

13. Petrov A.I. *Uglevodorody nefiti* [Oil hydrocarbons]. Moscow, Nauka, 1984. 264 p.
14. Golovko A.K., Kontorovich A.E., Pevneva G.S. Geokhimicheskaya kharakteristika neftey Zapadnoy Sibiri po sostavu alkilbenzovolov [Geochemical characterization of oils of the West Siberia by alkylbenzene composition]. *Geokhimiya*, 2000, no. 3, pp. 282–293.
15. Alexander R., Kagi R.I., Rowland S.J., Sheppard P.N., Chirila T.V. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 49, pp. 385–395.
16. Budzinski H., Garrigues Ph., Radke M., Connan J., Oudin J. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 917–926.
17. Sergun V.P., Min R.S. Sernistye soedineniya v neftyakh yursko-paleozoyskogo kompleksa Zapadnoy Sibiri [Sulfur compounds in crude oils of the Jurassic-Paleozoic Play in Western Siberia]. *Neftekhimiya*, 2012, vol. 52, no. 2, pp. 86–91.
18. Bolshakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov* [The infrared spectra of arenes]. Novosibirsk, Nauka, 1989. 230 p.
19. Bagry E.I., Nekhaev A.I. *Neftekhimiya i zashchita okruzhayushchey sredy* [Petrochemistry and environment protection]. *Neftekhimiya*, 1999, vol. 39, no. 2, pp. 83–97.

УДК 544.72

КАРБОНИЗАЦИЯ ПРОДУКТА НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Усольцева Наталья Васильевна,

ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

Коробочкин Валерий Васильевич,

д-р техн. наук, профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Балмашнов Михаил Александрович,

канд. техн. наук, доцент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mihab@tpu.ru

Долинина Алеся Сергеевна,

ассистент кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: asa87asa87@mail.ru

Электрохимическим окислением меди и алюминия под действием переменного тока получена оксидная система, состоящая из оксида меди (I) и бемита. Продукт электролиза подвергался искусственной карбонизации путем пропускания газообразного диоксида углерода через его суспензию и самопроизвольной карбонизации на воздухе с целью получения медь-алюминиевого гидроксокарбоната. Искусственная карбонизация не позволяет получить продукт требуемого состава – формируется гидроксокарбонат меди. В условиях самопроизвольной карбонизации наиболее интенсивно фазовые превращения протекают при хранении продукта электролиза в растворе электролита (хлорид натрия) при периодическом перемешивании системы и максимально возможной площади поверхности контакта фаз. Взаимодействие продукта электролиза с электролитом приводит к формированию гидроксохлорида меди. Снижение концентрации раствора электролита замедляет процесс фазового превращения, однако препятствует взаимодействию продукта электролиза с ионами электролита: единственной медьсодержащей фазой в составе продукта карбонизации является медь-алюминиевый гидроксокарбонат.

Ключевые слова:

Электролиз, переменный ток, диоксид углерода, карбонизация, фазовый состав.

Введение

Разработанная технология электрохимического окисления металлов под действием переменного тока с получением наноразмерных оксидов металлов и их систем [1] была использована для синтеза

медь-алюминиевой оксидной системы [2–6]. Показано [7], что продукты электрохимического окисления подвергаются карбонизации на воздухе за счет диоксида углерода, содержащегося в нем. Продуктами карбонизации являются гидроксо-

карбонат меди и медь-алюминиевый гидроксокарбонат (соединение из класса слоистых двойных гидроксидов – СДГ). Последнее соединение представляет особый интерес, поскольку обладает эффектом памяти. Относительно СДГ, эффект памяти заключается в регенерации слоистой структуры продукта термообработки СДГ (оксидной системы) при контакте со средой, содержащей соответствующие ионы (карбонат-ионы) [8–10].

Самопроизвольная карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия рассматривается как экономичный способ формирования слоистого двойного гидроксида, термообработка которого позволяет получать регенерируемый материал для обратимого извлечения загрязнений из жидких и газообразных сред [11].

Цель работы – исследование влияния условий карбонизации на фазовый состав продукта и определение условий получения слоистого двойного гидроксида как единственного медьсодержащего соединения в составе продукта карбонизации медь-алюминиевой оксидной системы, полученной электрохимическим окислением соответствующих металлов под действием переменного тока.

Экспериментальная часть

Методика неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия представлена в [12].

Электрохимическое окисление под действием переменного тока с растворимыми медными (марка М1) и алюминиевыми (марка А0) электродами проводилось в растворах электролитов (хлорид натрия, хлорид калия марки «ч.д.а.») с концентрацией 3 мас. % при температуре 90 °С и плотности тока 1 А/см².

