фан В.В., Сахненко Н.Д. и др. // Вісник НТУ ”ХПІ”.− Харків : НТУ “ХПІ”, – 2006. − № 25. − С. 68 – 75. **9.** *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В., Ненастина Т.А.* // Вопросы химии и хим.технологии – 2006. – № 3. – С.123 – 127. **10.** *Сахненко Н.Д., Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Ведь М.В.* // Вестник НТУ «ХПИ».– Харьков: НТУ «ХПИ». – 2003. – № 13. – С. 17 – 22.

Поступила в редколлегию 23.10.07

УДК 537.226.2

В.А. РУДНЕВ, ***П.В. КАРНОЖИЦКИЙ***, канд. техн. наук, НТУ „ХПИ”
А.Ф. КЛИМЧУК, ЛСФХБЭ ХНИИСЭ, г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В статье представлен метод определения зависимостей между различными параметрами легких фракций газовых конденсатов и диэлектрической проницаемостью. Полученные результаты показывают наличие таких зависимостей, что позволяет использовать данный метод для идентификации и оценки качества топлив.

There is presented the method of a finding dependences between various parameters of easy fractions of gas condensates and dielectric permeability in clause. The received results show presence of such dependences, that permits to use this method in order to identification and estimation of quality of fuels.

В условиях дефицита и дороговизны моторных топлив на Украине большую актуальность имеют проблемы борьбы с хищениями и фальсификацией бензинов.

Особенную важность эта проблема приобретает в Харьковском регионе, где добывается большое количество газовых конденсатов, легкие фракции которых используются при производстве смесевых фальсифицированных бензинов.

Для обеспечения оперативности при проведении идентификации бензинов и определения соответствия их качества требованиям нормативной документации, было предложено использовать резонансный метод определения диэлектрической проницаемости легких фракций различных газовых конденсатов и товарных бензинов.

Методика проведения испытаний заключается в измерении емкости конденсатора с испытуемым образцом с последующим пересчетом емкости в диэлектрическую проницаемость. Исследования проводились на приборе измерения добротности типа Е4–4 при диапазоне частоты генератора 85кГц.

Измерительная ячейка представляет собой два электрода, между которыми находится испытуемая жидкость.

Наряду с измерением диэлектрических свойств бензиновых фракций, с помощью газовой хроматографии, определялся их углеводородный состав.

Для исследования было отобрано 3 образца прямогонного бензина, 2 образца товарного бензина марки АИ-92 и 11 газовых конденсатов скважин следующих месторождения: Глинско-Разбышевское, Богодуховское, Великоберниевское, Михедьковско-Головшанское, Макеевское, Беспаловкое, Кременовское, Лычковское, Котелевское и Южно-Коробчинское, из которых была произведена отгонка легких фракций [1].

Конечной целью исследований было установление взаимосвязи между диэлектрической проницаемостью и составом легких фракций газовых конденсатов, а также такими параметрами, как плотность, молекулярная масса, октановое число.

При измерении определялась емкость ячейки с исследуемым веществом, которая пересчитывалась в диэлектрическую проницаемость по формуле (2):

$$£ = \frac{c_1 - c_n}{c_0 - c_n} \qquad (1)$$

где е – диэлектрическая проницаемость; c_0 – емкость (пФ) измерительной ячейки с воздухом; c_1 – емкость измерительной ячейки, которая заполнена исследуемым веществом; $c_п$ – паразитная емкость ячейки [2].

Паразитная емкость рассчитывается по формуле (3):

$$c_n = \frac{c_0 £_к - c_к}{£_к - 1} \qquad (2)$$

где $c_к$ – емкость измерительной ячейки, которая заполнена калибровочной жидкостью; $ε_к$ – значение диэлектрической проницаемости калибровочной жидкости.

В качестве калибровочной жидкости был взят толуол. $e_к$ толуола равно 2,379. c_0=32,8 пФ, $c_п$=15,89 пФ [3].

