продукции изменялись природа и состав электролита, разрабатывались различного рода комплексные растворы сложного состава. Наряду с этим в практике электроосаждения металлов получили широкое применение поверхностно-активные вещества. Таким образом, с начала развития электрохимической технологии все пути совершенствования ее процессов сводились к изменению физико-химических условий электролиза, тогда как его основывающий ванну постоянный ток долгое время остается неизменным. Использование постоянного тока ведет к большим материальным затратам из-за применения дорогостоящего и дефицитного оборудования- выпрямителя тока, а также к дополнительным расходам на содержание обслуживающего персонала. В этой связи наибольший интерес представляют работы по исследованию электродных процессов при нестационарных электрохимических режимах. При электролизе с применением различных форм тока, отличных от постоянного, становится возможным проведение ряда электрохимических процессов с лучшими показателями [1, 2].

В настоящей работе изучены условия образования оксида меди(II) при электролизе переменным током промышленной частоты. Электролиз проводили в нейтральной среде в растворе сульфата натрия с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован нами исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки [3].

После окончания опыта полученный порошок оксида двухвалентной меди фильтровали, тщательно отмывали от электролита дистиллированной водой и для предотвращения окисления обрабатывали 0,05%-ным раствором мыла.

При последовательном изучении факторов методом Зейделя-Гаусса изучено влияние плотности тока на титановом и медном электродах, концентрации сульфата натрия, температуры электролита, продолжительности электролиза на выход по току оксида меди(II). Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1 и на рис.1.

Повышение плотности тока на титановом электроде (табл.1) способствует увеличению выхода по току оксида меди(II) особенно в интервале плотностей тока 5000-75000 А/м<sup>2</sup>, что объясняется параллельным возрастанием скорости формирования полупроводниковых оксидных пленок на поверхности титанового электрода в анодном полупериоде. При плотности тока на титановом электроде 75000 А/м<sup>2</sup> выход по току достигает максимального значения 96,5%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току оксида меди(II). Общий вид этой зависимости описали уравнением в форме с фиксированным положением максимума,  $x_0, y_0$  [4]

$$y = y_0 (x^{e/\ln x_0} e^{-x^{1/\ln x_0}})^n \quad (1)$$

где остается неизвестным показатель  $n$ .

Поэтому обработку экспериментальных данных  $x_i, y_i$  проводим путем линеаризации зависимости (1) с обозначением

$$X_i = x_i^{e/\ln x_0} e^{-x_i^{1/\ln x_0}} \quad (2)$$

и ее логарифмированием

$$\ln y_i = \ln y_0 + n \ln X_i, \quad (3)$$

откуда находят значения  $n_i$  для всех точек, кроме  $x=0, y=0$  и  $x_0, y_0$ .

В результате получена зависимость ВТ от плотности тока на  $i_{TI}$  (табл.2).

Результаты проведенных исследований показывают, что в интервале плотностей тока на медном электроде 600-2000 А/м<sup>2</sup> выход по току оксида меди(II) повышается примерно на 60%, составляя при плотности тока 2000 А/м<sup>2</sup> 96,5%. Увеличение плотности тока выше 2000 А/м<sup>2</sup> практически не влияет на выход по току. Незначительное снижение выхода по току при 4000 А/м<sup>2</sup> объясняется частичной пассивацией медного электрода.

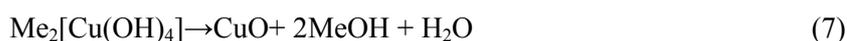
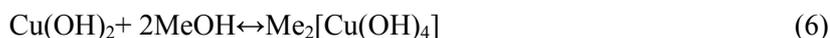
Образование оксида меди(II) при пропускании синусоидального переменного тока через медный и титановый электроды можно объяснить следующим образом. В анодном полупериоде на титановом электроде образуется оксидная пленка, препятствующая протеканию электрохимического процесса. В катодном полупериоде на титановом электроде выделяется газообразный водород



а также частично восстанавливается оксидная пленка титана. При этом медный электрод будет находиться в анодном полупериоде, т.е. происходит его растворение. В объеме раствора гидроксид-ион взаимодействует с ионами меди (II) с образованием гидроксида меди



который в зависимости от условий дегидратируется с образованием оксида меди(II) [5]:



На выход по току существенное влияние оказывает исходная концентрация раствора электролита. Так, с повышением концентрации сульфата натрия (табл.1) до 70 г/л выход по току оксида меди(II) увеличивается, а дальнейшее повышение его концентрации практически не влияет на выход по току.

Температура раствора сульфата натрия в исследуемом интервале существенно влияет на выход по току оксида меди(II) (рис.9, г). Следует отметить, что в интервале температур 25-60 °С при электролизе образуется осадок голубого цвета, основной сульфат меди-  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Последний уже при 70 °С переходит в оксида меди(II) и имеет темно-коричневый цвет. Эти выводы подтверждаются результатами химического и рентгенофазового анализов.

Продолжительность электролиза в интервале 15-60 минут соответствует выходу по току оксида меди(II) 28,6 – 96,5% (рис.9, д). Низкий выход по току при вышеуказанных значениях продолжительности электролиза можно объяснить низкой скоростью процесса дегидратации соединений основных сульфатов меди, т.е. перехода их в оксид меди(II). Увеличение продолжительности выше 60 минут не приводит к изменению выхода по току.

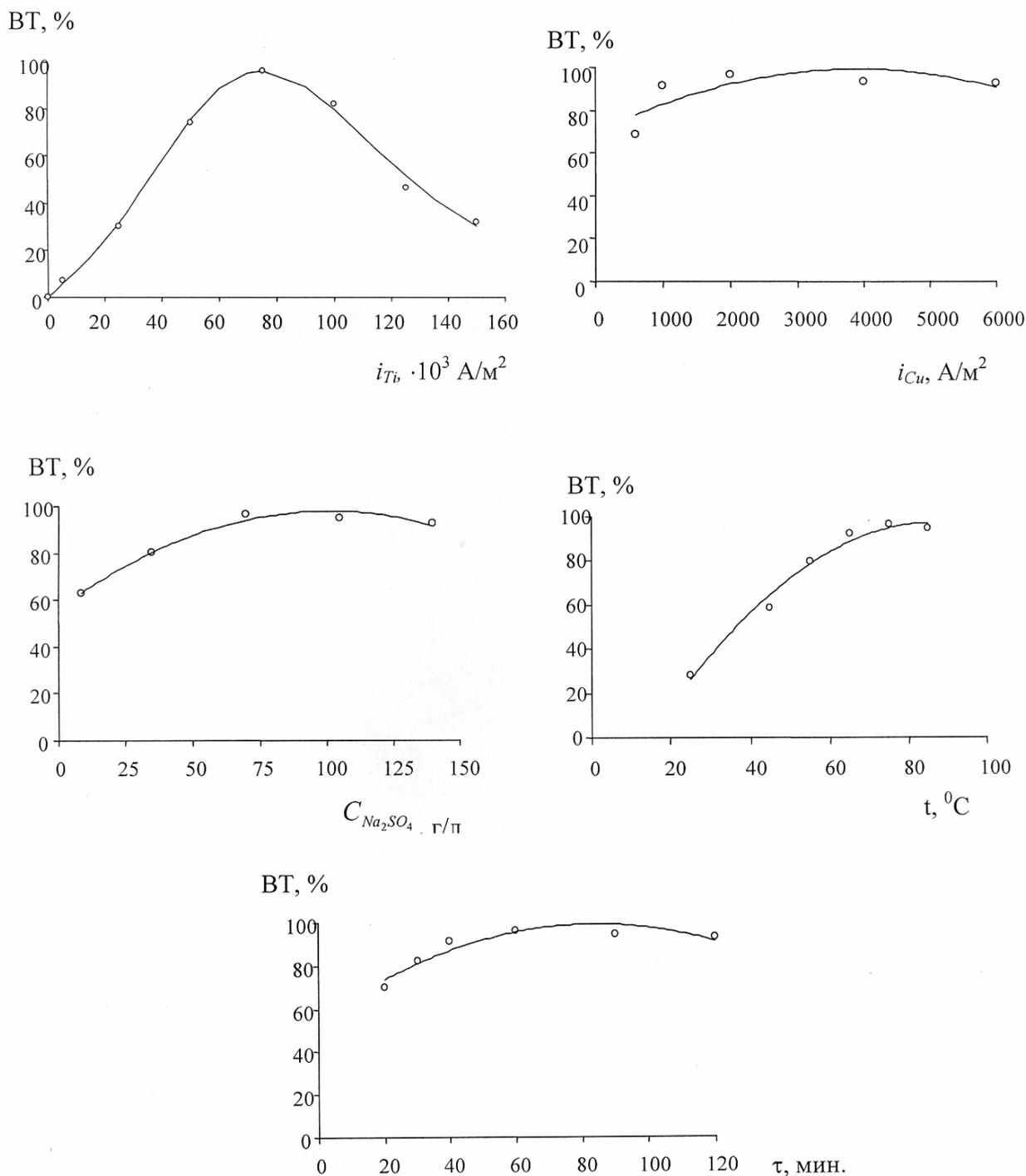
Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции  $R$  и его значимости  $t_R$  (таблица 2).