Карбонизация проводилась самопроизвольно на воздухе и за счет диоксида углерода, полученного при разложении гидрокарбоната натрия и пропускаемого через суспензию продукта электролиза в растворе электролита. При самопроизвольной карбонизации продукт электролиза хранился в растворе электролита до полного завершения процесса фазового превращения (послойная карбонизация), или суспензия продукта электролиза подвергалась периодическому перемешиванию (объемная карбонизация).

Фазовый состав продуктов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М, в следующих условиях: $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $I=25$ мкА, $U=35$ кВ, скорость съемки – 4 θ /мин, область сканирования углов 10–70°. Идентификация фаз, входящих в состав образцов, проводилась с помощью базы данных PDF 2.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам рентгенофазового анализа продукт электролиза, высушенный при остаточном давлении 3...5 кПа с целью предотвращения изменения его фазового состава, состоит из оксида

меди (I) и оксигидроксида алюминия (бемита) [7]. В процессе карбонизации изменение окраски образцов с желтой, характерной для Cu_2O , на голубую или зеленую окраску продуктов превращения свидетельствует об изменении фазового состава образцов.

Для карбонизации диоксид углерода, образующийся при разложении гидрокарбоната натрия по реакции (1), пропускался через суспензию продукта электролиза.



Поскольку в процессе барботаж фазовое превращение не наблюдалось, полагали, что карбонизация происходит за счет растворившегося диоксида углерода.

При барботаже нерастворенного диоксида углерода через раствор гидроксида кальция по реакции (2) образуется карбонат кальция, выпадающий в осадок.



Тонкий слой продуктов превращения на поверхности осадка появлялся через сутки. Образцы хранились в растворе в статических условиях до завершения фазового превращения. Для того чтобы избежать воздействия воздушной среды на состав продукта после искусственной карбонизации продукт электролиза не отмывался от ионов электролита и сушился при остаточном давлении 3–5 кПа, затем в сушильном шкафу при температуре 110 °С в среде воздуха (рис. 1, 1).

Согласно результатам рентгенофазового анализа высушенных образцов, наибольшую интенсивность имеют рефлексы такого медьсодержащего соединения, как гидроксокарбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (№ 41–1390). Также имеются следы непрореагировавшего оксида меди Cu_2O (№ 5–0667). Широкие рефлексы на рентгенограмме принадлежат слабоокристаллизованному бемиту AlOOH (№ 17–0940) (рис. 1, 1).

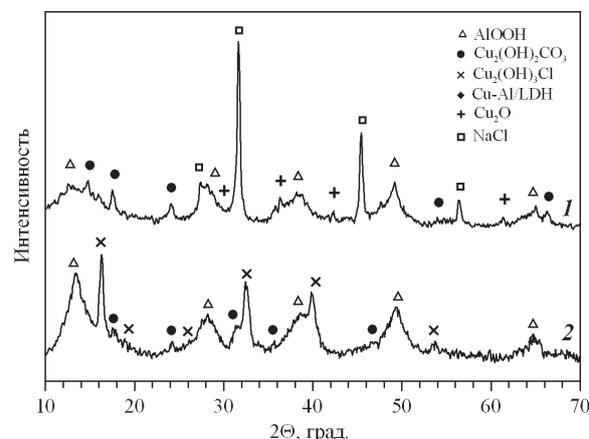


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после искусственной карбонизации и сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (1) и на воздухе (2)

Вследствие отсутствия фазы медь-алюминиево-го гидрокарбоната, представляющей наибольший интерес, карбонизация с использованием не-природного источника диоксида углерода нецелесообразна. Тем не менее, не следует оставлять без внимания факт того, что карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия может быть осуществлена. Каково бы ни было применение продукта электролиза, в том числе содержащего карбонаты, его следует отделить от ионов электролита. В данной работе выделение целевого продукта проводилось методом декантации. При отстаивании продукт электролиза, подвергнутый искусственной карбонизации, контактировал с воздушной средой. Таким образом, сушка при минимальном остаточном давлении не имела смысла.

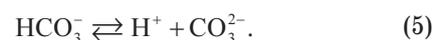
Старение в растворе в процессе отстаивания приводит к формированию основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (№ 19–0389) (рис. 1, 2).

