

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ОШСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д.02.12.004

**На правах рукописи
УДК 541.181.1'56+621.762+541.128+669.2/8(043.3)**

КАДЫРКУЛОВ УЛАНБЕК СУБАНКУЛОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРОШКОВЫХ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ
СПЛАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

БИШКЕК – 2012

Работа выполнена в лаборатории материаловедения Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
академик НАН КР
Жоробекова Шарипа Жоробековна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Джунушалиева Тамара Шаршенкуловна

кандидат химических наук, доцент
Байдинов Туратбек Байдинович

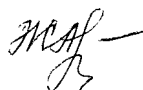
Ведущая организация: КазНТУ им. К.И. Сатпаева,
г. Алматы

Защита диссертации состоится « 2 » июля 2012г. в 10³⁰ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.12.004 при Институте химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (соучредители: Ошский государственный университет и Ошский технологический университет Министерства образования и науки Кыргызской Республики) по адресу: 720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики по адресу: 720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 265а.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2012г.

Учёный секретарь межведомственного
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Ахматова Ж.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важнейшие достижения современной химической технологии неразрывно связаны с успехами промышленного катализа. В настоящее время в крупном производственном масштабе используется более 300 каталитических процессов. Создание более активных катализаторов, обладающих повышенной селективностью и способностью работать при более низких температурах и давлениях, позволяет существенно упростить технологию, повысить производительность оборудования и увеличить выход ценных целевых продуктов. Решение этих проблем в настоящее время является актуальнейшей задачей.

Неослабевающий интерес вызывают каталитические свойства Cu-Zn сплавов, которые могут с успехом заменить благородные металлы, в таких перспективных и востребованных в настоящее время технологиях как: «мягкий» селективный препаративный органический синтез различного класса органических соединений; глубокая переработка продуктов утилизации органического сырья; нейтрализация высокотоксичных выхлопных газов; применение в качестве электродов для топливных элементов; катализаторов для синтеза метанола и других кислородсодержащих органических соединений из бурого угля методами прямой каталитической конверсии или через синтез-газ. Последнее особо актуально для Кыргызской Республики, обладающей огромными запасами бурого угля.

Решающим фактором, определяющим каталитическую активность, является не только химический состав катализатора, но и его микро - и макро - структура и наличие высокой плотности каталитически активных центров, что зависит прямым образом от технологии его получения. Поэтому разработка новых и эффективных способов получения высокоактивных и селективных катализаторов, исключающих использование благородных металлов, остается наиболее перспективной и актуальной задачей.

Кроме того, актуальность получения микропорошков металлов и сплавов обусловлена все возрастающей ролью порошковой металлургии – безотходной и ресурсосберегающей технологии, позволяющей создавать конструкционные, электротехнические, композиционные и иные материалы с уникальным сочетанием их свойств. В связи с этим, разработка высокоэффективных методов получения микронных и субмикронных металлов и сплавов, включая электрофизические способы диспергирования материалов, имеет большую значимость и перспективность.

Особый интерес представляет получение микропорошков сплавов с быстрозакаленной и аморфизированной структурой, характеризующихся уникальными физическими и химическими свойствами, существенно отличающимися от свойств кристаллических аналогов, обладающих высокими восстановительными и каталитическими свойствами.

Технология электроэрозионного получения микропорошков металлических сплавов, вследствие уникальных термодинамических факторов формирования ультрадисперсных частиц в канале искрового разряда, с сочетанием таких факторов, как сверхвысокие температура и давление в канале

разряда и сверхскоростная закалка продуктов эрозии металлических электродов, позволяет получать конвекционные материалы с необычной структурой и аномальными свойствами.

Работа выполнена согласно плану научно-исследовательских работ Института химии и химической технологии НАН КР по проектам: «Разработка технических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья КР с целью создания новых материалов» № 0003939 раздела «Создание новых материалов на основе высоких технологий» (2006-2010гг.) и «Создание новых материалов путем разработки инновационных технологий комплексной переработки минерального и органического сырья Кыргызской Республики» № 0006132 раздела «Новые материалы на основе инновационных технологий» (2011-2015гг.).

Цель работы – получение высокодисперсных порошков Cu-Zn сплава электроискровой обработкой в диэлектрических жидкостях различного типа (вода, спирты, углеводороды парафинового ряда), обладающих разной химической активностью по отношению к эродируемому металлу в аномальных термодинамических условиях низковольтного электрического разряда, для изыскания возможности производства высокоактивных и селективных катализаторов в процессах гидрирования и восстановления неопределенных органических соединений различного класса.

В плане реализации поставленной цели решались **следующие задачи**:

1. Электроэрозионным методом получить микропорошки Cu-Zn сплава в различных жидких диэлектрических средах, обладающих разной химической активностью (окислительной, нейтральной или слабоокислительной, карбидизирующей) в условиях протекания процесса.
2. Исследовать электроэрозионный процесс получения Cu-Zn микропорошковых сплавов, включая влияние на их физико-химические характеристики энергии искрового разряда, энергопотребления и т.д.
3. Установить влияние природы жидкой среды на химический и фазовый состав продуктов электроэрозии Cu-Zn сплава.
4. Изучить физико-химические свойства электроэрозионных микропорошков Cu-Zn сплава (морфология частиц, дисперсность, удельная поверхность и т.д.).
5. Исследовать каталитические свойства микропорошков Cu-Zn сплава (каталитическую активность, селективность) на примере жидкофазного гидрирования неопределенных органических соединений различного класса.
6. Выяснить возможность применимости полученных микропорошковых сплавов для нейтрализации токсичных отходящих промышленных газов.

Научная новизна. В работе впервые:

- получены высокодисперсные порошки медно-цинкового сплава в различных жидких средах методом электроискровой эрозии;
- исследованы физико-химические характеристики электроэрозионных порошков Cu-Zn сплава;
- исследована структура и морфология полученных порошков Cu-Zn сплава с использованием оптической и электронной микроскопии;

- получены частицы Cu-Zn сплавов, обладающие уникальной многослойной структурой с присутствием полых частиц;
- впервые электроэрозионным методом получены микропорошки медно-цинкового сплава с аморфной структурой при использовании в качестве жидкой среды спиртов;
- установлена высокая каталитическая активность и селективность электроэрозионных Cu-Zn порошков в реакциях жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты, малеината натрия, коричневого альдегида, гидрокоричного альдегида и акриральдегида;
- получены катализаторы, характеризующиеся устойчивостью на воздухе, непирофорностью, простотой и технологичностью получения.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивались применением комплекса современных физико-химических и физических методов анализа: рентгенофазового анализа, ИК – спектроскопии, ФЭК, газо-жидкостной хроматографии, тонкослойной хроматографии, электрофизических, химических методов исследований, а также использованием оптического металлографического и сканирующего электронного микроскопа. В работе использованы ГОСТИрованные и сертифицированные методики химико-аналитического определения веществ. Используемые в работе приборы и средства измерений прошли государственную метрологическую поверку.

Практическая ценность. В результате исследования взаимодействия Cu-Zn сплава с реакционными средами в углеводородах парафинового ряда и спиртах получены аморфные порошки Cu-Zn сплава, которые могут применяться как катализаторы в процессах гидрирования непредельных органических соединений, для нейтрализации отходящих газов вредных производств, содержащих акролеин, бензпирен, как материалы для изготовления фильтрующих и электродных мембран, как компоненты высокотемпературных припоев (Патент №785 КР 31.05.2005).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- способ получения микропорошковых Cu-Zn сплавов методом электроискровой эрозии латуни в жидких средах различной природы (вода, спирты, углеводороды парафинового ряда);
- результаты исследования структуры, морфологии частиц, фазового и химического составов, физико-химических характеристик полученных порошковых Cu-Zn сплавов;
- экспериментально обнаруженные закономерности влияния режимов электроэрозионной обработки и состава исходных жидких сред на фазовые и химические составы и физико-химические характеристики полученных Cu-Zn микропорошков;
- результаты исследования каталитической активности и селективности электроэрозионных микропорошков Cu-Zn сплава в процессах жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты, малеината натрия, коричневого альдегида, гидрокоричного альдегида и акриральдегида.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа является результатом работы, проводимой автором с 2002 года в лаборатории материаловедения Института химии и химической технологии НАН КР. Личный вклад автора заключается в изучении опубликованных современных научных работ с целью обоснования актуальности и перспективности проводимых исследований, в проведении основных экспериментальных исследований, связанных с получением образцов, изучением их свойств, химического и фазового состава, а также в исследовании каталитических процессов гидрирования органических соединений отдельных классов, в обработке, интерпретации и обобщении полученных результатов, апробации их на конференциях, формулировке выводов по главам.

Публикации и апробация. По материалам диссертации опубликованы 9 статей и получен патент Кыргызской Республики на изобретение. Материалы работы представлены и обсуждены на: XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007), Международной научно-технической конференции "Наука, образование, инновации: приоритетные направления развития" (Бишкек, КГТУ им И. Раззакова, 2009), конференции молодых ученых "Старт в науку" (Бишкек, НАН КР, 2009), Международной конференции «Наука – важнейший ресурс развития страны» (Бишкек, НАН КР, 2011).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографии. Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц, 27 рисунков. Список использованной литературы включает 146 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность поставленной проблемы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный характеристике медно-цинковых сплавов, а также их применения в различных отраслях промышленности. Рассмотрены методы получения порошков медно-цинковых сплавов и применения их в каталитических процессах.

Во второй главе приведена технология получения микропорошковых Cu-Zn сплавов электроэрозионным способом, а также методы исследования физико-химических свойств электроэрозионных микропорошковых Cu-Zn сплавов и продуктов каталитической реакции гидрирования органических соединений отдельных классов на микропорошках Cu-Zn сплава.

В третьей главе описаны физико-химические свойства полученных электроэрозионных медно-цинковых сплавов, в том числе технические характеристики электроэрозионного процесса получения микропорошков Cu-Zn сплавов.