В результате проведенных исследований и расчетов были получены следующие уравнения регрессии для изученных образцов:

1. Зависимость диэлектрической проницаемости от k:

$$£ = 2{,}843 - 0{,}083k + 7.752 \cdot 10^{-3} k^2 \quad (3)$$

2. Зависимость диэлектрической проницаемости от суммарного содержания ароматических углеводородов (a):

$$£ = 2{,}482 + 0{,}024a \quad (4)$$

3. Зависимость диэлектрической проницаемости от суммарного содержания изопарафинов (i):

$$£ = 3{,}247 - 0{,}116i + 0{,}001i^2 \quad (5)$$

4. Зависимость диэлектрической проницаемости от октанового числа (och):

$$£ = 1{,}264 + 0{,}023och \quad (6)$$

Графически полученные зависимости выглядят следующим образом:

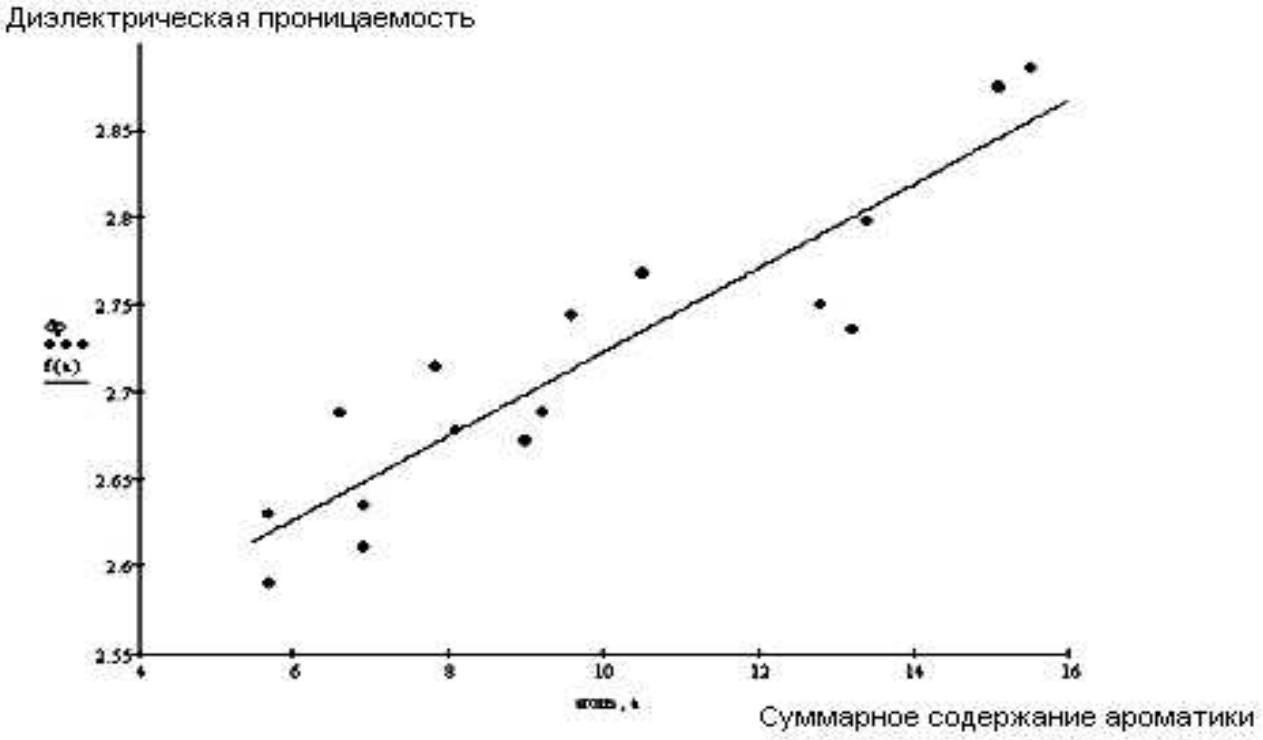

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости от суммарного содержания ароматических соединений. Уравнение регрессии 1.