Различие фазового состава продуктов естественной и искусственной карбонизации, по-видимому, обусловлено содержанием растворенного диоксида углерода в надосадочной жидкости. В условиях естественной карбонизации пониженное содержание растворенного диоксида углерода приводит к формированию медь-алюминиевого гидрокарбоната, а повышенное способствует образованию основного карбоната меди [13]. При пониженном содержании растворенного оксида углерода в надосадочной жидкости, о чем свидетельствует низкая скорость процесса карбонизации, формируется только медь-алюминиевый гидрокарбонат. Достаточно высокое содержание растворенного диоксида углерода создает условия, благоприятные для формирования обоих указанных выше углеродсодержащих фаз. Наибольшее содержание растворенного диоксида углерода при условии искусственной карбонизации приводит к формированию гидрокарбоната меди и исключает возможность формирования медь-алюминиевого гидрокарбоната. Барботаж газообразного диоксида углерода, образующегося при разложении гидрокарбоната натрия, через суспензию продукта электролиза приводит к значительному насыщению надосадочной жидкости диоксидом углерода. Об этом свидетельствует тот факт, что надосадочная жидкость, оставшаяся после полной карбонизации части продукта электролиза, была использована для последовательной карбонизации того же продукта.

Самопроизвольная карбонизация продукта электролиза происходит за счет диоксида углерода, содержащегося в воздухе. Константа равновесия реакции



составляет $1,7 \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует о том, что подавляющее количество оксида углерода растворено в воде или водном растворе. То небольшое количество угольной кислоты, которое образовалось, диссоциирует в две ступени:



Реакции (3)–(5) находятся в равновесии, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье в более кислой среде преобладает CO_2 , в более щелочной – CO_3^{2-} , а в нейтральной – HCO_3^- .

Связывание гидрокарбонат-ионов за счет формирования гидрокарбонатов приводит к смещению вправо равновесия обеих реакций, следовательно, способствует растворению диоксида углерода.

Процесс карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе протекает не во всем объеме осадка, а, начинаясь сверху слоя осадка, распространяется вглубь. Полагаем, что низкое содержание диоксида углерода в воздухе (0,03–0,04 % об.) [13], следовательно в растворе, недостаточно для полной карбонизации продукта электролиза. Таким образом, непрерывный подвод реагентов, ответственных за карбонизацию, является необходимым условием для проведения процесса полной карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия.

Поскольку подвод реагентов, ответственных за карбонизацию, зависит от условий контакта продукта электролиза с воздушной средой, было проведено комплексное исследование факторов, определяющих условия контакта фаз.

На основании предварительных исследований были выделены следующие факторы: природа и концентрация раствора электролита, перемешивание системы, высота слоя раствора над осадком и площадь поверхности контакта фаз.

Природа электролита и концентрация его раствора

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия проводилось при условиях, обеспечивающих стабильность работы установки и окисление металлов с высокой скоростью (табл. 1).

Таблица 1. Состав продуктов электролиза, полученных в растворах электролитов разной природы

Электролит	Условия синтеза				Результаты			
	C, мас. %	t, °C	i, А/см ²	U, В	Скорость окисления металла, г/см ² ·ч		Содержание компонента, мас. %	
					Cu	Al	Cu ₂ O	Al(OH)
NaCl	3	90	1	19,5	0,176	0,345	20,5	79,5
KCl	3	90	1	18,0	0,093	0,333	12,4	87,6

Как следует из табл. 1, при проведении процесса окисления в растворе хлорида натрия скорость окисления меди примерно в 2 раза выше, чем в случае, когда электролитом является хлорид калия. В то же время природа электролита не влияет на скорость окисления алюминия.

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока характеризуется низким выходом по току вследствие протекания обратных

реакций восстановления ионов металлов при смене направления тока. Увеличение скорости окисления, следовательно выхода по току, для металлов с положительным значением стандартного электродного потенциала (например, меди) достигается увеличением продолжительности катодной поляризации при потенциале электрода, достаточном для протекания электрохимической реакции образования водорода [14], посредством варьирования условий синтеза, в том числе концентрации раствора электролита [12]. Поскольку электропроводность раствора хлорида натрия ниже, чем раствора хлорида калия [15], необходимо приложить большее напряжение на преодоление сопротивления раствора NaCl. Это приводит к смещению потенциала электрода и увеличению продолжительности водородной деполаризации в растворе хлорида натрия, следовательно, к увеличению скорости окисления меди.

В меньшей степени катодное восстановление ионов металла характерно для металлов, стандартные электродные потенциалы которых имеют отрицательные значения (например, алюминия), поскольку основным катодным процессом является процесс образования водорода [14]. Таким образом, значительного изменения скорости процесса окисления металла удается добиться только варьированием энергетических параметров установки.

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия был разделен на 3 части по 150 мл и залит раствором электролита (образцы 1 и 4), дистиллированной водой и раствором электролита (образцы 3 и 6), разбавленным дистиллированной водой в соотношении 1:1 (образцы 2 и 5). Общая высота суспензии продукта электролиза в растворе электролита во всех случаях составляла 40 мм. После осаждения высота слоя осадка составляла около 10 мм. Аналогичные процедуры были проведены для образцов, полученных в растворе хлорида калия (табл. 2).