**Таблица 1.** Зависимость экспериментальных (Э) и расчетных (Р) значений выхода по току (ВТ) оксида меди(II) при электролизе переменным током промышленной частоты от плотности тока на титановом ( $i_{Ti}$ ), медном электродах ( $i_{Cu}$ ), концентрации сульфата натрия ( $C_{Na_2SO_4}$ ), температуры ( $t$ ), продолжительности электролиза ( $\tau$ )

Фактор		ВТ <sub>э</sub> , %	ВТ <sub>р</sub> , % из табл.2	ВТ <sub>р</sub> , % (9)
$i_{Ti}$ , А/м <sup>2</sup> ( $i_{Cu}$ – 2000А/м <sup>2</sup> , $t$ – 75 °С, $C_{Na_2SO_4}$ – 70г/л, $\tau$ – 60 мин, $\nu$ – 50 Гц)	0	0	0	0
	5000	6,89	5,57	5,46
	25000	30,1	31,42	30,83
	50000	74,4	75,46	74,04
	75000	96,5	96,50	94,68
	100000	82,41	80,19	78,68
	125000	46,38	51,59	50,62
$i_{Cu}$ , А/м <sup>2</sup> ( $i_{Ti}$ – 75000А/м <sup>2</sup> , $C_{Na_2SO_4}$ – 70 г/л, $t$ – 75 °С, $\tau$ – 60 мин, $\nu$ – 50 Гц)	600	68,78	77,88	80,02
	1000	91,67	82,76	85,03
	2000	96,5	92,16	94,68
	4000	94,24	98,96	99,68
	6000	92,72	89,76	92,22
$C_{Na_2SO_4}$ г/л ( $i_{Ti}$ – 75000А/м <sup>2</sup> , $i_{Cu}$ – 2000А/м <sup>2</sup> , $t$ – 75 °С, $\tau$ – 60 мин, $\nu$ – 50 Гц)	8,25	62,71	63,12	63,64
	35	80,26	80,29	80,96
	70	96,5	93,91	94,68
	105	94,93	97,48	98,28
	140	92,87	91,01	91,76
$t$ , °С, ( $i_{Ti}$ – 75000А/м <sup>2</sup> , $i_{Cu}$ – 2000А/м <sup>2</sup> , $C_{Na_2SO_4}$ – 70г/л, $\tau$ – 60 мин, $\nu$ – 50 Гц)	25	28,19	26,23	26,14
	45	58,67	64,95	64,74
	55	79,84	78,71	78,45
	65	92,32	88,72	88,43
	75	96,5	94,99	94,69
	85	94,8	97,53	97,21
$\nu$ , Гц ( $i_{Ti}$ – 75000А/м <sup>2</sup> , $i_{Cu}$ – 2000А/м <sup>2</sup> , $C_{Na_2SO_4}$ – 70г/л, $t$ – 75 °С, $\tau$ – 60 мин, $\nu$ – 50 Гц)	20	70,01	73,71	72,80
	30	82,34	81,11	80,11
	40	91,67	87,27	86,19
	60	96,5	95,87	94,68
	90	94,48	99,47	98,24
	120	93,52	91,90	90,77

**Таблица 2.** Коэффициент корреляции  $R$  и его значимость  $t_R$  для частных функций выхода по току оксида меди(II)

Функция выхода по току, %	$R$	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = 96,50(i_{Ti}^{e/\ln 75000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 75000}})^{-1,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0028 i_{Ti} + 25,259}$	0,997	458,50 > 2	значима
$BT = -2,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0154 i_{Cu} + 69,36$	0,670	2,108 > 2	значима
$BT = -0,0041 C_{Na_2SO_4}^2 + 0,8195 C_{Na_2SO_4} + 56,637$	0,986	61,670 > 2	значима
$BT = -0,0187 t^2 + 3,2454 t - 43,221$	0,988	85,45 > 2	значима
$BT = -0,0062 \tau^2 + 1,0499 \tau + 55,196$	0,921	12,12 > 2	значима



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (см.табл2);  
 а – влияние плотности тока на титановом электроде; б – влияние плотности тока на медном электроде;  
 в – влияние концентрации сульфата натрия; г – влияние температуры;  
 д – продолжительности электролиза

**Рис. 1.** Зависимости выхода по току оксида меди(II) от заданных факторов

Полученные уравнения для выхода по току оксида меди(II) (таблица 2) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются согласно [5, 6] в виде их произведения с нормировкой по центральному экспериментальному значению. Для общих по всем

функциям условий ( $i_{Ti} - 75000 \text{ A/м}^2$ ,  $i_{Cu} - 2000 \text{ A/м}^2$ ,  $C_{Na_2SO_4} - 70 \text{ г/л}$ ,  $t - 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau - 60 \text{ мин.}$ ) значение  $BT_{II} = 94,688\%$ . При этом обобщенное уравнение выразится как

$$BT = \frac{96,5(i_{Ti}^{e/\ln 75000} e^{-i_{Ti}^{1/\ln 75000}})^{-1,0 \cdot 10^{-8} i_{Ti}^2 + 0,0028 i_{Ti} + 25,259} (-2,0 \cdot 10^{-6} i_{Cu}^2 + 0,0154 i_{Cu} + 69,36)}{94,688^4 [0,8195C - 0,0041C^2 + 56,637](3,2454t - 0,0187t^2 - 43,221)(1,0499\tau - 0,0062\tau^2 + 55,196)]^{-1}} \quad (9)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определим значения  $R=0,6479$  и  $t_R=5,909 > 2$ , доверительный интервал вычисленный через  $t_R$  [7], равен  $\Delta=16,33\%$ , что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением.

С использованием полученной модели процесса (9) была построена номограмма для выхода по току оксида меди(II) (таблица 3). С использованием номограммы можно определить оптимальные области ведения процесса.