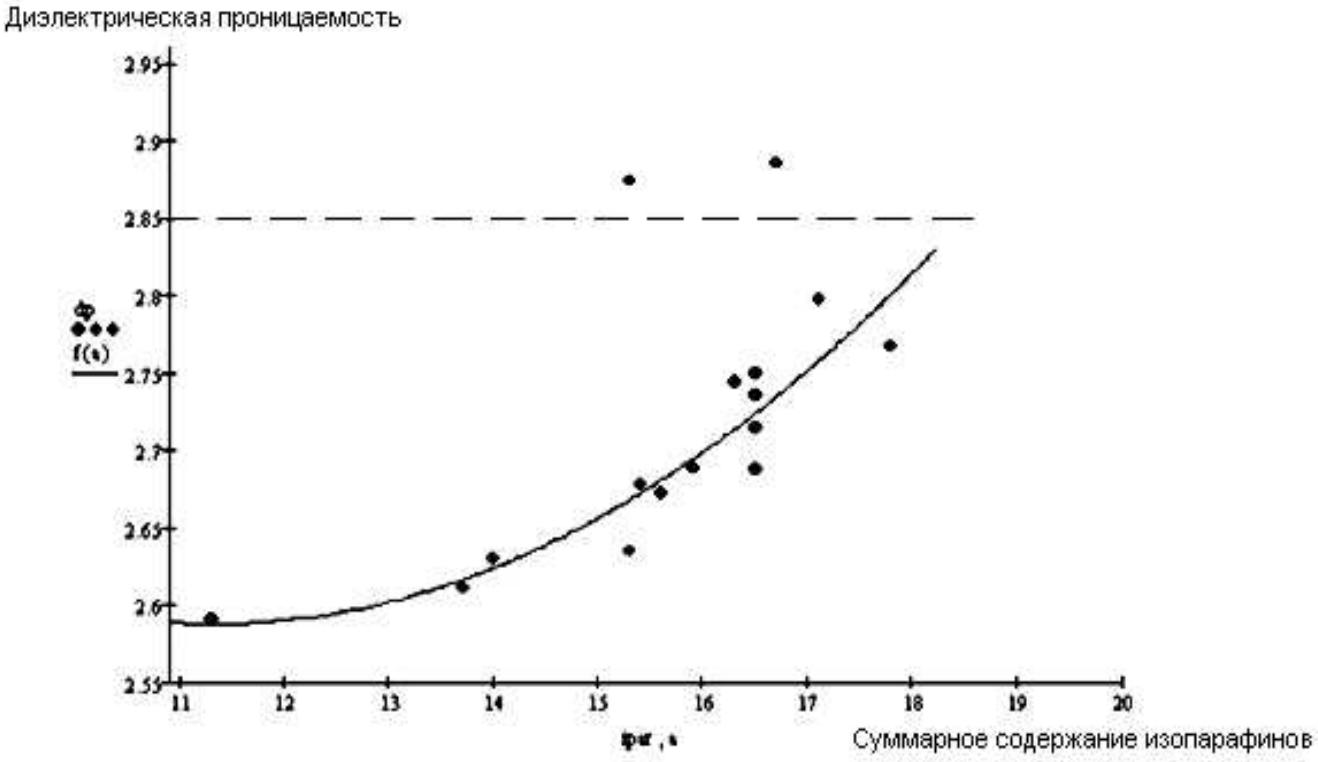

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от суммарного содержания изопарафинов. Уравнение регрессии 2.

Пунктирная линия на графиках показывает границу, выше которой зависимость не действует. Проведенная статистическая обработка экспериментальных данных показала, что максимальный доверительный интервал (%) для среднего значении диэлектрической проницаемости не превысил 0,2 % [4].

Низкая погрешность метода позволяет проводить анализ исследуемых образцов при ограниченном количестве вещества, показывая высокую точность при отсутствии параллельных измерений.

Выбор частоты производился экспериментальным путем. Была выбрана такая частота, которая оказалась оптимальной для измерений углеродсодержащих жидкостей, таких как бензины, и различные образцы значимо различались по диэлектрической проницаемости.