Таблица 2. Влияние природы и концентрации раствора электролита на скорость процесса фазового превращения

№	Электродлит	Объем суспензии, мл	Объем добавки, мл	Природа добавки *	$\tau_{\text{н}}$, сут.	τ , сут.
1	хлорид натрия	150	300	раствор электролита	1	6
2		150	150	раствор электролита	1	6
3		150	300	дист. вода	4	8**
4	хлорид калия	150	300	раствор электролита	1	10
5		150	150	раствор электролита	1	10
6		150	300	дист. вода	4	11**

* Концентрация раствора соответствует концентрации раствора, в котором проводился процесс электрохимического окисления (3 мас. %).

** Продукт имеет серый оттенок вследствие образования оксида меди (II).

Независимо от природы электролита при снижении концентрации раствора, в котором проводился процесс фазового превращения, с 3 мас. % (образцы 1 и 4) до ~2 мас. % (образцы 2 и 5) изменение фазового состава продуктов электрохимического окисления меди и алюминия начинается через сутки ($\tau_{\text{н}}=1$). Разбавление раствора дистиллированной водой до ~1 мас. % (образцы 3 и 6) замедляет процесс фазового превращения настолько, что требуется 4 суток для его начала ($\tau_{\text{н}}=4$). Все образцы 1–6 перемешивали и добавляли в них дистиллированную воду до метки взамен испарившейся при комнатных условиях. Каждые последующие сутки хранения продукта электролиза в растворе приводят к образованию слоя толщиной от 1,5 до 3 мм (высота слоя, образующегося за сутки, увеличивается со временем) и завершаются перемешиванием суспензии и добавлением дистиллированной воды до метки.

Через 6 суток фазовые превращения образцов 1 и 2, полученных в растворе хлорида натрия и хранившихся в относительно концентрированных растворах (2 и 3 мас. %) данного электролита, завершились ($\tau=6$). Полное превращение образца 3, хранившегося в растворе с относительно низкой концентрацией (1 мас. %), требует 8 суток ($\tau=8$). Для завершения процесса фазового превращения образцов, полученных и хранившихся в растворе хлорида калия, требуется, соответственно, 10 (образцы 4 и 5) и 11 (образец 6) суток.

Серый оттенок продуктов карбонизации, залитых дистиллированной водой (образцы 3 и 6), свидетельствует о формировании оксида меди (II) наряду с основными карбонатами.

При хранении образцов в растворе без перемешивания, независимо от концентрации раствора, для завершения процесса фазового превращения потребуется 12 суток.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о влиянии природы и концентрации электролита на скорость процесса фазового превращения. Наиболее интенсивно процесс протекает при хранении продукта электролиза в растворе хлорида натрия с концентрацией, соответствующей концентрации раствора, в котором проводился электрохимический процесс.

Сравнение интенсивностей рефлексов медьсодержащих соединений, входящих в состав образцов, показало (рис. 2), что независимо от концентрации раствора электролита наибольшую интенсивность имеют рефлексы основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (№ 19–0389). При хранении продукта электролиза в растворе электролита (образец 1) частично протекает процесс карбонизации с формированием медь-алюминиевого гидроксокарбоната $\text{Cu}_{2,5}\text{Al}_2\text{C}_{1,7}\text{O}_{8,9}\cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ (№ 46–0099). При контакте продукта электролиза с разбавленным раствором электролита карбонаты не образуются, а происходит формирование незначительного количества оксида меди CuO (№ 5–0661), придающего образцу серый оттенок.

Полагали, что скорость процесса карбонизации определяется содержанием растворенного диоксида углерода. Однако установленная предпочтительная карбонизация в растворе электролита противоречит литературным данным [13], согласно которым растворимость диоксида углерода в растворе хлорида натрия ниже, чем в воде, и снижается с ростом концентрации электролита. Это может быть объяснено следующим образом. При хранении дисперсной фазы, в частности продукта электролиза, в растворе электролита ионы электролита входят в состав двойного электрического слоя (ДЭС) мицелл. Карбонизация происходит вследствие самопроизвольного замещения анионов (в нашем случае хлорид-ионов) карбонат-ионами [11]. По мере снижения концентрации раствора электролита уменьшается количество анионов в ДЭС и происходит пептизация продукта электролиза. Поскольку разрушение образовавшихся гидроксидных мостиков между частицами со встраиванием карбонат-ионов в состав ДЭС является более длительным процессом, карбонизация образцов в относительно разбавленных растворах протекает медленнее (образцы 3 и 6, табл. 2).