Таблица 3. Номограмма выхода по току оксида меди(II)

$i_{Ti}, \text{ A/м}^2$		5000				25000				75000				125000				
$C_{Na_2SO_4}$ г/л	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$i_{Cu}, \text{ A/м}^2$ $\tau, \text{ мин}$	700	1500	2000	5000	700	1500	2000	5000	700	1500	2000	5000	700	1500	2000	5000
30	35	30	1,64	1,82	1,91	1,99	9,24	10,3	10,8	11,3	28,4	31,5	33	34,5	15,2	16,9	17,7	18,5
		60	1,94	2,15	2,26	2,36	10,9	12,1	12,7	13,3	33,5	37,3	39,1	40,8	17,9	19,9	20,9	21,8
		90	2,01	2,23	2,34	2,45	11,3	12,6	13,2	13,8	34,8	38,7	40,5	42,4	18,6	20,7	21,7	22,6
		120	1,86	2,06	2,16	2,26	10,5	11,6	12,2	12,7	32,2	35,7	37,4	39,1	17,2	19,1	20	20,9
	45	30	2,24	2,49	2,61	2,73	12,6	14,1	14,7	15,4	38,8	43,2	45,2	47,3	20,8	23,1	24,2	25,3
		60	2,65	2,95	3,09	3,23	15	16,6	17,4	18,2	45,9	51	53,5	55,9	24,5	27,3	28,6	29,9
		90	2,75	3,06	3,2	3,35	15,5	17,2	18,1	18,9	47,6	52,9	55,5	58	25,5	28,3	29,6	31
		120	2,54	2,82	2,96	3,09	14,3	15,9	16,7	17,4	44	48,9	51,2	53,6	23,5	26,1	27,4	28,6
	65	30	3,06	3,4	3,57	3,73	17,3	19,2	20,1	21	53,1	59	61,8	64,6	28,4	31,5	33	34,5
		60	3,62	4,02	4,22	4,41	20,4	22,7	23,8	24,9	62,7	69,7	73	76,3	33,5	37,3	39	40,8
		90	3,76	4,17	4,37	4,57	21,2	23,5	24,7	25,8	65,1	72,3	75,7	79,2	34,8	38,7	40,5	42,3
		120	3,47	3,86	4,04	4,23	19,6	21,8	22,8	23,8	60,1	66,8	70	73,2	32,1	35,7	37,4	39,1
75	30	3,28	3,64	3,82	3,99	18,5	20,6	21,5	22,5	56,8	63,1	66,1	69,2	30,4	33,7	35,4	37	
	60	3,88	4,31	4,51	4,72	21,9	24,3	25,5	26,6	67,1	74,6	78,2	81,7	35,9	39,9	41,8	43,7	
	90	4,02	4,47	4,68	4,9	22,7	25,2	26,4	27,6	69,7	77,4	81,1	84,8	37,2	41,4	43,4	45,3	
	120	3,72	4,13	4,33	4,52	21	23,3	24,4	25,5	64,4	71,5	74,9	78,4	34,4	38,2	40,1	41,9	
70	35	30	1,99	2,21	2,31	2,42	11,2	12,4	13	13,6	34,4	38,2	40	41,8	18,4	20,4	21,4	22,4
		60	2,35	2,61	2,73	2,86	13,2	14,7	15,4	16,1	40,6	45,2	47,3	49,5	21,7	24,1	25,3	26,4
		90	2,43	2,7	2,83	2,96	13,7	15,3	16	16,7	42,2	46,8	49,1	51,3	22,5	25	26,2	27,4
		120	2,25	2,5	2,62	2,74	12,7	14,1	14,8	15,4	39	43,3	45,3	47,4	20,8	23,1	24,2	25,3
	45	30	2,72	3,02	3,16	3,31	15,3	17	17,8	18,7	47,1	52,3	54,8	57,3	25,2	28	29,3	30,6
		60	3,21	3,57	3,74	3,91	18,1	20,1	21,1	22	55,6	61,8	64,7	67,7	29,7	33	34,6	36,2
		90	3,33	3,7	3,88	4,06	18,8	20,9	21,9	22,9	57,7	64,1	67,2	70,2	30,8	34,3	35,9	37,5
		120	3,08	3,42	3,58	3,75	17,4	19,3	20,2	21,1	53,3	59,2	62,1	64,9	28,5	31,7	33,2	34,7
	65	30	3,71	4,12	4,32	4,52	20,9	23,3	24,4	25,5	64,3	71,4	74,8	78,2	34,4	38,2	40	41,8
		60	4,39	4,87	5,11	5,34	24,7	27,5	28,8	30,1	76	84,4	88,4	92,5	40,6	45,1	47,3	49,4
		90	4,55	5,06	5,3	5,54	25,7	28,5	29,9	31,2	78,8	87,6	91,8	95,9	42,1	46,8	49,1	51,3
		120	4,2	4,67	4,89	5,12	23,7	26,3	27,6	28,9	72,8	80,9	84,8	88,6	38,9	43,3	45,3	47,4
75	30	3,97	4,41	4,63	4,84	22,4	24,9	26,1	27,3	68,8	76,5	80,1	83,8	36,8	40,9	42,8	44,8	
	60	4,7	5,22	5,47	5,72	26,5	29,4	30,8	32,2	81,3	90,4	94,7	99	43,5	48,3	50,6	52,9	
	90	4,87	5,41	5,67	5,93	27,5	30,5	32	33,4	84,4	93,8	98,2	103	45,1	50,1	52,5	54,9	
	120	4,5	5	5,24	5,48	25,4	28,2	29,6	30,9	78	86,6	90,8	94,9	41,7	46,3	48,5	50,7	
110	35	30	2,05	2,28	2,39	2,5	11,6	12,9	13,5	14,1	35,6	39,5	41,4	43,3	19	21,1	22,1	23,1
		60	2,43	2,7	2,83	2,96	13,7	15,2	15,9	16,7	42	46,7	48,9	51,2	22,5	25	26,2	27,4
		90	2,52	2,8	2,93	3,07	14,2	15,8	16,5	17,3	43,6	48,5	50,8	53,1	23,3	25,9	27,2	28,4
		120	2,33	2,59	2,71	2,83	13,1	14,6	15,3	16	40,3	44,8	46,9	49,1	21,5	23,9	25,1	26,2
	45	30	2,81	3,12	3,27	3,42	15,9	17,6	18,5	19,3	48,7	54,1	56,7	59,3	26	28,9	30,3	31,7
		60	3,32	3,69	3,87	4,04	18,7	20,8	21,8	22,8	57,5	63,9	67	70	30,8	34,2	35,8	37,4
		90	3,45	3,83	4,01	4,2	19,4	21,6	22,6	23,7	59,7	66,3	69,5	72,7	31,9	35,5	37,2	38,9
		120	3,18	3,54	3,71	3,88	18	20	20,9	21,9	55,2	61,3	64,2	67,1	29,5	32,8	34,3	35,9