В четвертой главе приведены результаты исследования каталитической активности и селективности электроэрозионных микропорошковых Cu-Zn сплавов, на примере жидкофазного гидрирования непредельной органической

кислоты, непредельных карбонильных органических соединений и нейтрализация промышленных отходящих газов содержащих акролеин.

Технология получения микропорошковых Cu-Zn сплавов электроэрозионным способом

Для получения микропорошков медно-цинкового сплава использовали электроэрозионную лабораторную установку гранульного типа. Установка состоит из реактора электроэрозионного диспергирования и генератора искровых импульсов. Генератор электрических импульсов обновлен новой элементной базой тиристоров ТЧ-41-10 мощностью 50 - 300 Вт, с частотой следования импульсов 100 Гц, с емкостью разрядного контура 10 мкф, питающем напряжении 220В и рабочем напряжении пробоя 100-180В.

В качестве исходного материала для получения микропорошков, использовали: латунь марки Л-62 с содержанием меди 68% и цинка 38% в виде гранул габаритами 10-15 мм. Токоподводящие электроды были изготовлены из той же марки латуни. В качестве жидких диэлектрических сред использовали дистиллированную воду, 95% этиловый спирт марки “ректификат”, товарный авиационный керосин. Порошки диспергированных сплавов отделялись от жидких сред фильтрацией и высушивались при комнатной температуре.

Исследование морфологии, микроструктуры, химического и фазового составов электроэрозионных микропорошковых Cu-Zn сплавов

При исследовании продуктов электроэрозии Cu-Zn сплавов, полученных в различных жидких средах, на сканирующем электронном микроскопе JEOL SuperProbe 733 установлено, что микропорошки имеют размер частиц с разбросом дисперсности от 0,4 мкм до 30 мкм (рис.1а). Форма частиц преимущественно сферическая (рис.1в), встречаются частицы неправильной округлой вытянутой или сплюсненной формы (рис.1б), также обнаруживаются разорванные полые частицы (рис.1г). Частицы хрупкого разрушения отсутствуют. Порошки латуни, полученные электроэрозией в среде этанола, отличаются преобладанием мелких фракций частиц преимущественно субмикронных и микронных размеров, образующих аморфнообразные конгломераты.

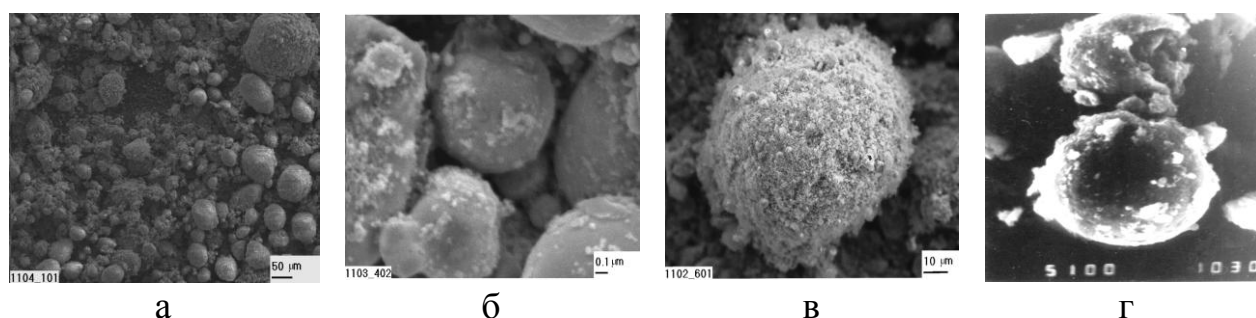


Рис.1. Сканирующая электронная микрофотографии продуктов электроэрозии Cu-Zn сплава.

При исследовании продуктов электроэрозии Cu-Zn сплава на оптическом металлографическом вертикальном микроскопе МИМ-7В обнаружено содержание частиц сплюсненной формы и образование многослойных полых и разорванных частиц (рис.2а). Это вызывает научный интерес к

электроэрозионным микропорошкам Cu-Zn сплава, так как до этого не были получены частицы с многослойной и поллой структурой. Кроме того, электроэрозионные частицы при термообработке до 400⁰С сохраняют полую структуру, что открывает возможность применения их в качестве катализаторов (рис.2б).

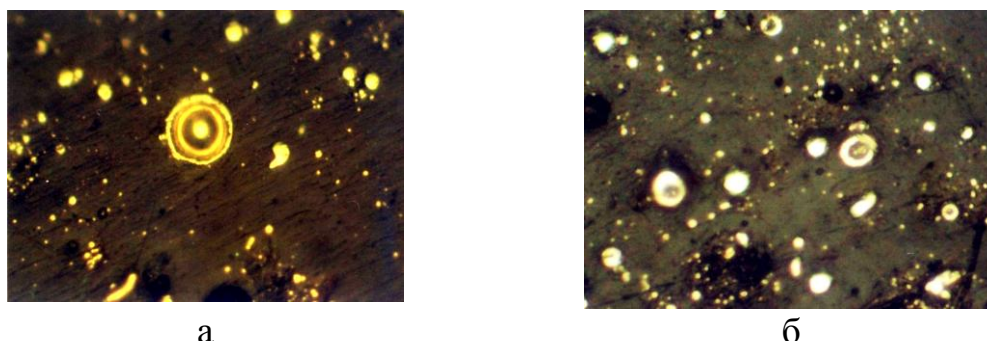


Рис.2. Микрошлиф частицы эрозии латуни в этаноле (а) и микрошлиф частиц эрозии Cu-Zn сплава, термообработанного при 400⁰С (б).
Оптическая микроскопия, увеличение x500, светлое поле.

При травлении шлифов слитков микропорошков Cu-Zn сплава реактивом Клемма, выявилось образование двухфазной α - β структуры (рис.3в), сопровождающейся укрупнением зернистости сплава (рис.3б) по сравнению с исходной мелкозернистой α – латуни (рис.3а). Примесь ZnO полностью отфлюсовывается, не оказывая отрицательного воздействия на формирование слитков. Образование микропор и флакенов не обнаружено.

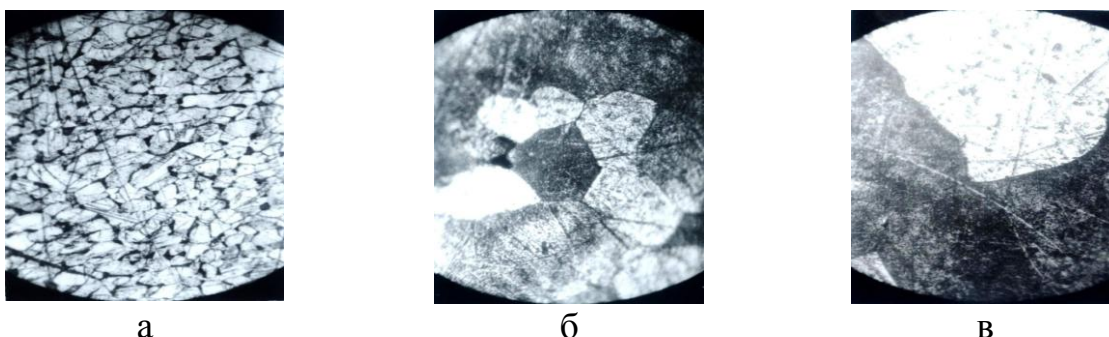


Рис.3. Шлифы слитков исходной латуни (а) и переплавленного продукта эрозии в этаноле (б, в). Травление реактивом Клемма.
Оптическая микроскопия, увеличение x500, светлое поле.

Низкое испарение цинка при высоких температурах, которое обусловлено образованием защитных пассивационных слоев оксида цинка на частицах сплава, выгодно отличает эти порошки от порошков латуней, получаемых другими известными способами, включая электроискровую обработку сплавов в углеводородах типа керосина, распыление расплавов газами или дуговым разрядом.

Исследованием методами оптической и электронной микроскопии микропорошков Cu-Zn сплава установлено, что термообработанные отдельные частицы имеют либо структуру только α - фазы, либо β - фазы, либо смешанную быстрозакалённую структуру α - β (Cu,Zn) фазы, в том числе сложную многослойную структуру.

При рентгенофазовом исследовании микропорошков Cu-Zn сплава, полученных в различных жидких средах, было обнаружено, что микропорошки Cu-Zn сплава, полученные в среде этанола абсолютно аморфны, что доказывается отсутствием дифракционных пиков (рис.4а). При кристаллизационном отжиге в токе аргона при 350⁰С в дифракционной картине регистрируется α - β (Cu, Zn) фаза и небольшие количества ZnO (рис.4б).

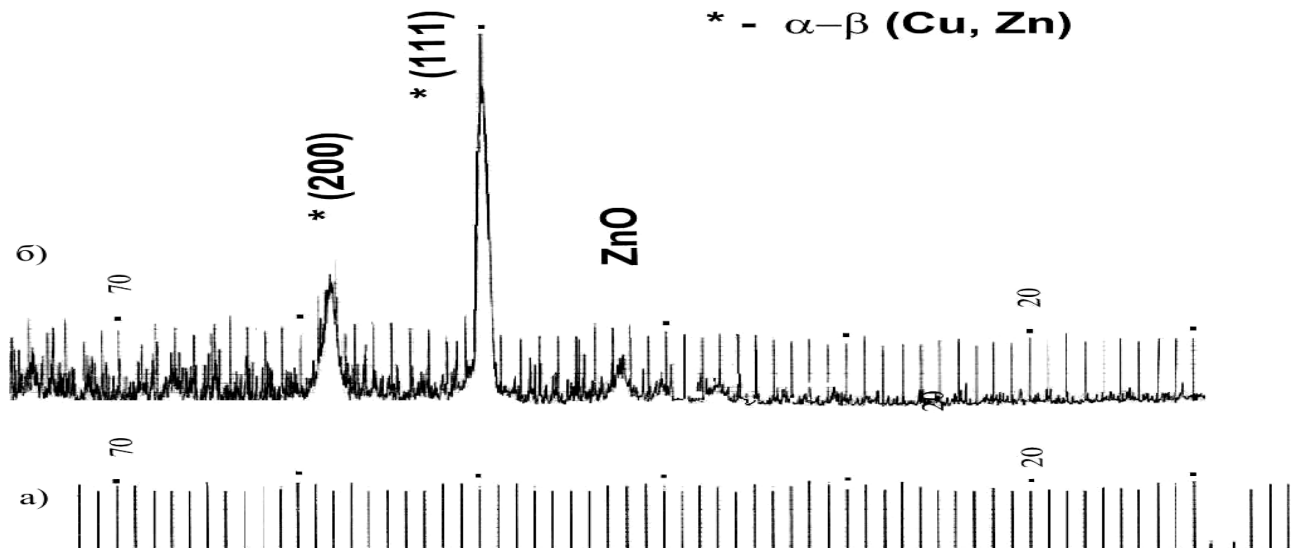


Рис.4. Дифрактограммы продуктов эрозии латуни в этаноле: (а) – исходный продукт эрозии; (б) – термообработанный продукт эрозии при 350⁰С в токе аргона (ДРОН-3, CuK α - излучение).