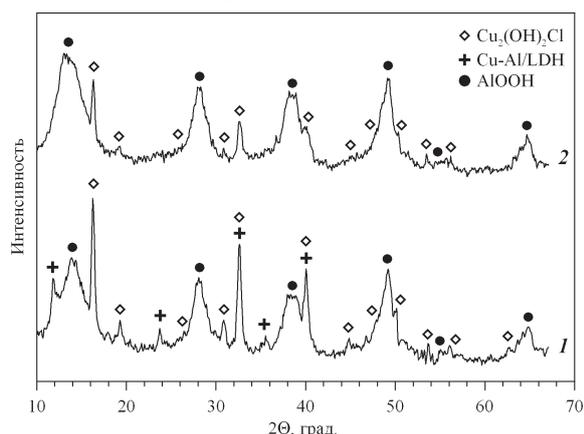


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % (1) и в растворе электролита, разбавленном водой в соотношении 1:1 (2)

Содержание оксида меди (I) в составе образца, полученного и хранившегося в растворе хлорида натрия, значительно больше, чем в составе образца, для синтеза и карбонизации которого использовался раствор хлорида калия (табл. 1). В то же время на карбонизацию большего количества оксида меди (I) требуется меньше времени (табл. 2). Это обусловлено повышенной реакционной способностью продукта, электрохимический синтез которого проводился в более неравновесных условиях (в растворе хлорида натрия): указанное ранее увеличение общего напряжения в системе при проведении процесса в растворе хлорида натрия повышает амплитудные значения потенциала переменного тока, следовательно, скорость изменения потенциала [14].

Таким образом, использование хлорида натрия предпочтительно не только потому, что NaCl является электролитом, обеспечивающим протекание процесса электрохимического окисления меди и алюминия с наибольшей скоростью, но и вследствие повышенной реакционной способности продукта электролиза.

Высота слоя раствора над осадком

Полагаем, что насыщение раствора ионами карбонизации по реакциям 3 и 4 происходит самопроизвольно до тех пор, пока содержание этих ионов на границе продукт электролиза – раствор не достигнет значения, необходимого для протекания процесса карбонизации и формирования основных карбонатов. Предполагая постоянство коэффициента диффузии ионов в растворе, можно утверждать, что высота слоя раствора над осадком (длина пути диффузии ионов от поверхности раствора до осадка) влияет на скорость процесса карбонизации.

Продукт электролиза в растворе хлорида натрия был разделен на 5 частей по 150 мл. Каждая часть была помещена в мерный стакан на 3000 мл и залита определенным количеством раствора электролита, концентрация которого соответствует концентрации раствора, в котором проводился процесс электрохимического окисления. Использование раствора одной концентрации для проведения процесса электрохимического окисления и для карбонизации необходимо для того, чтобы исключить влияние концентрации раствора электролита на процесс карбонизации, поскольку все образцы заливались разным количеством электролита до общего объема системы от 300 до 1250 мл (табл. 3). Равные части продукта электролиза (150 мл) были помещены в мерные стаканы одинакового объема (3000 мл). Следовательно, общая высота системы является характеристикой высоты слоя раствора над осадком.

Таблица 3. Условия проведения экспериментов по исследованию влияния высоты суспензии на скорость процесса карбонизации

№ обр.	Объем суспензии, мл	Общий объем суспензии, мл	Высота слоя осадка, мм	Общая высота суспензии, мм
1	150	300	10	30
2	150	500	10	42
3	150	750	10	60
4	150	1000	10	77
5	150	1250	10	95

Независимо от высоты слоя раствора достаточно одних суток для начала процесса фазового превращения, по истечении которых суспензия перемешивалась и добавлялась дистиллированная вода (20 мл) до метки взамен испарившейся при комнатных условиях. Продукт электролиза оседал в течение 0,5 часа, высота слоя осадка – 10 мм. В течение каждых последующих суток хранения про-

дукта электролиза в растворе происходило образование слоя продуктов превращения толщиной от 1,5 до 3 мм (высота слоя, образующегося за сутки, увеличивается со временем). Суспензия перемешивалась и добавлялась дистиллированная вода до метки. Через 9 суток карбонизация всех образцов завершилась.

Результаты проведенного исследования показывают, что вопреки ожиданиям скорость процесса превращения продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия не зависит от высоты надосадочной жидкости. Ее влияние, по-видимому, нивелируется перемешиванием, в ходе которого раствор насыщается диоксидом углерода.