		Окончание таблицы 3																
150	65	30	3,84	4,27	4,47	4,67	21,7	24,1	25,2	26,4	66,5	73,9	77,4	80,9	35,6	39,5	41,4	43,3
		60	4,54	5,04	5,28	5,52	25,6	28,4	29,8	31,2	78,6	87,3	91,5	95,7	42	46,7	48,9	51,1
		90	4,71	5,23	5,48	5,73	26,6	29,5	30,9	32,3	81,5	90,6	94,9	99,3	43,6	48,4	50,8	53,1
		120	4,35	4,83	5,06	5,3	24,5	27,3	28,6	29,9	75,3	83,7	87,7	91,7	40,3	44,8	46,9	49
	75	30	4,11	4,57	4,79	5	23,2	25,8	27	28,2	71,2	79,1	82,9	86,7	38,1	42,3	44,3	46,3
		60	4,86	5,4	5,66	5,91	27,4	30,5	31,9	33,4	84,2	93,5	98	99,3	45	50	52,4	54,8
		90	5,04	5,6	5,87	6,14	28,4	31,6	33,1	34,6	87,3	97	98,7	99,5	46,7	51,9	54,3	56,8
		120	4,66	5,18	5,42	5,67	26,3	29,2	30,6	32	80,7	89,6	93,9	98,2	43,1	47,9	50,2	52,5
	35	30	1,85	2,05	2,15	2,25	10,4	11,6	12,1	12,7	32	35,5	37,2	38,9	17,1	19	19,9	20,8
		60	2,18	2,42	2,54	2,66	12,3	13,7	14,3	15	37,8	42	44	46	20,2	22,4	23,5	24,6
		90	2,26	2,51	2,63	2,75	12,8	14,2	14,9	15,5	39,2	43,6	45,6	47,7	21	23,3	24,4	25,5
		120	2,09	2,32	2,43	2,55	11,8	13,1	13,7	14,4	36,2	40,2	42,2	44,1	19,4	21,5	22,5	23,6
45	30	2,53	2,81	2,94	3,07	14,2	15,8	16,6	17,3	43,7	48,6	50,9	53,2	23,4	26	27,2	28,5	
	60	2,99	3,32	3,48	3,63	16,8	18,7	19,6	20,5	51,7	57,5	60,2	62,9	27,6	30,7	32,2	33,6	
	90	3,1	3,44	3,61	3,77	17,5	19,4	20,3	21,3	53,6	59,6	62,5	65,3	28,7	31,9	33,4	34,9	
	120	2,86	3,18	3,33	3,48	16,1	17,9	18,8	19,6	49,6	55,1	57,7	60,3	26,5	29,4	30,8	32,3	
65	30	3,45	3,83	4,02	4,2	19,5	21,6	22,7	23,7	59,8	66,4	69,6	72,7	31,9	35,5	37,2	38,9	
	60	4,08	4,53	4,75	4,96	23	25,6	26,8	28	70,6	78,5	82,2	86	37,8	42	44	46	
	90	4,23	4,7	4,93	5,15	23,9	26,5	27,8	29	73,3	81,4	85,3	89,2	39,2	43,5	45,6	47,7	
	120	3,91	4,34	4,55	4,76	22	24,5	25,7	26,8	67,7	75,2	78,8	82,4	36,2	40,2	42,1	44,1	
75	30	3,69	4,1	4,3	4,5	20,8	23,1	24,3	25,4	64	71,1	74,5	77,9	34,2	38	39,8	41,6	
	60	4,37	4,85	5,08	5,31	24,6	27,4	28,7	30	75,6	84	88	92	40,4	44,9	47,1	49,2	
	90	4,53	5,03	5,27	5,51	25,5	28,4	29,7	31,1	78,5	87,2	91,3	95,5	41,9	46,6	48,8	51,1	
	120	4,19	4,65	4,87	5,09	23,6	26,2	27,5	28,7	72,5	80,5	84,4	88,2	38,8	43,1	45,1	47,2	

Таким образом, нами впервые показана возможность получения оксида меди(II) промышленным переменным током, а также установлено, что на процесс формирования оксида меди(II) существенное влияние оказывает плотность и частота переменного тока на титановом и медном электродах, концентрация электролита и температура раствора. Получена математическая модель выхода по току оксида меди (II), с помощью которой рассчитана номограмма

## ЛИТЕРАТУРА

1. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. Нестационарный электролиз. Волгоград.: Нижневолжская, 1972. -159с.
2. Якоменко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.:Химия, 1977. -263с.
3. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. -М.:Высшая школа., 1965. -334с.
4. Доспаев М.М., Малышев В.П., Каримова Л.М. Образование оксида меди(I) при электролизе переменным током промышленной частоты// Вестник КарГУ. Серия химия, 2009.-№4(56).-С.
5. Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса// Вестник АН Каз ССР.-1978.-№4.-С.31-38.
6. Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов// Доклады Национальной академии наук РК.- 2008.-№2.-С.13-18.
7. Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций //Вестник МОН РК, НАН РК.- 2000.-№4.-С.22-30.

*Доспаев М.М., Лу Н.Ю., Физуринене И.В., Доспаев Д.М., Квон С.С.*

МЫС(II) ТОТЫҒЫ ҰТАҒЫН СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС  
АЙНЫМАЛЫТОҚТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗ ЖАҒДАЙЫНДА АЛУ

Өндірістік айнымалы токпен мыс(II) тотығын алу мүмкіндігі көрсетілген, сонымен қатар мыс(II) тотығының түзілу үрдісіне титан және мыс электродтарындағы айнымалы токтың тығыздығы мен жиілігі, электролит концентрациясы және ерітінді температурасы елеулі әсер ететіні анықталды. Мыс(II) тотығының тоқ шығымының математикалық үлгісі алынып, оның көмегімен номограмма есептелінді. Анықталған максимумы бар қысылтаяң тәжірибелік тәуелділіктің аса күрделі формуласы өрнектелді.

*Dospaev M.M., Lu N. Y., Figurinene I.V., Dospaev Д.М., Kvon S.S.*

PRODUCTION OF POWDER COPPER (II) OXIDE IN THE CONDITIONS  
OF NON-STATIONARY ALTERNATING CURRENT ELECTROLYSIS

It was shown the obtaining possibility of copper (II) oxide by the industrial alternating current, and also it was established, that on formation process of copper (II) oxide the essential influence was rendered by density and frequency of an alternating current on titanic and copper electrodes, concentration of electrolyte and solution temperature. It was received the mathematical model of an exit on a current of copper (II) oxide with which help was calculated nomogram.

УДК 541.138

М.М. ДОСПАЕВ, А. БАЕШОВ, Д.М. ДОСПАЕВ, В.Ю. КУЛИКО

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СИЛИКАТА МЕДИ

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;  
Карагандинский Государственный технический университет

*Показана возможность получения силиката меди электролизом из водного раствора метасиликата калия. Изучено влияние плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры электролита и продолжительности электролиза на выход по току силиката меди.*

Электродные реакции, в частности, анодные процессы окисления меди в силикатных растворах – практически очень мало исследованная область в электрохимии меди. Авторами [1, 2] изучено электрохимическое поведение меди в кремниевокислых растворах натрия, на основе полученных результатов ими разработан способ получения искусственного минерала хризоколлы.

В задачи наших исследований входило изучение анодного поведения меди в растворе метасиликата калия в зависимости от различных факторов и выявления возможности синтеза силиката меди, который является аналогом природного минерала хризоколлы, входящего в состав труднообогатимых окисленных медных руд.

Для определения оптимальных условий выхода по току силиката меди были проведены опыты на основе традиционного планирования эксперимента по методу Зейделя-Гаусса. Изучали влияние плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току силиката меди. Условия и результаты экспериментов приведены в таблице 1. Исследования проводили в термостатированном электролизе объемом 500 мл в растворе метасиликата калия. Для приготовления электролита использовали дистиллированную воду и реактив девятиводный метасиликат калия ( $K_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ). Электроды были изготовлены из катодной меди марки «МО». Продолжительность опытов составила 15–240 минут. После окончания опыта образовавшийся при электролизе осадок тщательно отмывали водой, фильтровали и сушили в сушильном шкафу. Соответствие синтезированного продукта силиката меди определяли химическим анализом [3]. В ярко синих осадках полученной нами силиката меди содержание меди составляет 44,85%, кремния – 20,15 %; при пересчете их на силикат меди установлено соответствие формуле:  $CuSiO_3 \cdot 3,5 H_2O$ .

При пропускании постоянного тока в процессе электролиза через раствор метасиликата калия ( $K_2SiO_3$ ) на медных электродах протекают следующие процессы:

– на катоде происходит выделение водорода:



– на медном аноде наблюдаются процесс образования оксида одновалентной меди по реакции:



в последующем переходит в гидроксид меди:



Образовавшийся гидроксид меди вступает в реакцию с метасиликатом калия и формирует новую фазу – силикат меди:



**Таблица 1.** Результаты экспериментов выхода по току и изменение pH раствора и расчетов (p) от заданных факторов

Фактор	Выход по току, э, %	Изменение pH-раствора, э	Выход по току, p, % (5)	Изменение pH-раствора, p	
i, А/м <sup>2</sup>	20	16,2	10,5	13,81	10,60
	40	35,4	10,8	39,15	10,76
	60	53,6	11,0	58,34	10,91
	80	72,7	11,2	71,39	11,07
	120	81,5	11,3	79,06	11,37
	160	58,3	11,7	62,16	11,68
	200	22,8	12,0	20,68	11,99
C <sub>K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub>	0,6	74,8	10,5	78,26	10,50
	1,2	81,5	10,7	79,06	10,64
	2,4	61,6	11,0	68,31	10,91
	3,6	49,1	11,2	47,41	11,18
	4,8	24,7	11,5	23,91	11,45
	6,0	3,1	11,8	5,35	11,72
	7,2	0	12,0	-0,68	11,99
τ, мин	15	73,8	11,0	78,42	11,05
	30	80,9	11,17	79,06	11,11
	60	81,5	11,32	78,45	11,23
	90	78,3	11,37	75,31	11,36
	120	69,6	11,41	69,65	11,48
	180	45,5	11,78	50,76	11,74
	240	26,2	12,0	21,76	11,99
t, °C	20	81,5	10,5	79,06	10,66
	30	76,1	10,8	70,88	10,88
	40	67,4	11,1	62,71	11,10
	50	58,2	11,3	54,54	11,32
	70	49,3	11,6	38,20	11,77
	80	38,9	11,9	30,03	11,99

Построены точечные зависимости для выхода по току хризоколлы и изменения pH раствора, которые приведены на рисунке 1, 2. Подбор аппроксимирующей функции проведен с учетом физического смысла изучаемой зависимости.