В продуктах электроэрозии латуни, полученных в среде керосина, выявлено, что продукт электроэрозии латуни в керосине представляет собой двухфазную α - β латунь быстрозакаленной модификации, отличную от исходной однофазной α -латуни. Кроме быстрозакаленной фазы α - β (Cu, Zn), порошки содержат твердые растворы углерода в меди и цинке (рис.5), а также свободный углерод. Пересыщенный твердый раствор углерода в металле распадается при нагревании с выделением свободного углерода.

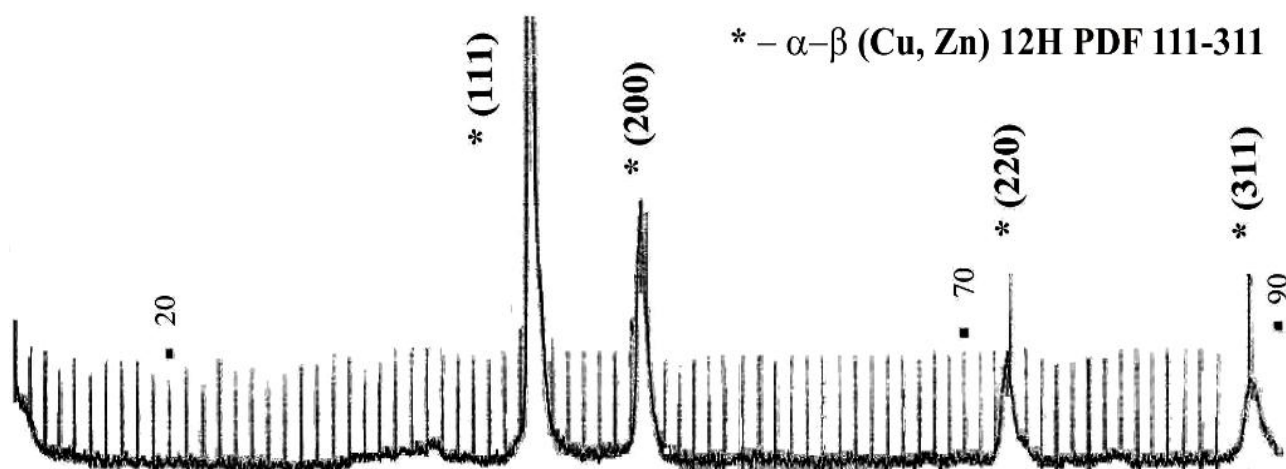


Рис.5. Дифрактограмма продуктов эрозии латуни в керосине (ДРОН-3, CuK α - излучение).

При рентгенофазовом исследовании микропорошков Cu-Zn сплава, полученных в среде дистиллированной воды, установлено, что кроме α - β фазы, обнаруживаются закись меди и окись цинка (рис.6).

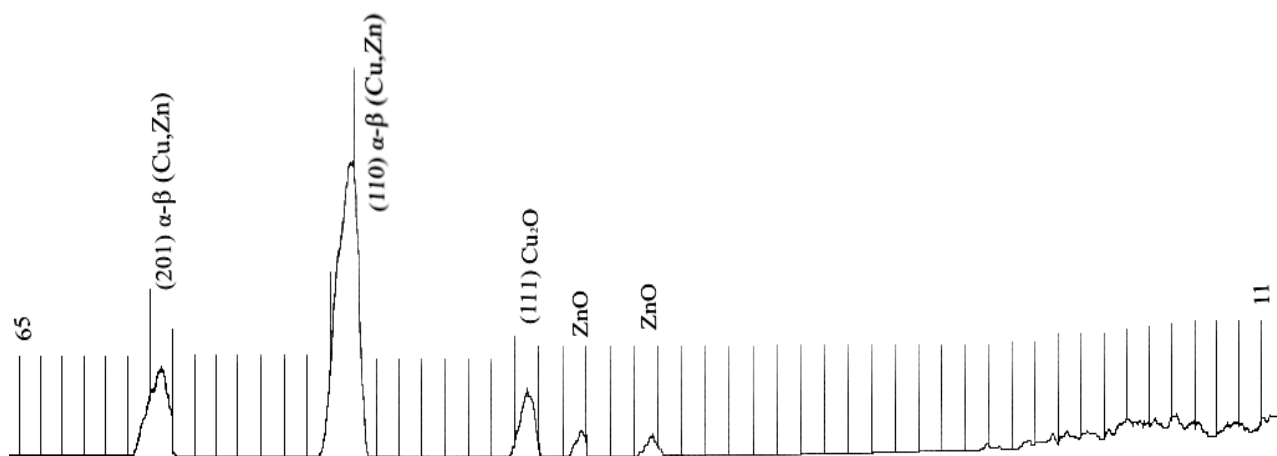


Рис.6. Дифрактограмма продуктов эрозии латуни в дистиллированной воде (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Дифракционные картины порошков Cu-Zn сплава, полученных в различных средах, имеют вид, характерный для плохо закристаллизованных образцов. Эти данные, несомненно, представляют научный интерес, поскольку получение именно медно-цинковых сплавов в аморфном состоянии до этого не было описано.

Наряду с рентгенофазовым анализом проведен химический фазовый анализ на содержание CuO , Cu_2O , C , ZnO . По результатам химического анализа микропорошков Cu-Zn сплава, полученных в среде этанола, установлено, что содержание ZnO в составе диспергированных соединений находится в пределах 10%. При исследовании микропорошков, полученных в среде керосина, обнаружено значительное количество углерода. В микропорошках, полученных в среде дистиллированной воды, выявлено большое количество оксида цинка и оксида меди (I), что однозначно подтверждается рентгенофазовым анализом.

Физические характеристики электроэрозионных порошков Cu-Zn сплава

Для определения удельной поверхности порошков Cu-Zn сплава был применён метод адсорбции из растворов на поверхность порошков сплава красителя (метиленового синего), с последующим фотометрическим определением остаточных концентраций красителя и расчетом количества адсорбированного вещества.

По проведенным экспериментам установлено, что изотерма адсорбции метиленового синего на Cu-Zn порошках, полученных в среде этанола, имеет форму кривой, характерной для близких значений взаимодействия адсорбент-адсорбат и адсорбат - адсорбат (рис.7а). Полученный тип изотермы позволил рассчитать удельную поверхность порошка по значениям, отвечающим характеристической точке В на кривой, соответствующей началу мономолекулярной адсорбции красителя на поверхности частиц сплава.

Изотерма адсорбции метиленового синего на Cu-Zn порошках, полученных в воде (рис.7б), характерна для слабого адсорбционного взаимодействия адсорбент-адсорбат за счет вытеснения компонентов раствора друг другом и не позволяет рассчитать удельную поверхность данного порошка сплава.

Изотерма адсорбции метиленового синего на Cu-Zn порошках, полученных в керосине (рис.7в), также имеет форму кривой, характерную для слабого адсорбционного взаимодействия адсорбент-адсорбат, но только при более высоких концентрациях красителя в исходных растворах и не позволяет рассчитать удельную поверхность порошка сплава.

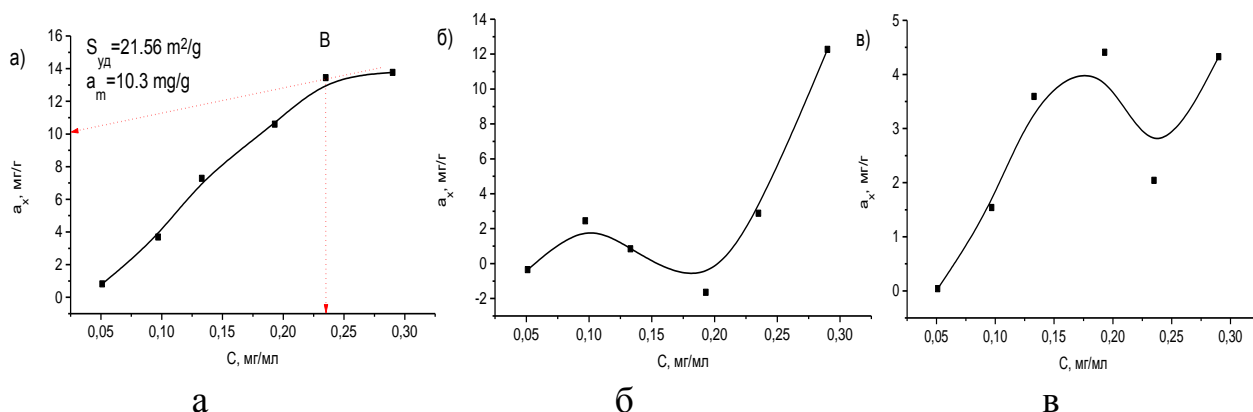


Рис.7. Изотермы адсорбции метиленового синего из растворов Cu-Zn микропорошков полученных в различных средах:
а – в этаноле, б – в воде, в – в керосине.