Из результатов проведенных измерений можно сделать следующие выводы:

- резонансный метод определения диэлектрической проницаемости позволяет идентифицировать легкие фракции газовых конденсатов, которые имеют разный углеводный состав и величину детонационной стойкости;

- имеется существенное различие между диэлектрическими свойствами товарных бензинов и легкими фракциями газовых конденсатов.

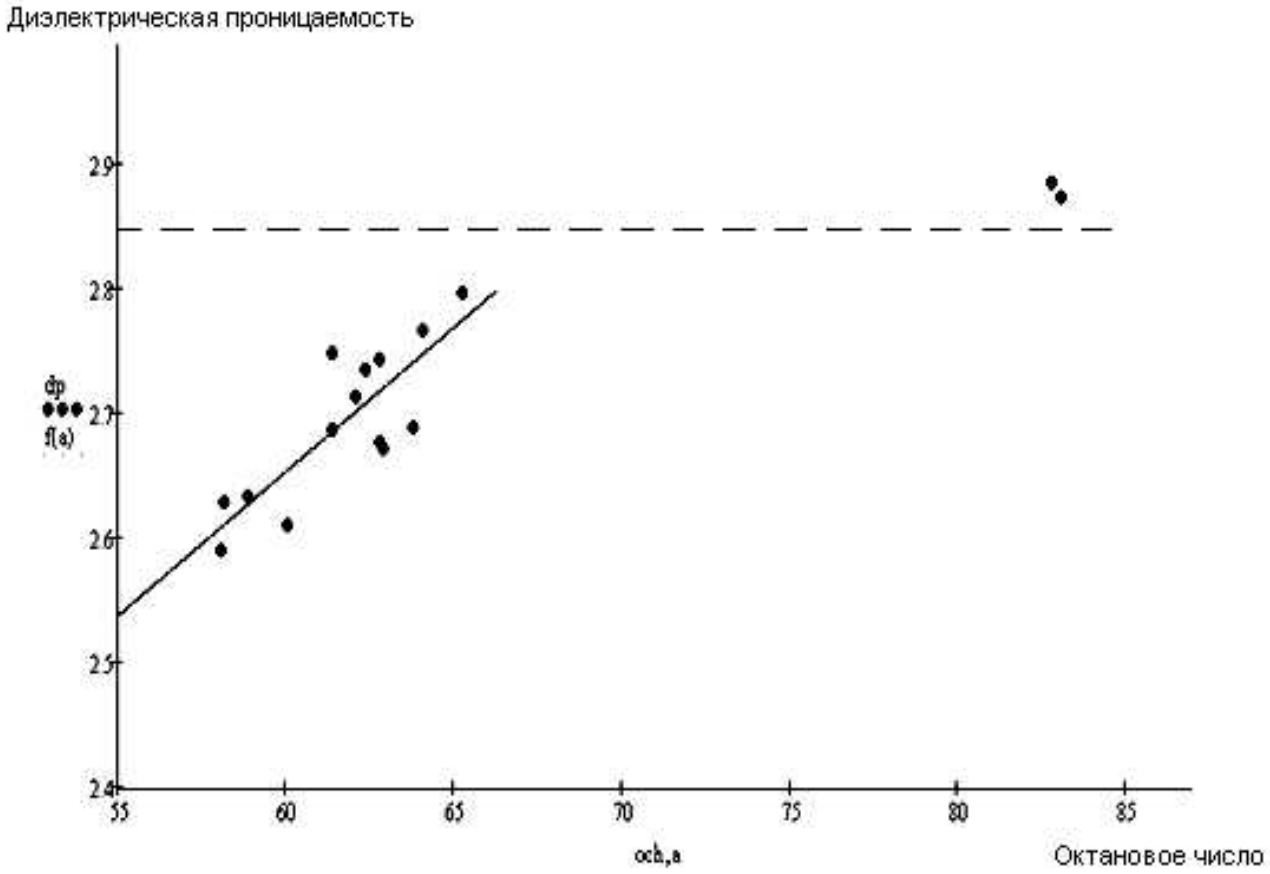

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от значения октанового числа по моторному методу. Уравнение регрессии 3.