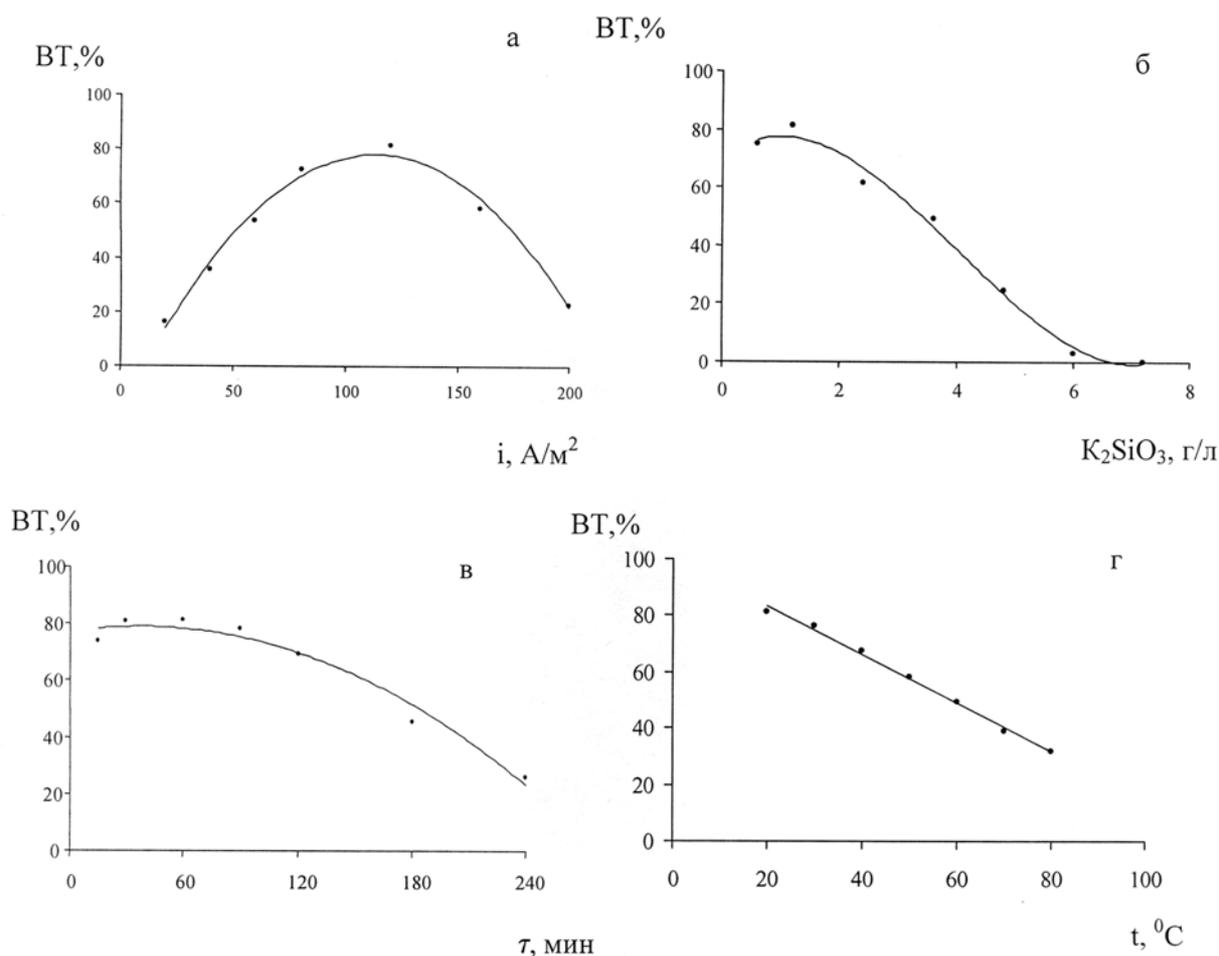
Из рисунка 1 видно, что при постепенном повышении плотности тока в интервале 20–120 А/м<sup>2</sup> наблюдается рост выхода по току от 16,2 до 81,5% соответственно. Повышение плотности тока выше 120 А/м<sup>2</sup> приводит к заметному снижению выхода по току силиката меди.

Существенное влияние на выход по току синтезируемого продукта оказывает исходная концентрация метасиликата калия. Силикат меди образуется только при строгих ограниченных пределах концентрации от 0 до 6 г/л. Максимальное значение выхода по току 81,5% достигается уже при концентрации метасиликата калия 1,2 г/л. Увеличение концентрации последнего выше 6 г/л приводит к резкому прекращению образования силиката меди. Выход по току в таком случае снижается до нуля. С повышением температуры в интервале 20–80°С выход по току силиката меди постепенно снижается.

По мере увеличения продолжительности электролиза (рисунок 1, в) в интервале 15 – 60 минут выход по току силиката меди достигает максимального значения 81,5%. Дальнейшее увеличение продолжительности приводит к уменьшению выхода по току.

Снижение выхода по току силиката меди с увеличением плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры раствора и продолжительности электролиза выше оптимальных значений объясняется одновременным ростом pH раствора для перечисленных выше параметров (рисунок 2). Вследствие повышения pH раствора происходит протекание конкурирующей реакции образования оксида меди(II) на поверхности медного анода, что приводит к пассивации электрода и загрязнению получаемого продукта [1]:





а – плотность тока; б – концентрация метасиликата калия;  
 в – продолжительность электролиза; г – температура  
 точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимирующая функция

**Рис.** Влияние заданных факторов на выход по току силиката меди

Из этого следует, что для обеспечения чистоты и достижения относительно высоких результатов выхода по току силиката меди, оптимальное значение pH раствора метасиликата калия при электролизе должна соответствовать 10,5 – 11.