Для определения удельной поверхности дополнительно были проведены эксперименты по адсорбции бензола из паровой фазы весовым методом по одной точке при $P/P_s \sim 0.2$. Значения для Cu-Zn порошков, полученных обработкой латуни в среде этанола, такие же, как и при адсорбции красителя из жидкой фазы с небольшой погрешностью, что подтверждает достоверность полученных данных и правильность подбора методик. Удельная поверхность электроэрозионных порошков латуни возрастает в ряду применяемых сред: вода < этанол < керосин (см. табл.1). Резкое увеличение удельной поверхности при применении в качестве электроэрозионной среды керосина объясняется образованием довольно больших количеств ультрадисперсной свободной сажи и наличием полых и разорванных частиц. Более высокие значения удельной поверхности микропорошков, полученных в среде этанола, по сравнению с порошками, полученными в воде, объясняются более высоким содержанием ультрадисперсных частиц с аморфной структурой и соответственно более развитой поверхностью.

В результате исследований насыпной и пикнометрической плотности полученных порошков Cu-Zn сплава было установлено, что порошки имеют заметно более низкие значения по сравнению с исходной латунью. Определение насыпной плотности показало, что, если порошки латуни, полученные обработкой в воде и керосине, обладают примерно одинаковыми показателями, то порошок, полученный при применении этанола, показывает

значение ниже более чем в полтора раза. Это объясняется тем, что аморфные частицы сплава, полученные в этаноле, особенно тонкодисперсные фракции, образуют объёмные конгломераты низкой плотности. Такие конгломераты обладают хорошо развитой поверхностью и высокими значениями удельной площади поверхности частиц, что дает преимущество порошкам, полученным в среде этанола, для применения в качестве катализаторов. Данные удельной поверхности и плотностей порошков Cu-Zn сплава приведены в табл.1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики Cu-Zn порошков, полученных электроэрозией в различных жидких диэлектрических средах

Электроэрозионная среда	Плотность насыпная, г/см ³	Плотность пикнометрическая, г/см ³	Суд. по метиленовому синему, м ² /г	Суд. по бензолу, м ² /г
этанол	1,23835	6,4	21,56	22
вода	2,1948	5,925	-	18,3
керосин	2,1048	6,186	-	35

Технические характеристики электроэрозионного процесса получения микропорошков Cu-Zn сплавов

Для определения оптимальных режимов обработки металла с сохранением высокой активности и дисперсности порошков было проведено детальное исследование влияния параметров процесса электроэрозионного получения микропорошковых Cu-Zn сплавов в различных реакционноспособных средах (вода, керосин, этанол), поскольку условия получения микропорошковых сплавов существенно влияют на физико-химические характеристики частиц (распределение химических элементов по профилю отдельных частиц, внутреннее строение частиц, наличие полостей, пористости, структура – кристаллическая или аморфная, вид и плотность кристаллических дефектов, фазовый состав). Ёмкость разрядного контура установки варьировалась в диапазоне 4-16 мкФ. Порошки диспергированных сплавов делились на возможно большее количество фракций (не менее 5) седиментационным методом, высушивались при комнатной температуре и взвешивались на аналитических весах с точностью 0,05 мг. Измерение энергопотребления осуществлялось при помощи однофазного счетчика марки СО-2 (ГОСТ 6570-53).

Согласно полученным экспериментальным данным, увеличение ёмкости разрядного контура, как определяющего фактора варьирования величиной энергии искровых разрядов в слое гранул, в диапазоне 4 -16 мкФ не оказывает влияния на качественный фазовый и химический составы получаемых порошков сплавов. При применении ёмкости 20 мкФ и выше процесс приобретает неустойчивый характер, сопровождаемый выбросом реакционной среды и суспензии эродированных частиц из реактора за счет значительного усиления электрогидравлического удара в отдельные моменты прохождения электрических разрядов.

Изучение влияния величины ёмкости разрядного контура на дисперсность частиц эрозии (рис.8) выявило общую тенденцию к увеличению размера частиц во всех фракциях с увеличением ёмкости.

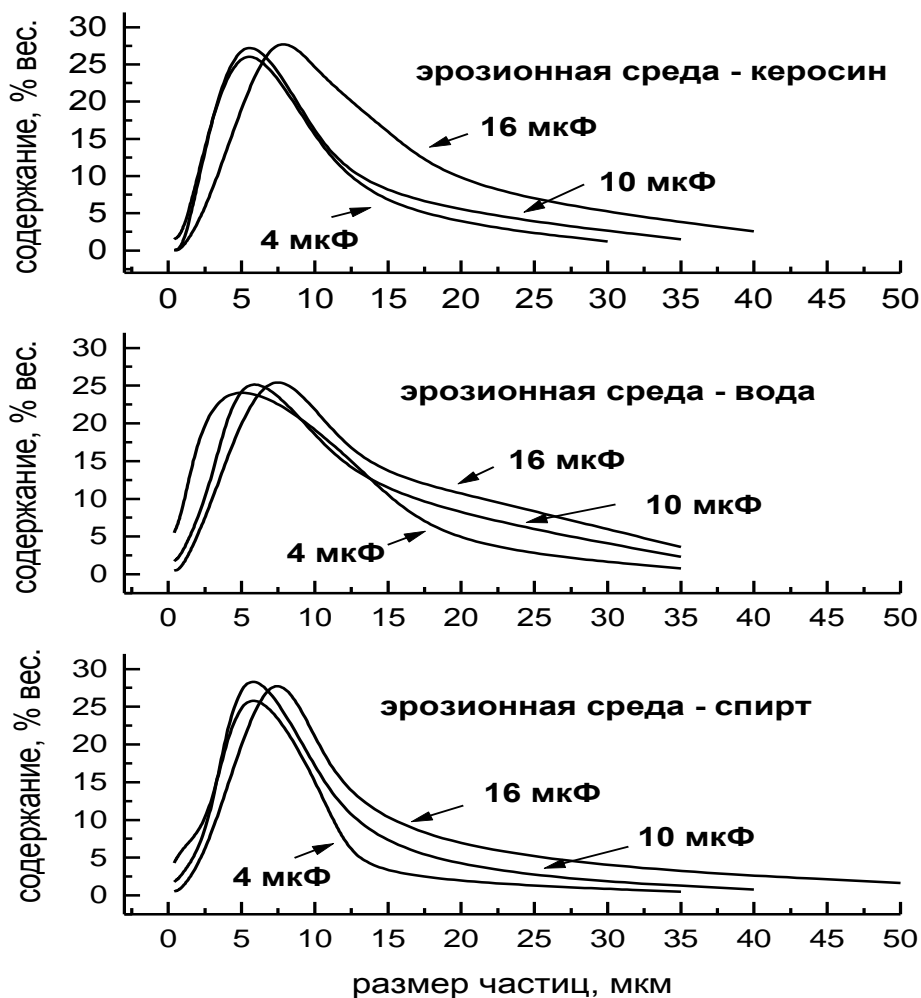


Рис.8. Дифференциальные кривые весового распределения частиц по размерам для продуктов электроэрозии латуни в различных средах.

Выявлен ряд особенностей влияния природы жидкого реагента на кривые распределения частиц по размерам. Содержание мелкодисперсных фракций при малой ёмкости возрастает в ряду керосин < этанол < вода, а при увеличении ёмкости содержание этих фракций примерно выравнивается. Грубодисперсные фракции в ряду вода – керосин – этанол проявляют тенденцию к увеличению предельного размера до 50 мкм. Содержание грубодисперсной фракции в диапазоне 20 - 50 мкм при использовании этанола ниже, чем в других средах.

Другой экспериментально обнаруженной специфической особенностью является наличие значительно узкого разброса частиц по размеру (3 мкм - 10 мкм). В основной массе продукта электроэрозии латуни в этаноле и меньшего влияния на данную фракцию частиц (по весовому содержанию и среднему размеру частиц) увеличения ёмкости разрядного контура.

Общая тенденция к увеличению величины эрозии с увеличением ёмкости разрядного контура (рис.9) объясняется увеличением объёма лунок расплавленного металла за счет усиления мощности тепловой энергии разряда.

Наблюдаемый рост величин эрозии в ряду этанол - керосин - вода происходит за счёт активного химического и физического взаимодействия продуктов плазмотермического разложения жидкой среды с расплавленным металлом в электроэрозионных лунках.

Изучение зависимости энергопотребления от ёмкости разрядного контура (рис.10) показало, что с увеличением ёмкости происходит снижение энергопотребления во всех исследуемых средах. Это обусловлено уменьшением относительных потерь энергии искровых разрядов на теплоотдачу гранулам металла и жидкой среде при пробое.

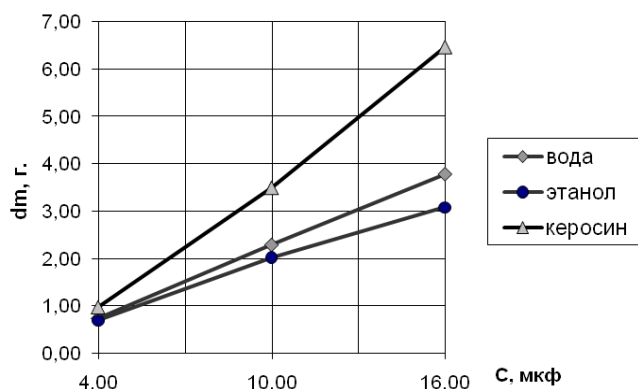


Рис.9. Зависимость величины эрозии латуни в различных средах от ёмкости разрядного контура.