Площадь поверхности контакта фаз

Вследствие низкого содержания диоксида углерода в воздухе, следовательно в растворе, непрерывный подвод реагентов, ответственных за карбонизацию, является необходимым условием для полной карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия. Таким образом, скорость процесса карбонизации зависит от площади поверхности контакта фаз воздух–раствор электролита (S).

Поскольку установлено, что в условиях периодического перемешивания суспензии высота слоя раствора не влияет на скорость процесса карбонизации, для оценки влияния площади поверхности контакта фаз продукт электролиза разделили на 3 части, которые поместили в конические колбы и залили различным количеством раствора электролита до общего объема 100, 200 и 300 мл. Диаметры (d) и площади (S) поверхности контакта фаз представлены в табл. 4. Суспензия перемешивалась 1 раз в сутки.

На поверхности образцов 1 и 2, для которых площади поверхности контакта фаз различаются незначительно, достаточно 1 суток для начала процесса фазового превращения, в то время как для заметной карбонизации образца 3 со значительно меньшей площадью поверхности контакта фаз требуется 5 суток. Карбонизация образцов 1 и 2 завершается через 20 суток, а образца 3 – через 30 суток.

Таблица 4. Условия проведения экспериментов по исследованию влияния площади поверхности контакта фаз на скорость процесса карбонизации

№ обр.	Объем суспензии, мл	Общий объем, мл	Высота слоя осадка, мм	Общая высота, мм	d , мм	$S \cdot 10^{-3}$, мм ²
1	100	100	15	30	85	5,7
2	100	200	15	40	70	3,9
3	100	300	15	95	40	1,3

Установлено, что площадь поверхности контакта фаз оказывает влияние на скорость процесса карбонизации: наиболее интенсивно карбонизация протекает в случае максимальной площади поверхности контакта фаз.

Перемешивание суспензии

Замечено замедление процесса фазового превращения при увеличении высоты слоя продуктов превращения. По нашему мнению причина резкого замедления процесса состоит в том, что образующийся слой препятствует проникновению ионов карбонизации к непрореагировавшим слоям продукта электролиза. В этом случае перемешивание системы должно устранить препятствие для карбонизации, снизив диффузионное торможение, и позволить сократить продолжительность процесса карбонизации.

Для оценки влияния перемешивания на скорость процесса карбонизации была проведена серия экспериментов по карбонизации продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия под раствором электролита в статическом режиме и при периодическом перемешивании при разной высоте слоя осадка. Условия карбонизации приведены в табл. 5.

Таблица 5. Влияние режима карбонизации на продолжительность процесса

№ обр.	Высота слоя осадка, мм	Условия карбонизации	Режим карбонизации	τ , сут.
1	10	Хранение в растворе	послойный	12
2	10	Перемешивание через сутки	объемный	6
3	15	Хранение в растворе	послойный	35*
4	15	Перемешивание через сутки	объемный	20

* прекращение процесса фазового превращения.

Продукт электролиза разделили на 4 части по 150 мл. Два образца поместили в конические колбы объемом 1000 мл (образцы 1, 2), другие два – в конические колбы объемом 250 мл (образцы 3, 4). Раствор электролита добавили к каждому из 4 образцов так, что высота суспензии составила 40 мм. Все части суспензии продукта электролиза поместили в конические колбы большого и малого диаметра и залили раствором электролита так, что высота слоя суспензии составила 40 мм. После осаждения высота слоя осадка составила 10 (образцы 1, 2) и 15 мм (образцы 3, 4).

Образцы 1 и 3 не подвергались никаким изменениям в процессе карбонизации, в то время как образцы 2 и 4 перемешивались по мере образования слоя, то есть через сутки. Фазовое превращение образца 2 с высотой слоя осадка 10 мм завершилась через 6 суток, в то время как для полного превращения образца 1 потребовалось 12 суток. Увеличение высоты слоя осадка до 15 мм приводит к значительному увеличению продолжительности процесса. Для полного превращения образца 4, подвергавшегося периодическому перемешиванию, требуется 20 суток, то есть в три раза больше, чем для образца 1. Послойная карбонизация в тех же условиях (образец 3) прекратилась через 35 су-

ток. Более продолжительное хранение продукта электролиза в растворе приводит к окислению оксида меди (I) до оксида меди (II).

Старение в растворе электролита в статических условиях приводит к формированию основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ и медь-алюминиевого гидрокарбоната. Периодическое перемешивание системы позволяет избежать формирования основного хлорида меди и дает возможность получения системы, основной медьсодержащей фазой в составе которой является медь-алюминиевый гидрокарбонат (рис. 3).