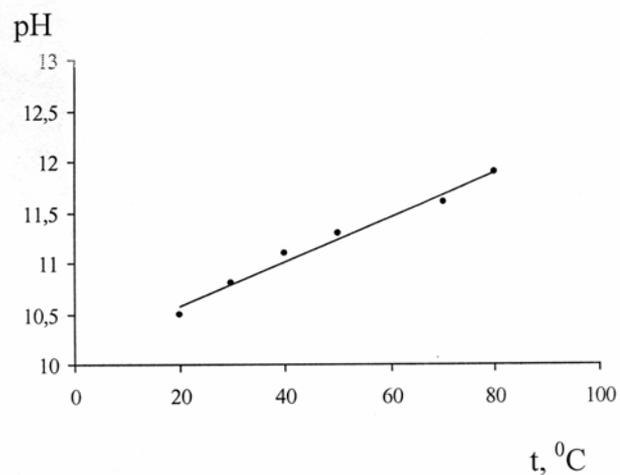
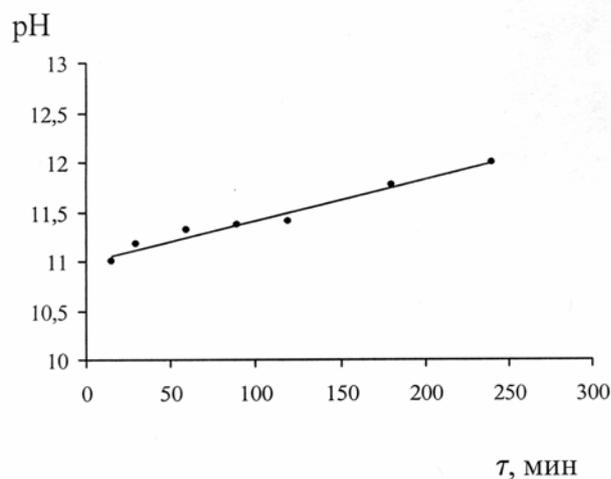
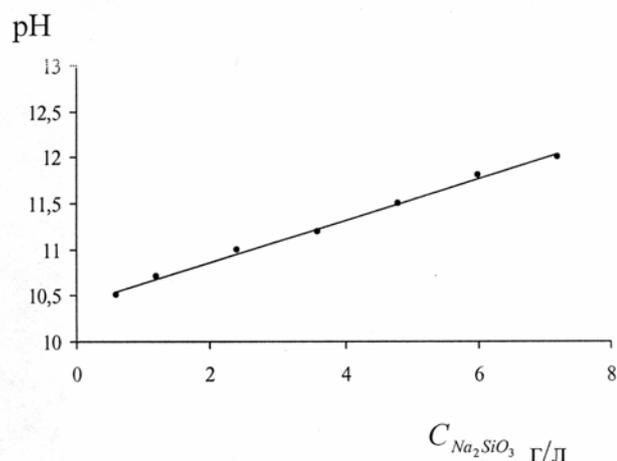
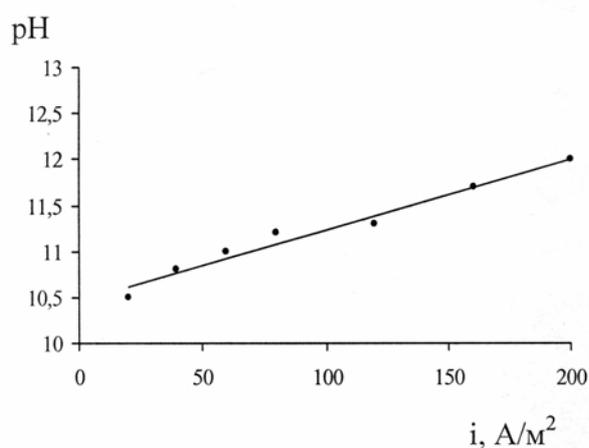
Адекватность частных зависимостей для выхода по току силиката меди и изменения pH раствора определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости  $t_R$  (таблица 2, 3).

**Таблица 2.** Коэффициент корреляции R, его значимость  $t_R$  и доверительный интервал для частных функций выхода по току силиката меди

Уравнение	R	Условие $t_R > 2$	$\Delta$ , %	Значимость
$y = -0,0075i^2 + 1,6873i - 17,253$	0,9891	101,8 > 2	0,6683	значима
$y = 0,7124C^3 - 8,5771C^2 + 14,946C + 70,455$	0,9944	199,1 > 2	0,4128	значима
$y = -0,0014\tau^2 + 0,1057\tau + 76,995$	0,9795	54,07 > 2	1,1060	значима
$y = -0,8629t + 100,74$	0,9316	14,10 > 2	3,5320	значима

**Таблица 3.** Коэффициент корреляции R, его значимость  $t_R$  и доверительный интервал для частных функций изменения pH раствора

Уравнение	R	Условие $t_R > 2$	$\Delta$ , %	Значимость
$y = 0,0077i + 10,464$	0,9838	68,250 > 2	0,0219	значима
$y = 0,2257C + 10,411$	0,9975	444,20 > 2	0,0034	значима
$y = 0,0042\tau + 10,998$	0,9826	63,64 > 2	0,0157	значима
$y = 0,022t + 10,137$	0,9892	91,90 > 2	0,0152	значима



а – плотность тока; б – концентрация метасиликата калия  
в – продолжительность электролиза; г – температура  
точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимирующая функция

**Рис. 2.** Частные зависимости изменения pH раствора

Полученные уравнения выхода по току силиката меди с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов согласно [4] обобщаются зависимостью для выхода по току силиката меди в виде их произведения:

$$BT = \frac{(-0,0075i^2 + 1,6873i - 17,253) \cdot (0,7124C^3 - 8,5771C^2 + 14,946C + 70,455)}{79,2203^3 [(-0,0014\tau^2 + 0,1057\tau + 76,995) \cdot (-0,8629t + 100,74)]^{-1}} \quad (6)$$

и изменение pH раствора:

$$pH = \frac{(0,0077i + 10,464) \cdot (0,2257C + 10,411)}{11,9857^3 [(0,0042\tau + 10,998) \cdot (0,022t + 10,137)]^{-1}} \quad (7)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета найдем значения  $R=0,97$  и  $t_R=42,79 > 2$ ,  $R=0,986$  и  $t_R=114,3 > 2$ , что подтверждает адекватность описания данных эксперимента уравнением (6 и 7) соответственно. Ошибка уравнения (6) составила:  $\sigma_{\text{абс.}}=0,185\%$ , доверительный интервал, вычисленный через  $t_R$  [5], составляет 1,89%.

Таким образом, на основе проведенных электрохимических исследований показана возможность получения силиката меди электролизом из водного раствора метасиликата калия. Изучено влияние плотности тока, концентрации метасиликата калия, температуры электролита и продолжительности электролиза на выход по току силиката меди. На основании проведенных исследований разработан способ получения силиката меди [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Башов А.Б., Доспаев М.М., Рустембеков К.Т., Башова А.К. О формировании хризоколлы при электрохимической поляризации медного электрода в кремниевокислых водных растворах //Сб. работ по химии. – Алма-Ата: КазГУ, 1990. -Вып.12. – С.43 – 50.
2. А.с.СССР, №1668478 от 08.04.91 г. Способ получения хризоколлы//Башов А., Доспаев М.М., Рустембеков К.Т., Жарменов А.А., Башова А.К.
3. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. -М.: Металлургиздат.-487 с.
4. Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса// Вестник АН Каз ССР, 1978.-№4.-С.31-38.
5. Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций //Вестник МОН РК, НАН РК.- 2000.-№4.-С.22-30.
6. Инновационный патент № 64289 от 15.06. 2010, бюл. № 6, Способ получения силиката меди /Доспаев М.М., Башов А., Доспаев Д. М., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж.

*Доспаев М.М., Башов Ә., Доспаев Д.М., Куликов В.Ю.*

#### МЫС СИЛИКАТЫН АЛУДАҒЫ ОҢТАЙЛЫ ЖАҒДАЙЛАРДЫ АНЫҚТАУ

Калий метасиликаты сулы ертіндісінен электролиз әдісімен мыс силикатын алу мүмкіндігі көрсетілген. Мыс силикатының тоқ шығымына тоқ тығыздығының, калий метасиликаты концентрациясының, электролит температурасының және электролиз ұзақтығының әсері зерттелген.

*Dospaev M.M., Baechov A., Dospaev D.M., Kulikov V.Y*

#### STUDY OF INFLUENCE OF VARIOUS PARAMETERS OF ELECTROLYSIS ON GENERATION OF COPPER SILICATE

The opportunity of copper silicate by electrolysis from water solution of potassium metasilicate is shown. The influence of density of a current, concentration of potassium metasilicate, temperature of electrolyte and duration of electrolysis on an output on a current of copper silicate is investigated.