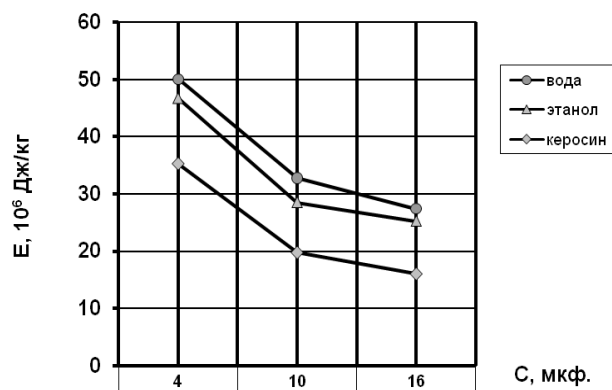


Рис.10. Зависимость удельной потребляемой энергии от ёмкости разрядного контура.

Энергозатраты возрастают в ряду рассматриваемых сред в последовательности керосин < этанол < вода. Это доказывает, что такая зависимость обусловлена возрастанием электропроводности в данном ряду жидких сред, и соответственно, увеличением непроизводительных потерь мощности разряда на электролиз в предпробойной фазе протекания разряда.

Исследование каталитических свойств электроэрозионных микропорошковых Cu-Zn сплавов

Cu-Zn сплавы представляют особый интерес как каталитические материалы для осуществления различных химических процессов, в том числе в форме тонкодисперсных порошков для проведения жидкофазных реакций. Известно, что медь-цинковая пара проявляет исключительную селективность и синергетический каталитический эффект в процессе синтеза метанола из CO и H₂, позволяющий проводить реакцию при низких температурах и давлении.

На основании выше изложенного несомненный практический интерес представляет исследование каталитических свойств электроэрозионных Cu-Zn микропорошков.

Для определения наличия каталитических свойств электроэрозионных Cu-Zn сплавов в качестве простой и надёжной модельной реакции был выбран процесс жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты и малеината натрия. В качестве исходных реагентов использовались малеиновая кислота марки "чда", малеинат натрия, приготовленный нейтрализацией кислоты по конго

красному карбонату натрия марки "хч", 95% этиловый спирт «ректификат», бидистиллированная вода. Процесс проводился в течение 2-х часов для каждой серии экспериментов однотипно в трехгорлой 100 мл колбе с обратным холодильником, при комнатной температуре и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой для достижения кинетической области протекания реакции гидрирования. Пропускание осушенного водорода проводилось без избыточного давления со скоростью ~ 1 л/мин. Далее раствор отделялся от порошка Cu-Zn сплава фильтрованием через фильтр Шотта и подвергался анализу методом тонкослойной хроматографии. Часть раствора подвергалась вакуумному выпариванию, далее определялась форма и вид кристаллов и температура плавления сухого остатка с помощью нагревательного столика с микроскопом марки "Бюэтиус".

По экспериментальным данным выявлено, что микропорошки латуни, полученные в среде этилового спирта, имеют наибольшую активность по сравнению с порошками, полученными в других средах. Такая высокая каталитическая активность данного сплава, несомненно, является следствием его аморфной структуры, обеспечивающей высокую удельную плотность дефектов, являющихся каталитически активными центрами. Данные количественного определения остаточной малеиновой кислоты в реакционной системе с помощью сульфита натрия приведены в табл.2.

Таблица 2 – Результаты гидрирования малеиновой кислоты на электроэрозионных микропорошках Cu-Zn сплава

№ пп	Порошки Cu-Zn сплава, полученные в среде:	Выход янтарной кислоты при гидрировании малеиновой кислоты, в %	Выход натриевой соли янтарной кислоты при гидрировании малеината натрия, в %
1	Этанола	37,3	71,6
2	Воды	30,5	41,7
3	Керосина	27,3	36,4

По полученным данным тонкослойной хроматографии установлена высокая каталитическая активность Cu-Zn сплавов, полученных электроэрозией металла в различных жидких средах, которые способны приводить к гидрированию малеиновой кислоты до янтарной кислоты и значительно ускорять этерификацию малеиновой кислоты в присутствии этанола (рис.11а). Особый интерес представляет то, что порошки Cu-Zn сплава, полученные электроэрозией в этаноле, способны гидрировать малеиновую кислоту в этаноле при пропускании водорода с высокой селективностью и выходом до янтарной кислоты без образования сложных эфиров этанола и малеиновой кислоты (рис.11б). Кроме того, электроэрозионные микропорошки, полученные в среде этанола, способны проводить гидрирование без подачи водорода при простом интенсивном механическом перемешивании растворов малеината натрия в воде, с гидрированием происходит и процесс гидратации с образованием натриевой соли яблочной кислоты (рис.11в).

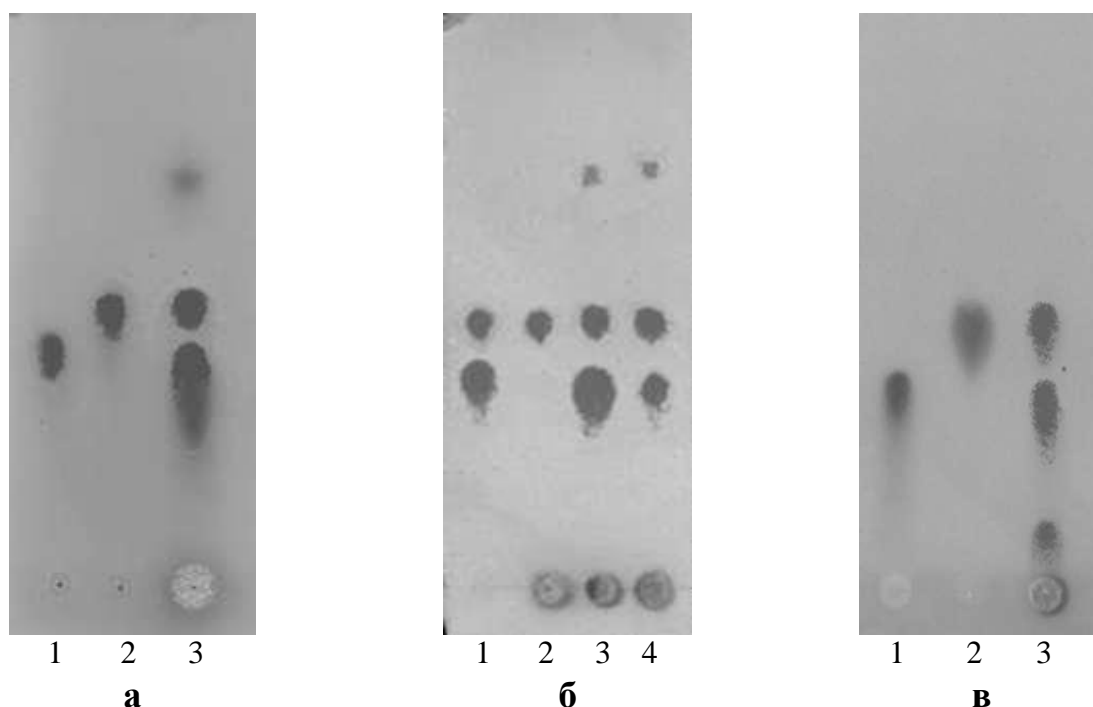


Рис.11. Тонкослойная хроматография продуктов катализа малеиновой кислоты и малеината натрия на Cu-Zn порошках, полученных в различных жидких диэлектрических средах:

а – 1 - малеиновая кислота (эталон); 2 - янтарная кислота; 3 - продукт гидрирования раствора малеината натрия в этаноле при пропускании водорода на порошках Cu-Zn сплава, полученных электроэрозией в этаноле;

б – 1 - малеиновая кислота + янтарная кислота (эталон); 2 - продукт гидрирования раствора малеиновой кислоты в этаноле при пропускании водорода на порошках Cu-Zn сплава, полученных электроэрозией в этаноле; 3 - продукт гидрирования раствора малеиновой кислоты в этаноле при пропускании водорода на порошках Cu-Zn сплава, полученных электроэрозией в керосине; 4- продукт гидрирования раствора малеиновой кислоты в этаноле при пропускании водорода на порошках Cu-Zn сплава, полученных электроэрозией в воде;

в – 1 - малеиновая кислота (эталон); 2 - янтарная кислота; 3 - продукт гидрирования раствора малеината натрия в воде при механическом перемешивании без подачи водорода на порошках Cu-Zn сплава, полученных электроэрозией в этаноле.

Жидкофазное гидрирование непредельных карбонильных соединений

На примере жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты и малеината натрия, в вышеуказанной части работы, была показана высокая каталитическая активность микропорошков Cu-Zn сплава, полученных методом электроэрозии сплава в различных жидких диэлектрических средах.

В настоящей части работы исследовали селективность данных микропорошковых Cu-Zn сплавов на примере жидкофазного гидрирования коричневого альдегида, который является удобным объектом для определения селективности катализаторов вследствие наличия альдегидной группы, сопряженной двойной связи и ароматического кольца. Также было проведено

гидрирование гидрокоричного альдегида для сравнения протекания процесса в однотипных условиях и для однозначной идентификации продуктов катализа.

В качестве исходных реагентов для гидрирования использовались: коричный альдегид марки «ч», гидрокоричный альдегид марки «хч», диметилформамид марки «ч». Процесс гидрирования во всех случаях проводился однотипно: в 2 – 4 % - растворах альдегидов в диметилформамиде, содержание катализатора ~2 весовых %, при интенсивном перемешивании для достижения кинетической области протекания процесса и при атмосферном давлении с подачей водорода на проскок со скоростью 2л/мин. Эксперименты проводились в течение 2 часов для каждой серии опытов. Катализат отделяли от микропорошков Cu-Zn сплава фильтрацией и промывкой чистым диметилформамидом, с доведением до точного объёма в мерных колбах.

Качественный анализ продуктов реакции проводился методом ИК – спектроскопии на приборе ИК-Фурье спектрометре Nicolet модели Impact 420 и тонкослойной хроматографией на пластинах Silufol (200×200 мм, УФ - чувствительные) при применении элюента гексан ÷ этилацетат (7÷3). Проявление хроматограмм производилось 10% спиртовым раствором фосфорномолибденовой кислоты.