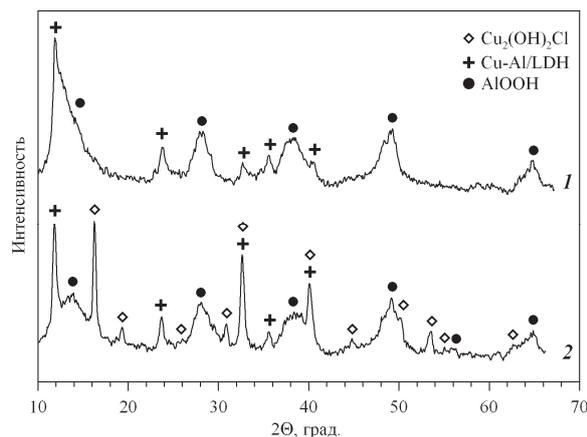


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации в растворе хлорида натрия при периодическом перемешивании (1) и в статических условиях (2)

Несмотря на то, что фазовые превращения наиболее интенсивно протекают в растворе электролита, необходимость своевременного перемешивания суспензии во избежание формирования основных хлорида или карбоната меди предопределила исследование процесса карбонизации в растворе электролита с пониженной концентрацией.

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 мас. % (условия см. в табл. 1) отмывался от ионов электролита методом декантации. В мерный стакан на 5000 мл помещали суспензии продукта электролиза и дистиллированную воду. После осаждения продукта электролиза надосадочная жидкость сливалась, а к осадку добавлялась дистиллированная вода. Декантация надосадочной жидкости и добавление дистиллирован-

ной воды проводилось 5 раз. Рентгенограммы образца, высушенного при остаточном давлении 3–5 кПа, и образца, сушка которого проводилась на воздухе, представлены на рис. 4.

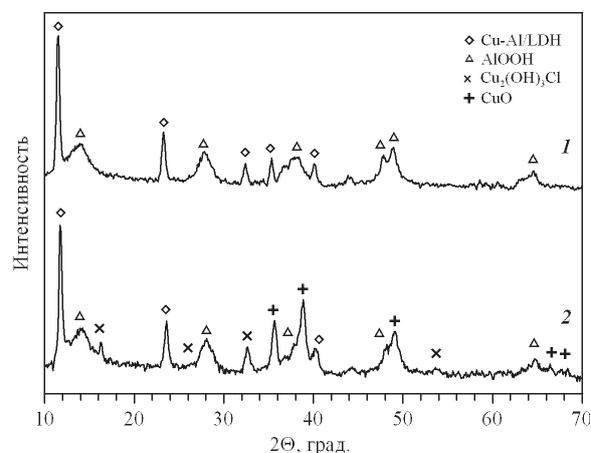


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов электрохимического окисления меди и алюминия после самопроизвольной карбонизации, сушки при остаточном давлении 3–5 кПа (1) и сушки на воздухе (2)

Медь-алюминиевый гидрокарбонат является единственной медьсодержащей фазой в составе образца, высушенного при минимальном остаточном давлении (рис. 3, 1) в то время как старение образца в растворе с минимальным содержанием электролита приводит к формированию некоторого количества основного хлорида меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ (рис. 3, 2).

Выводы

1. Искусственная карбонизация продукта электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока приводит к формированию гидрокарбоната меди.
2. В условиях самопроизвольной карбонизации на воздухе протекает процесс формирования медь-алюминиевого гидрокарбоната, интенсифицируемый перемешиванием системы и увеличением площади поверхности контакта фаз воздух – раствор электролита.
3. Увеличение концентрации раствора электролита (хлорид натрия) повышает скорость процесса фазового превращения, но приводит к взаимодействию продукта электролиза с ионами электролита с формированием основного хлорида меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.
2. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water / P.A. Massa, M.A. Ayude, R.J. Fenoglio, J.F. Gonzalez, P.M. Haure // Latin American Applied Research. – 2004. – V. 34. – № 3. – P. 133–140.

3. Kovanda F., Jiratova K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds // Applied Clay Science. – 2011. – V. 53. – Iss. 2. – P. 305–316.
4. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts / S.R. Segal, K.B. Anderson, K.A. Carrado, Ch.L. Marshall // Applied Catalysis A: General. – 2002. – V. 231. – Iss. 1–2. – P. 215–226.
5. Britto S., P. Kamath V. Thermal, solution and reductive decomposition of Cu-Al layered double hydroxides into oxide pro-

- ducts // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – Iss. 5. – P. 1193–1199.
6. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer / R. Trujillano, M.J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives // Physica B. – 2006. – V. 373. – P. 267–273.
 7. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.
 8. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2001. – 499 p.
 9. Structure and Bonding. V. 119. Layered Double Hydroxides / Ed. by X. Duan, D.G. Evans. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. – 234 p.
 10. Erickson K.L., Bostrom Th.E., Frost R.L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – Iss. 2–3. – P. 226–229.
 11. Handbook of Layered Materials / Ed. by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2004. – 646 p.
 12. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143–147.
 13. Duana Z., Sun R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar // Chemical Geology. – 2003. – V. 193. – Iss. 3–4. – P. 257–271.
 14. Коррозия металлов и сплавов: сборник / под ред. Н.Д. Томашова, А.И. Голубева. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 382 с.
 15. Рабинович В.А., Хавин Э.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

Поступила 10.10.2013 г.