М.М. ДОСПАЕВ, Б.К. КАСЕНОВ, Т.В. КРЯЖЕВА, Д.М. ДОСПАЕВ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КИСЛОРОД- СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ МЕДИ ПО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева;  
Карагандинский Государственный технический университет

*В статье приведены теплоемкости малахита и халькопирита, измеренные калориметрическим путем.*

$$C_p^0 = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3} T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (малахит)}$$

$$C_p^0 = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3} T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (халькопирит)}$$

*По результатам полученных данных температурную зависимость их теплоемкости показывают следующие термодинамические функции:  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ ,  $C_p^0(T)$ .*

**Вовлечение в производство руд, содержащих минеральные агрегаты, которые невозможно разделить на минеральные фазы, ввиду близости их физико-химических характеристик и тонкого взаимного срастания, требует предварительного направленного изменения технологических свойств разделяемых минералов с целью повышения их контрастности. Направленное селективное превращение минералов основано на изменении физико-химических свойств под действием механических, термических, радиационных, биологических и электрохимических воздействий. Решение данной проблемы открывает широкие возможности получения сырья и материалов с заданным составом и свойствами**

Основное количество природных медных руд содержат сульфидные минералы:  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Халькопирит – наиболее распространенный минерал меди, поэтому экспериментальное изучение особенностей температурных зависимостей термодинамических характеристик по результатам калориметрических измерений при температуре 298,15-573К является актуальной задачей [1].

В настоящее время основной прирост производства меди планируется за счет вовлечения в переработку более бедных, тонковкрапленных, окисленных, труднообогатимых руд Актогайского, Бошекульского и других месторождений. Окисленные формы меди в рудах составляют 8-10% общих запасов меди. К одним из распространенных окисленных минералов относится малахит. Возможности гидрометаллургии при переработке окисленного медного сырья приобретает востребованный характер, поэтому для термодинамического моделирования процессов выщелачивания имеют практическое значение экспериментальные данные по термодинамическим свойствам малахита. Для исследования выбраны мономинеральные фракции указанных минералов, которые затем были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Рентгенофазовый анализ проведен при установке ДРОН-2,0 на  $\text{FeK}_\alpha$ -излучении. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале.

Рентгенограммы исследованного малахита и халькопирита полностью согласуются со справочными данными [2].

Теплоемкость малахита и халькопирита исследовали на серийном калориметре ИТ-С-400. В связи с термической нестабильностью минералов, для малахита выбран температурный интервал 298,15-423К, а для халькопирита – 198,15-573К. Продолжительность измерений на калориметре во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 ч. Предел допускаемой погрешности по паспортным данным прибора – 10,0%. Градуировка прибора определялась на основании определения тепловой проводимости тепломера Кт по [3,4]. Для этого проведены несколько опытов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле

$$K_T = \frac{C_{обр.м}}{\tau_{ТМ} - \tau_T^0}, \quad (1)$$

где  $C_{обр.м}$  – полная теплоемкость медного образца Дж/К;  $\tau_{TM}$  – среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с;  $\tau_{TM}^0$  – среднее значение времени запаздывания на экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле  $C_{обр.м} = C_m \cdot m_{обр.м}$ , где  $C_m$  – табличные значения удельной теплоемкости меди, Дж/К·кг;  $m_{обр.м}$  – масса медного образца. Значение удельной теплоемкости исследуемых веществ рассчитывали по формуле

$$C_p = (\tau_\tau - \tau_\tau^0) \cdot \frac{K_\tau}{m_0} \quad (2)$$

где  $K_\tau$  – тепловая проводимость тепломера;  $m_0$  – масса исследуемого вещества;  $\tau_\tau$  – время запаздывания температуры на тепломере, с;  $\tau_\tau^0$  – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости вычисляли молярные теплоемкости. При каждой температуре проводились пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения  $|\delta|$ , а для молярных значений теплоемкостей – случайную погрешность  $|\Delta^0|$ .

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей малахита /I/ и халькопирита /II/.

Т, К	$C_p \pm \delta$ , Дж/г·К	$C_p^0 \pm \Delta^0$ , Дж/(моль·К)
<b>I</b>		
298,15	$0,695 \pm 0,035$	$153,7 \pm 7,7$
323	$0,855 \pm 0,045$	$189,0 \pm 10,0$
348	$0,945 \pm 0,067$	$209,0 \pm 15,0$
373	$0,998 \pm 0,070$	$220,7 \pm 15,5$
398	$1,071 \pm 0,065$	$136,8 \pm 15,0$
423	$1,118 \pm 0,081$	$247,2 \pm 18,0$
<b>II</b>		
298,15	$0,598 \pm 0,015$	$109,6 \pm 2,7$
323	$0,640 \pm 0,025$	$117,5 \pm 4,6$
348	$0,692 \pm 0,035$	$127,1 \pm 6,4$
373	$0,734 \pm 0,040$	$134,6 \pm 7,3$
398	$0,752 \pm 0,045$	$138,0 \pm 8,3$
423	$0,783 \pm 0,043$	$143,8 \pm 7,9$
448	$0,805 \pm 0,041$	$147,7 \pm 7,5$
473	$0,825 \pm 0,039$	$151,4 \pm 7,1$
498	$0,852 \pm 0,027$	$156,3 \pm 5,0$
523	$0,879 \pm 0,031$	$161,2 \pm 5,7$
548	$0,902 \pm 0,039$	$165,4 \pm 7,0$
573	$0,928 \pm 0,042$	$170,3 \pm 7,7$

Систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они в нашем случае по сравнению со случайной составляющей были пренебрежительно малы. Согласно теории ошибки и погрешности в таком случае точность измерений будет определяться случайной ошибкой [5]. Ниже в табл. 1 приведены результаты калориметрических измерений.

О достоверности полученных значений теплоемкостей и работы калориметра может служить тот факт, что опытное значение  $C_p^0(298,15)$   $Na_3AsO_4$ , определенное на этом же калориметре [6] и равное 169,1 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 170,3 Дж/(моль·К), приведенной в справочнике [7]. Кроме того, на корректность полученных нами результатов указывает также факт, что наши данные по  $C_p^0(298,15)$  малахита [ $153,7 \pm 7,7$  Дж/(моль·К)] [1] с высокой точностью согласуются с данными [ $154,4 \pm 0,9$  Дж/(моль·К)].

На основании приведенных в табл. 1 данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости малахита (I) и халькопирита (II), которые описываются следующими полиномами [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0(I) = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (3)$$

$$C_p^0(II) = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (4)$$

Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях (3,4) использовали случайные средние погрешности для рассматриваемых интервалов температур.

В связи с тем, что технические характеристики прибора не позволяют вычислить  $S^0$  298,15 минералов непосредственно из опытных данных по  $C_p^0(T)$ , их оценили с помощью системы энтропийных инкрементов ионов [8]. Вычисленные таким образом значения  $S^0$  (298,15) малахита и халькопирита приведены в таблице 2. С использованием известных соотношений на основании опытных данных по  $C_p^0(T)$  и расчетных значений  $S^0$  298,15 вычислены температурные зависимости функции  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  (табл.2).

**Таблица 2.** Температурные зависимости термодинамических функций малахита I/ и халькопирита II/ [ $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$  Дж/(моль·К),  $H^0(T) - H^0$  Дж/моль]

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$H^0(T) - H^0(298,15)$	$\Phi^{xx}(T)$
I				
298,15	154±10	176±5	-	176±5
300	156±10	177±17	310±20	176±17
325	183±12	191±18	4560±290	177±17
350	205±13	205±19	9410±600	179±17
375	222±14	220±21	14750±940	181±17
400	236±15	235±22	20480±1300	184±17
425	148±16	250±23	26530±1680	187±17
II				
298,15	110±3	167±5	-	167±5
300	110±5	168±13	220±10	167±5
325	118±5	177±13	3070±140	168±13
350	125±6	186±14	6120±275	169±13
375	131±6	195±15	9320±420	170±13
400	137±6	204±15	12680±570	172±13
425	143±6	212±16	16200±730	174±13
450	148±7	221±17	19800±890	177±13
475	153±7	229±17	23550±1060	179±13
500	157±7	237±18	27400±1230	182±14
525	161±7	244±18	31410±1410	185±14
550	166±8	252±19	35510±1600	188±14
575	171±8	260±20	39720±1790	190±14

Погрешности температурной зависимости термодинамических функций рассчитаны с учетом средней погрешности теплоемкости и точности расчета энтропии ( $\approx 3\%$ ).