Количественный анализ на содержание остаточного количества альдегидов проводился методом оксимирования, а на содержание непредельных соединений, то есть определение селективности – бромид-броматным методом.

Исследование влияния температуры на процесс гидрирования коричного и гидрокоричного альдегидов на Cu-Zn электроэрозионных микропорошках, полученных в среде этанола показано на рис.12.

Выход коричного спирта (рис.12, кривая 1) в диапазоне от комнатной температуры до 60⁰С при атмосферном давлении и подаче водорода на проскок быстро увеличивается, далее в диапазоне температур от 80⁰С до 150⁰С изменяется плавно. Селективность гидрирования альдегидной группы (рис.12, кривая 2), не затрагивая двойную связь, сохраняется стопроцентной при температурах от 20⁰С до 80⁰С. Далее в диапазоне 100⁰С-150⁰С резко падает с образованием гидрокоричного спирта и примесями сложного неустановленного состава, вероятно образующимися в результате деструктивного разложения коричного альдегида и продуктов его гидрирования, склонных к полимеризации, и их взаимодействия с растворителем - диметилформамидом.

Гидрирование гидрокоричного альдегида (рис.12, кривая 3) показало значительно более высокий выход гидрокоричного спирта.

При сравнении с процессом гидрирования коричного альдегида на скелетном цинке (рис.12, кривая 4) обнаружена гораздо более высокая каталитическая активность Cu-Zn микропорошков, полученных электроэрозией сплава в этаноле, что объясняется синергетическим эффектом воздействия медно-цинковой пары с одной стороны, а с другой – особенностями электроэрозионного порошка: высокой дисперсностью и аморфизированной структурой, отличающейся наличием высокого числа дефектов структуры – каталитически активных центров.

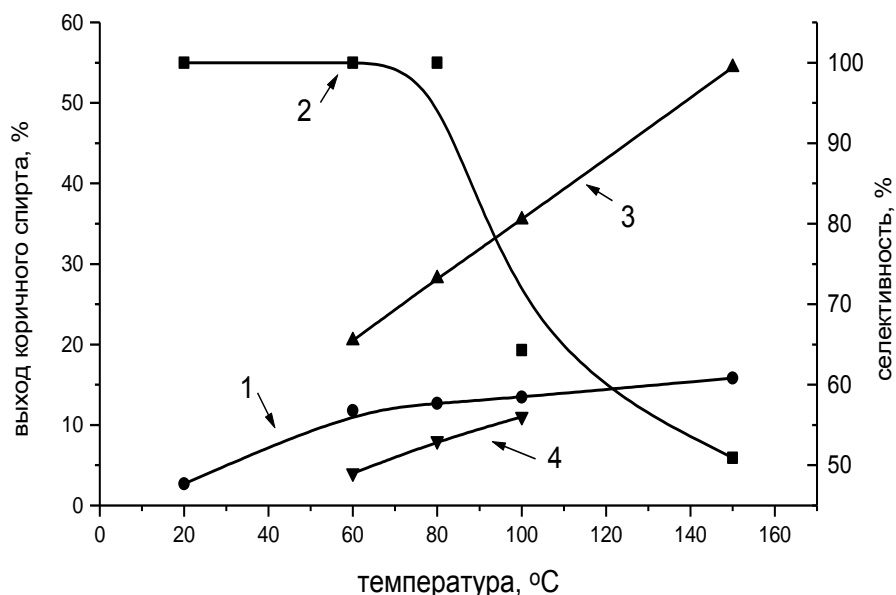


Рис.12. Влияние температуры на процесс гидрирования альдегидов:
 1-Выход коричневого спирта при гидрировании коричневого альдегида;
 2-Селективность при гидрировании коричневого альдегида на электроэрозионных Cu-Zn микропорошках, полученных в среде этанола;
 3-Выход гидрокоричного спирта при гидрировании гидрокоричного альдегида;
 4-Выход коричневого спирта при гидрировании коричневого альдегида на скелетном цинке.

При качественном анализе продуктов реакции гидрирования коричневого альдегида на микропорошках Cu-Zn сплава методом ИК – спектроскопии обнаружено образование спиртовой группы – на спектрограмме появляется полоса поглощения в области 3500 см^{-1} (рис.13).

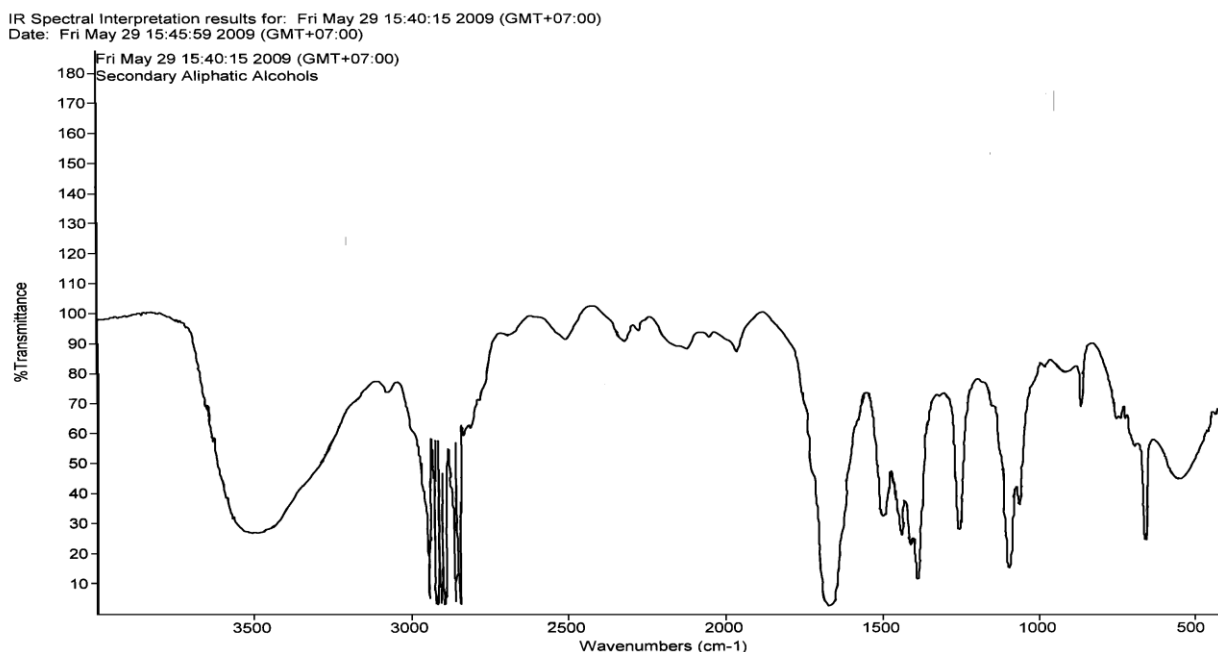


Рис.13. Инфракрасный спектр продукта гидрирования коричневого альдегида на электроэрозионных микропорошках Cu-Zn сплава, полученных в среде этанола.

Кроме того, селективное образование коричневого спирта после гидрирования коричневого альдегида однозначно подтверждается тонкослойной хроматографией. При сравнении данных анализа катализаторов коричневого и гидрокоричного альдегидов методом тонкослойной хроматографии, установлено, что в продуктах гидрирования коричневого альдегида нет гидрокоричного спирта и гидрокоричного альдегида (рис.14).

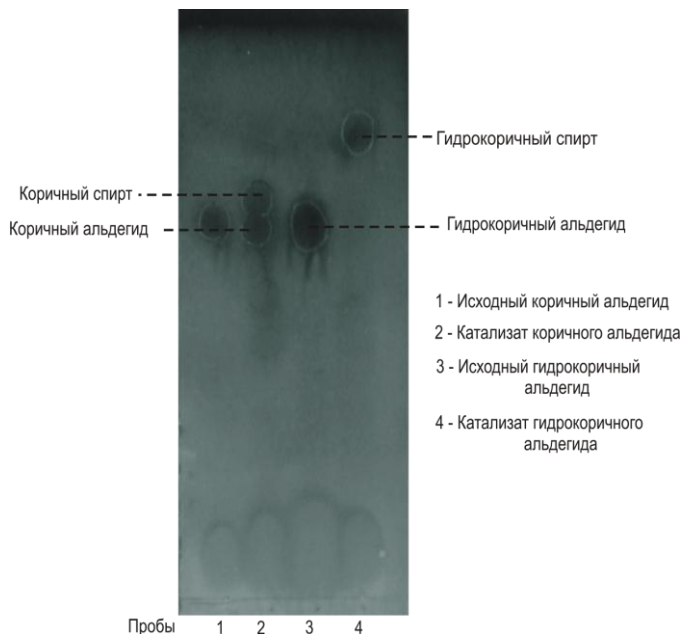


Рис.14. Тонкослойная хроматография коричневого и гидрокоричного альдегидов, а также их катализаторов.

Таким образом, при гидрировании коричневого и гидрокоричного альдегидов на микропорошках Cu-Zn сплава установлено, что оптимальный температурный диапазон жидкофазного гидрирования коричневого альдегида лежит в области 80⁰С. Микропорошковый Cu-Zn сплав, полученный электроэрозионным способом в среде этанола, обладает высокой каталитической активностью и селективностью в процессах гидрирования непредельных карбонильных соединений, сопоставимой со скелетными катализаторами.

Нейтрализация промышленных отходящих газов

Процесс термической полимеризации и обработки щелочами с целью получения быстровысыхающих олиф или очистки сопровождается образованием легких и летучих побочных продуктов: альдегидов, кислот, из которых наиболее вредным и дурно пахнущим является акролеин (пропен-2-аль), относящийся к 1-му классу опасности загрязняющих веществ.

С целью нейтрализации акролеина в отходящих газах, путем жидкофазного гидрирования с получением аллилового спирта исследована возможность применения описанных медно-цинковых катализаторов.