UDC 544.72

CARBONIZATION OF NON-EQUILIBRIUM ELECTROCHEMICAL COPPER AND ALUMINIUM OXIDATION PRODUCTS

Natalya V. Usoltseva,

Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

Valeriy V. Korobochkin,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: vkorobochkin@tpu.ru

Mikhail A. Balmashnov,

Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: mihab@tpu.ru

Alesya S. Dolinina,

Tomsk Polytechnic University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: asa87asa87@mail.ru

Cupreous oxide/boehmite system was prepared by electrochemical alternating current oxidation of copper and aluminium. Both artificial carbonization of electrolysis product by carbon dioxide passing through suspension and spontaneous air carbonization were carried out to copper-aluminum layered double hydroxide (Cu-Al/LDH) preparation. It is not possible to produce Cu-Al/LDH by artificial carbonization because of copper carbonate hydroxide obtaining. At spontaneous air carbonization the aging of electrolysis product in electrolyte (sodium chloride) solution, regular stirring and the maximal interfacial area contribute to highly intensive phase transformation, but results in electrolysis product interaction with electrolyte ions to copper chloride hydroxide formation. Decrease of electrolyte solution concentration delays phase transformation, however, prevents from electrolysis product interaction with electrolyte ions: copper-aluminum carbonate hydroxide is the only copper-containing compound.

Key words:

Electrolysis, alternating current, carbon dioxide, carbonization, phase composition.

REFERENCES

1. Korobochkin V.V. *Processy polucheniya nanodispersnykh oksidov s ispolzovaniem elektrokhimicheskogo okisleniya metallov pri deystvii peremennogo toka. Dis. Dokt. tekhn. nauk* [Processes of nano-dispersed oxides obtaining using AC electrochemical oxidation of metals. Dr. Diss.]. Tomsk, 2004. 273 p.
2. Massa P.A., Ayude M.A., Fenoglio R.J., Gonzalez J.F., Haure P.M. Catalyst systems for the oxidation of phenol in water. *Latin American Applied Research*, 2004, vol. 34, no. 3, pp. 133–140.
3. Kovanda F., Jiratova K. Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 53, Iss. 2, pp. 305–316.
4. Segal S.R., Anderson K.B., Carrado K.A., Marshall Ch.L. Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2002, vol. 231, Iss. 1–2, pp. 215–226.
5. Britto S., P. Kamath V. Thermal, solution and reductive decomposition of Cu-Al layered double hydroxides into oxide products. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, vol. 182, Iss. 5, pp. 1193–1199.
6. Trujillano R., Holgado M.J., Pigazo F., Rives V. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu-Al layered double hydroxides with and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer. *Physica B*, 2006, vol. 373, pp. 267–273.
7. Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A. Fasovy sostav nanorazmernykh produktov neravnovesnogo elektrokhimicheskogo okisleniya medi i aluminiya [Phase composition of nano-sized products of non-equilibrium electrochemical oxidation of copper and aluminum]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 59–63.
8. Rives V. *Layered double hydroxides: present and future*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2001. 499 p.
9. *Structure and Bonding. Vol. 119. Layered Double Hydroxides*. Ed. by X. Duan, D.G. Evans. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. 234 p.
10. Erickson K.L., Bostrom Th.E., Frost R.L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 2005, vol. 59, Iss. 2–3, pp. 226–229.
11. *Handbook of Layered Materials*. Ed. by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. New York, Marcel Dekker, Inc., 2004. 646 p.
12. Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Balmashnov M.A. Elektrokhimichesky sintez med-aluminievoy oksidnoy sistemy v neravnovesnykh usloviyakh [Non-equilibrium electrochemical synthesis of copper-aluminum oxide system]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2012, no. 11 (1), pp. 143–147.
13. Duana Z., Sun R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 2003, vol. 193, Iss. 3–4, pp. 257–271.
14. *Korroziya metallov i splavov* [Metal and alloy corrosion]. Ed. by N.D. Tomashov, A.I. Golubev. Moscow, Metallurgizdat, 1963. 382 p.
15. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik* [Brief chemical handbook]. Leningrad, Khimiya, 1978. 392 p.