Таким образом, калориметрическим путем в интервале 298,15-423К у малахита, а в интервале 298,15-573К у халькопирита исследованы теплоемкости и рассчитаны температурные зависимости их термодинамических функций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бисенгалиева М.Р., Бектурганов Н.С., Моисеев Н.Б., Басалаева И.В. -Деп. в ВИНТИ № 1842-Б89 от 22,0389г.
2. Index (inorganic) to the Powder Diffraction File. 1972 (ASTM). Printed in Boston Md. (1972).
3. Пластунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973,223с.
4. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
5. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970,221с.
6. Шарипова З.М., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. Журн. физ. химии. 1991 Т.65.№ 5. С.1408-1410.
7. Термические константы веществ (Под ред. В.П.Глушко. М.:Наука, Вып.10.Ч.1,300
8. Кумок В.Н.//В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987.с.108-123.

*Доспаев М.М., Қасенов Б.К., Кряжева Т.В., Доспаев Д.М.*

ОТТЕК-КУКІРТҚҰРАМДАС МЫС МИНЕРАЛДАРЫНЫҢ КАЛОРИМЕТРИЯЛЫҚ НӘТИЖЕЛЕРІ  
БОЙЫНША ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІ

Малахит және халькопириттің калориметрия әдісімен өлшенген жылу сыйымдылықтары келтірілген.

$$C_p^0 = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (малахит)}$$

$$C_p^0 = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (халькопирит)}$$

Алынған нәтижелер бойынша олардың жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділіктерін келесі термодинамикалық теңдеулер көрсетеді  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ ,  $C_p^0(T)$ .

*Dospaev M.M., Kasenov B.K., Kryazheva T.V., Dospaev D.M.*

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF OXYGEN, SULPHUR-CONTAINING MINERALS  
OF COPPER ON CALORIMETRIC DATA

In article results of calorimetric measurements of specific heat of malachite and yellow copper ore are resulted. Results of experimental researches on specific heat are approximated in the form of following polynoms [J/mol·K]:

$$C_p^0 = (336 \pm 21) + (5,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-3}T - (163,0 \pm 10,0) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (malachite)}$$

$$C_p^0 = (95 \pm 4) + (145,0 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}T - (25,2 \pm 1,1) \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ (yellow copper ore)}$$

On the basis temperature dependence of polynoms heat capacity temperature dependences of thermodynamic functions of malachite and yellow copper ore  $S^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(298,15)$ ,  $\Phi^{xx}(T)$ ,  $C_p^0(T)$  are obtained.

## МАЗМҰНЫ

<i>Құбашева А.Ж., Түктин Б.</i> С <sub>4</sub> - фракциясының алюмохромды цеолитқұрамды катализаторларда конверсиялануы....	3
<i>Түктин Б., Тоқтасын Р.</i> С <sub>2</sub> -С <sub>4</sub> алкандарды цеолитқұрамды катализаторларда өңдеу.....	8
<i>Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Miller R., Құмарғалиева С., Бектұрғанова Н.</i> Полиаллиламиногидрохлориді мен натрий додецилсульфаты қоспасының су/гексан фазааралық шекарасындағы беттік керілуі.....	13
<i>Арынов Қ.Т., Әуешов А.П., Ескібаева Ч.З.</i> α-нафталин-сульфоқышқылының натрий тұзының және оның полиметиленафталинсульфонат олигомерлерінің түрлендірілген синтезі.....	22
<i>Доспаев М.М., Баешова А.К., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Малашкевичуте Е.И.</i> Мыс(I) тотығы ұтағының түзілуіне әртүрлі айнымалытоқты электролиз параметрлерінің әсері.....	27
<i>Доспаев М.М., Лу Н.Ю., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Квон С.С.</i> Мыс(II) тотығы ұнтағын стационарлы емес айнымалытоқты электролиз жағдайында алу.....	35
<i>Доспаев М.М., Баешов Ә., Доспаев Д.М., Куликов В.Ю.</i> Мыс силикатын алудағы оңтайлы жағдайларды анықтау...	42
<i>Доспаев М.М., Қасенов Б.К., Қряжева Т.В., Доспаев Д.М.</i> Оттек-күкіртқұрамдас мыс минералдарының калориметриялық нәтижелері бойынша термодинамикалық параметрлері.....	47

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кубашева А.Ж., Туктин Б.</i> Конверсия C <sub>4</sub> -фракции на цеолитсодержащих алюмохромовых катализаторах.....	5
<i>Туктин Б., Р.Токтасын.</i> Переработка C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> алканов на цеолитсодержащих катализаторах.....	8
<i>Айдарова С.Б., Шарипова А.А., Miller R., Кумаргалиева С., Бектурганова Н.</i> Межфазное натяжение смеси полиаллиламино-гидрохлорида–додецилсульфата натрия на границе раздела фаз вода/гексан.....	13
<i>Арынов К.Т., Ауешов А.П., Ескибаева Ч.З.</i> Модифицированный синтез натриевой соли $\alpha$ -нафталинсульфокислоты и его полиметиленафталин-сульфонатных олигомеров.....	22
<i>Доспаев М.М., Баешова А.К., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Малашкевичуте Е.И.</i> Влияние различных параметров переменного электролиза на формирование порошкового оксида меди (I) .....	27
<i>Доспаев М.М., Лу Н.Ю., Фигуринене И.В., Доспаев Д.М., Квон С.С.</i> Получение порошкового оксида меди (II) в условиях нестационарного переменного электролиза.....	35
<i>Доспаев М.М., Баешов А., Доспаев Д.М., Куликов В.Ю.</i> Определение оптимальных условий электролиза при получении силиката меди .....	42
<i>Доспаев М.М., Касенов Б.К., Кряжева Т.В., Доспаев Д.М.</i> Термодинамические параметры кислород-серосодержащих минералов меди по калориметрическим данным.....	47

## CONTENTS

<i>Kubasheva A.ZH., Tuktin B.</i> Conversion of C <sub>4</sub> - fraction over zeolite-containing chromia-alumina catalysts.....	5
<i>Tuktin B., Toktasyn R.</i> C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> alkan processing over zeolitcontaining catalysts .....	8
<i>Aidarova S.B., Sharipova A.A., Miller R., Kumargalieva S., Bekturganova N.</i> Interfacial tension of polyallylaminohydrochloride sodium dodecylsulphate at the water/hexane interface.....	13
<i>Arynov K.T., Aueshov A.P., Eskibayeva Ch.Z.</i> Modified synthesis of $\alpha$ -naphthalenesulfonic acid sodium salt and its polymethylene-naphthalenesulfonate oligomers.....	22
<i>Dospaev M.M., Baechova A.K., Figurine I.V., Dospaev D.M., Malachkevicyte E.I.</i> Education copper oxide(I) at electrolysis by an alternating current of industrial frequency.....	27
<i>Dospaev M.M., Lu N. Y., Figurine I.V., Dospaev D.M., Kvon S.S.</i> Production of powder copper (II) oxide in the conditions of non-stationary alternating current electrolysis.....	35
<i>Dospaev M.M., Baechov A., Dospaev D.M., Kulikov V.Y.</i> Study of influence of various parameters of electrolysis on generation of copper silicate.....	42
<i>Dospaev M.M., Kasenov B.K., Kryazheva T.V., Dospaev D.M.</i> Thermodynamic parametres of oxygen,sulphur-containing minerals of copper on calorimetric data.....	47

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*  
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

---

Подписано в печать 08.12.2012 г.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
4,5 п. л. Тираж 300. Заказ 6.  
Национальная академия наук РК  
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19