Для проведения исследований была создана модельная схема проведения процесса обработки масел при температуре до 250⁰С на лабораторной установке с поглощением отходящих газов жидкими растворителями (вода, изопропанол).

В газо-жидкостной хроматографии из всех ловушек акролеин определяется только в первой ловушке (рис.15), фиксируется пик акролеина со временем удержания 8,9 минут.

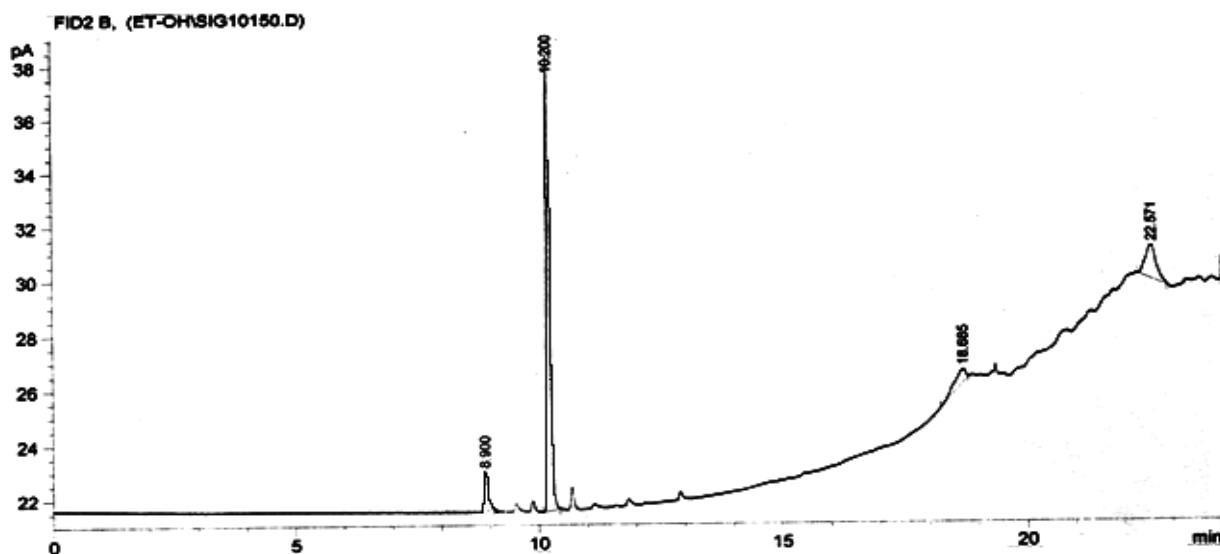


Рис.15. Хроматограмма газо-жидкостного анализа акролеина, поглощенного в дистиллированной воде.

Исследование продуктов катализа гидрирования отходящих газов, содержащих акролеин, на микропорошковых медно-цинковых сплавах, полученных электроэрозией латуни в различных средах (вода, этанол, керосин), показало их высокую каталитическую активность в гидрировании акролеина до аллилового спирта. Хроматографически в продуктах гидрирования акролеин не обнаруживается (рис.16).

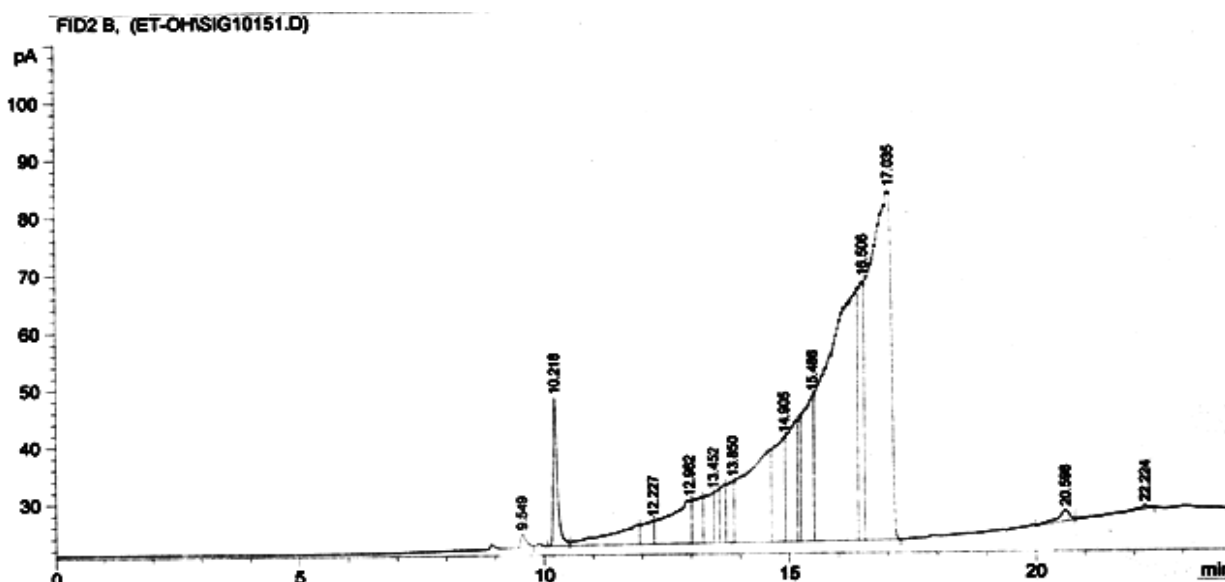


Рис.16. Хроматограмма газо-жидкостного анализа продукта катализа акролеина.

Сравнение каталитической активности электроэрозионных медно-цинковых порошковых сплавов с активным порошком цинка, применяемым в качестве эффективного восстановителя в органическом препаративном синтезе, показало, что последний не обеспечивает в данных условий обезвреживания

акролеина (рис.17в), но микропорошковый Cu-Zn сплав, полученный электроэрозией в среде этанола, полностью обезвреживает акролеин до аллилового спирта (рис.17б).

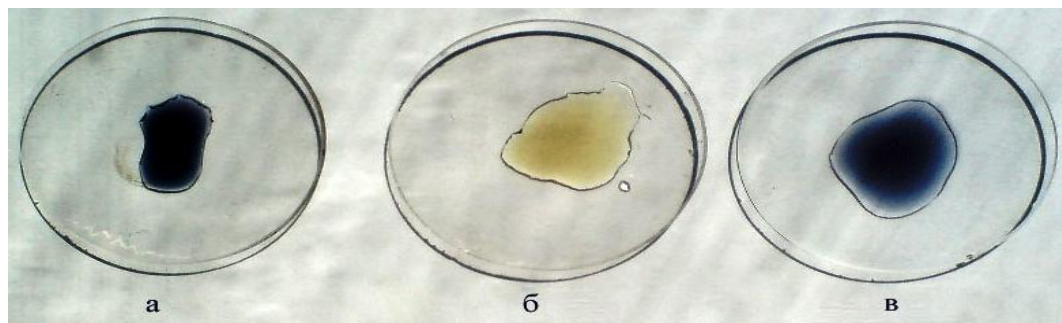


Рис.17. Качественное определение акролеина.

а – исходный раствор поглощенных отходящих газов (холостой опыт, акролеин – интенсивное синее окрашивание).

б – продукт жидкофазного гидрирования отходящих газов на микропорошках Cu-Zn сплава полученных в этаноле.

в – продукт гидрирования на порошках цинка.

При капельном качественном химическом анализе акролеина с применением смеси свежеприготовленного 20% -ного водного раствора морфолина и 5%-ного водного раствора нитропруссид натрия, в присутствии акролеина появляется синее окрашивание (рис.17а). Чувствительность метода обнаружения акролеина 1мкг. Однако качественная капельная реакция в случае применения порошков латуни, полученных электроэрозией в воде и керосине, все же показывает наличие малых концентраций акролеина в катализаторе.

Были изучены следующие варианты осуществления процесса:

- реактор продувался водородом, отходящие газы поглощались в растворителе без участия Cu-Zn катализатора;
- отбор отходящих газов с продувкой реактора водородом попадал в ловушку с суспендированным Cu-Zn катализатором;
- реактор продувался аргоном для сравнительных аналитических целей – установления влияния продувки реактора водородом и возможного протекания восстановительных процессов непосредственно в реакторе без участия Cu-Zn катализатора;
- отбор отходящих газов с продувкой реактора аргоном, поглощенные растворителем газы гидрировались на Cu-Zn катализаторе отдельно.

В результате проведенных экспериментов установлено, что, при термической обработке масел со щелочью и глицерина с ортофосфорной кислотой качественных различий в отходящих газах не обнаруживается, происходит интенсивное выделение акролеина.

Таким образом, вышеприведенные исследования позволили установить, что медно-цинковый порошковый сплав, полученный электроэрозией латуни в этаноле, обладает высокой каталитической активностью уже при комнатной температуре в процессе жидкофазного гидрирования акролеина и эффективен для нейтрализации промышленных отходящих газов.

ВЫВОДЫ

1. Электроэрозионная обработка компактного Cu-Zn сплава в различных жидких диэлектрических средах (этанол, вода, керосин) является эффективным методом получения тонкодисперсных порошков сплавов с быстрозакаленной структурой и уникальными физико-химическими свойствами с широким спектром перспективного практического применения в науке и различных отраслях промышленности.

2. Впервые получен микропорошковый Cu-Zn сплав с полностью аморфной структурой электроэрозионной обработкой компактного сплава в этиловом спирте. Аномальные термодинамические факторы в плазме низковольтного искрового разряда (температура в канале разряда свыше 10000°C , давление свыше 280 МПа, скорость закалки продуктов электроэрозии $10^6 - 10^9\text{K/c}$) обеспечивают формирование частиц с многослойной быстрозакалённой структурой, с неравновесным распределением химических элементов по профилю отдельных частиц, характеризующимися наличием большого числа кристаллических дефектов.

3. Обнаружена высокая сорбционная способность микропорошковых Cu-Zn сплавов по отношению к органическим растворителям, обусловленная наличием большого числа полых частиц.

4. Установлена высокая каталитическая активность электроэрозионных Cu-Zn порошковых сплавов в процессах жидкофазного гидрирования, при этом показано влияние аморфной структуры на увеличение каталитической активности.

5. Получены микропорошки Cu-Zn сплава, отличающиеся низким испарением цинка при высоких температурах, пригодных для применения в качестве компонентов высокотемпературных припоев.

6. Разработанный электроэрозионный способ получения тонкодисперсных порошков медно-цинковых сплавов эффективен для утилизации отходов цветных металлов с получением ценных для практического применения материалов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Дильдаев Н.С. Патент №785 (KG) Способ получения порошков латуни [Текст] / Н.С. Дильдаев, У.С. Кадыркулов. – Заявка № 20030151.1.–08.10.03; Зарегистрирована 31.05.05. – 12 с.
2. Кадыркулов У.С. Исследование каталитической активности электроэрозионных порошков латуни [Текст] / У.С. Кадыркулов // Международный молодежный научный форум «Ломоносов – 2007». Материалы XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». - М.: Издательство МГУ, 2007.– 1 с. (электронное издание на CD-R).
3. Дильдаев Н.С. Морфология, химический и фазовый состав электроэрозионных Cu-Zn микропорошков [Текст] / Н.С. Дильдаев, У.С. Кадыркулов. – Известия ВУЗов, Бишкек, 2007. - №3-4. – С.34-37.

4. **Жоробекова Ш.Ж.** Исследование электроэрозионного процесса получения Cu-Zn микропорошковых сплавов [Текст] / Ш.Ж. Жоробекова, У.С. Кадыркулов, Н.С. Дильдаев. – Известия НАН КР, Бишкек «Илим», 2008. – №1. – С.95 – 99.
5. **Кадыркулов У.С.** Особенности жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты на электроэрозионных Cu-Zn микропорошках [Текст] / У.С. Кадыркулов. – Наука и новые технологии, Бишкек, 2009.– №4.–С. 264–266.
6. **Кадыркулов У.С.** Физико-химические характеристики электроэрозионных микропорошковых Cu-Zn сплавов [Текст] / У.С. Кадыркулов. – Известия КГТУ им. И.Раззакова, Бишкек, 2009.– №17.– С. 38–41.
7. **Кадыркулов У.С.** Металлографическое исследование микропорошковых Cu-Zn сплавов [Текст] / У.С.Кадыркулов. – Известия НАН КР, Бишкек «Илим», 2010. - №2. – С.68-71.
8. **Кадыркулов У.С.** Жидкофазное гидрирование коричневого и гидрокоричного альдегидов на электроэрозионном микропорошковом Cu-Zn сплаве [Текст] / У.С. Кадыркулов. – Вестник КНПУ им. Абая, Алматы, 2011.– №1. – С. 37–41.
9. Нейтрализация отходящих газов на медно-цинковых катализаторах, полученных электроэрозионным способом [Текст] / [Ф.В. Гаджиева, Ш.Ж. Жоробекова, У.С. Кадыркулов и др.]. – Химические проблемы. Баку, 2011.– №4.–С. 650-655.
10. **Кадыркулов У.С.** Влияние аморфной структуры на каталитическую активность электроэрозионных Cu-Zn сплавов [Текст] / У.С. Кадыркулов. – Известия НАН КР, Бишкек «Илим», 2012. – №1.– С.49-53.

Кадыркулов Уланбек Субанкуловичтин

«Жез-цинк куймасынын унтакталган күкүмдөрүн алуу жана алардын каталитикалык активдүүлүгүн изилдөө» деген темада 02.00.01 - органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасын изденип алуу үчүн жазылган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: электроэрозия, жез-цинк куймалары, жука дисперстүү күкүмдөр, каталитикалык активдүүлүк жана селективдүүлүк, суутектөөнүн катализаторлору.

Изилдөөнүн объектиси: жез-цинк куймасынын күкүмдөрү, чексиз карбонилдүү органикалык бирикмелерди суутектөө катализаторлору жана өндүрүштөн бөлүнүп чыккан газдарды калыбына келтирүү.

Жумуштун максаты: аномалдуу термодинамикалык шарттарда ар түрдүү ток өткөрбөөчү суюктуктарда электр учкундун негизинде жез-цинк куймасынын жогорку дисперстүү күкүмдөрүн алуу. Физика – химиялык мүнөздөмөлөрүн жана ар түрдүү класстагы чексиз органикалык бирикмелерди суутектөө жана калыбына келтирүү процессинде каталитикалык касиеттерин изилдөө.

Изилдөө ыкмалары: органикалык эмес химиялык анализ, рентгенофазалык анализ, электрондук микронддуу микроскопия, металлография, функционалдык

органикалык анализ, ИК-спектроскопиясы, газ-суюктук хроматографиясы, жука катмар хроматографиясы.

Изилдөө аппараттары: ДРОН-3 рентген аппараты, JEOL SuperProbe 733 микронду, МИМ-7В оптикалык тике металлографиялык микроскоп, Nicolet Impact 42 ИК-Фурье спектрометри, HP 6890 Series GC System газ хроматографы.

Илимий жаңылык: Биринчи жолу спирт чөйрөсүндө электроэрозиялык усул менен жез-цинк куймасынын унтакталган күкүмдөрү аморфтук түзүлүштө алынды. Алынган куйманын бөлүкчөлөрү өзгөчөлөнгөн көп катмардуу түзүлүш жана көңдөй бөлүкчөлөр менен камтыйт. Алынган жез-цинк куймасынын электроэрозиялык күкүмдөрүнүн жогорку каталикалык активдүүлүгү жана селективдүүлүгү аныкталды жана башка усул менен алынган күкүмдөрдөн абада туруктуулугу, куйбөгөндүгү, усулдун жөнөкөйлүгү жана алуу технологиясы менен айырмаланат.

Колдонуу аймагы: катализ, химиялык жана көмүр химиялык, металлургиялык, машина куруу жана курал жабдык куруу өндүрүштөрү.

РЕЗЮМЕ

диссертации Кадыркулова Уланбека Субанкуловича на тему:

"Получение микропорошковых медно-цинковых сплавов и исследование их каталитических свойств", представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Ключевые слова: электроэрозия, медно-цинковые сплавы, тонкодисперсные порошки, каталитическая активность и селективность, катализаторы гидрирования.

Объект исследования: порошки медно-цинкового сплава, катализаторы гидрирования непердельных карбонильных органических соединений и нейтрализация промышленных отходящих газов.

Цель работы: получить высокодисперсные порошки Cu-Zn сплава электроискровой обработкой в диэлектрических жидкостях различного типа (вода, спирты, углеводороды парафинового ряда), обладающих разной химической активностью по отношению к эродируемому металлу в аномальных термодинамических условиях низковольтного электрического разряда. Исследовать физико-химические характеристики, каталитические свойства в процессах гидрирования и восстановления непердельных органических соединений различного класса.

Методы исследования: неорганический химический анализ, рентгенофазовый анализ, электронная микрондовая микроскопия, металлография, функциональный органический анализ, ИК-спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография.

Исследовательское оборудование: рентгеновский аппарат ДРОН-3, микронд JEOL SuperProbe 733, оптический вертикальный металлографический микроскоп МИМ-7В, ИК-Фурье спектрометр Nicolet Impact 42, газовый хроматограф HP 6890 Series GC System.

Научная новизна: Впервые электроэрозийным методом получены микропорошки медно-цинкового сплава с аморфной структурой при

использовании в качестве жидкой среды спиртов. Полученные частицы сплавов обладают уникальной многослойной структурой и наличием полых частиц. Установлена высокая каталитическая активность и селективность электроэрозионных Cu-Zn порошков, отличающихся от аналогов, полученных другими способами, устойчивостью на воздухе, непирофорностью, простотой и технологичностью получения.

Область применения: катализ, химическая и углехимическая, металлургическая, машиностроительная и приборостроительная промышленности.

SUMMARY

of dissertation of Kadyrkulov Ulanbek Subankulovich on a theme: “Production of Copper-Zinc micro powdered alloys and investigation of their catalytical properties”, presented on competition of the scientific degree of a candidate of chemical sciences on 02.00.01 - inorganic chemistry a specialty

Key words: electric spark erosion, Copper-Zinc alloys, finely divided powders, catalytic activity and selectivity, hydrogenation catalysts.

Research objects: powders of Copper-Zinc alloys, catalysts for unsaturated carbonyl compounds hydrogenation and neutralization of industrial exhausts.

Work purpose: to obtain finely divided powders of Copper-Zinc alloys by electric spark treatment of the metal in dielectric liquids of different types (water, alcohols, saturated hydrocarbons) with various chemical activity to eroded metallic particles under anomalous thermodynamic conditions of low-voltage spark discharge. To investigate physical and chemical features, catalytic properties for hydrogenation of different types of unsaturated organic compounds.

Methods of investigation: Inorganic chemical analysis, X-ray powder diffraction, Electron microzonde microscopy, metallographic analysis, functional group organic analysis, IR-spectroscopy, Gas-Liquid Chromatography, Thin layer Chromatography.

Equipment: DRON-3 X-ray powder diffraction device, Jeol Super System Probe 733 microzonde electron microscope, MIM-7B metallographic, Nicolet Impact 42 IR-spectrophotometer, HP 6890 Series GC Gas-Liquid Chromatograph.

Scientific novelty: At the first time the finely divided powders of Copper-Zinc alloys with completely amorphous structure with use alcohols as liquid media were produced. Obtained alloy's particles possess with unique multi-layered structure and high content of core particles.

High catalytically activity and selectivity of electro-erosive Cu-Zn powders, differed in comparison with analogs produced by other methods by resistance at the air, non-flammable properties, and simplicity and production flexibility was found out.

Application field: catalysis, chemical, coal, machines try and device-making industry.