Список литературы: 1. *Кульджаев Б.А., Сергиенко С.Р.* Газоконденсаты. Ашхабад: «ЫЛЫМ», 1979. – 275с. **2.** ГОСТ 6581-75. Материалы. Электроизоляционные жидкости. Методы электрических испытаний. – Введ. 01.01.88. – М..: Изд-во стандартов, 1975. – 30 с. **3.** *Надь Ш. Б.* Диэлектрометрия. – М.: Энергия, 1976 . – 381с. **4.** *Яценко А.М.* Статистическая обработка результатов эксперимента. – М.: Высшая школа, 1981. – 188с.

Поступила в редколлегию 23.10.07

УДК 621.35

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, ***Ю.В. МИРГОРОДСКАЯ***,

М.Н. ВОЛОБУЕВ, канд. хим. наук, ***М.В. ВЕДЬ***, канд. техн. наук,
М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, ***В.Д. МИРОНЕНКО***, НТУ “ХПІ”

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЛИТИЯ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Методом лінійної вольтамперометрії досліджено катодні процеси відновлення іонів літію в диметилформаміді на нікелевому електроді. На підставі електрохімічних параметрів електродних реакцій за участю іону літію запропоновано загальну схему механізму та кінетичні рівняння реакції відновлення. Гальваностатичним електролізом одержано кристалічні сріблясті осади літію.

Cathodic process of lithium ion reduction in aprotic solvent on nickel electrode were investigated by linear scan voltammetry. Based on the analysis of electrode reactions parameters with lithium participation it has been proposed the general scheme of mechanism and kinetic solution for reduction reaction. Crystallic lithium deposit was obtained under galvanostatic electrolysis.

Введение. Стремительное развитие современной энергетики, электроники, средств связи и т.д. выдвигают задачу создания химических источников питания, отличающихся высокими удельными и мощными характеристиками, низким саморазрядом, большим сроком службы и низкой стоимостью энергии [1]. В связи с этим работы по созданию химических источников тока с литиевым анодом и неводным электролитом являются актуальными.

Катодное восстановление катионов щелочных металлов в неводных органических растворителях представляет собой одноэлектронный обратимый процесс с образованием соответствующего металла. Исключение составляет ион лития, который во многих растворителях восстанавливается необратимо благодаря своей высокой способности сольватироваться. Образовавшийся на катоде металл может вступать во вторичные реакции с растворителем, следами воды и примесями [2]. В работах по электроосаждению лития из неводных растворов изучено влияние различных добавок на качество осадка и выход по току от условий электролиза, однако результаты авторов не согласуются, хотя исследования проведены в идентичных условиях [3].

Поэтому в данной работе рассмотрены вопросы кинетики и механизма катодного восстановления ионов лития диметилфорамиде, который имеет широкую область потенциалов восстановления ионов щелочных металлов.

Методика проведения эксперимента. Измерения проводили в 0,1 моль/л растворе тетрабутиламмоний перхлората в диметилформамиде (ДМФ). Реактив литий перхлорат квалификации «ч» использовали без до-

полнительной очистки. Рабочий электрод – никелированная платиновая проволока площадью 0,22 см^2, вспомогательный – платиновая пластина. Контроль потенциала осуществляли по хлоридсеребряному электроду в насыщенном растворе калий хлорида, который соединяли с рабочим раствором солевым мостиком. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке без разделения электродных пространств. Для удаления растворенного кислорода раствор продували аргоном. Электрохимические исследования (вольтамперометрия с линейной (ЛВА) разверткой потенциала) выполняли с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и регистрирующего потенциометра ЛКД4-003. Скорость развертки поляризующего напряжения варьировали в диапазоне 0,002 – 0,1 В/с.

Результаты и их обсуждение. Для установления механизма электродного восстановления ионов лития исследовали зависимости тока пиков $I_п$ и потенциалов пиков $E_п$ от концентрации Li^+ (c) и скорости наложения поляризации (s) (рис. 1).

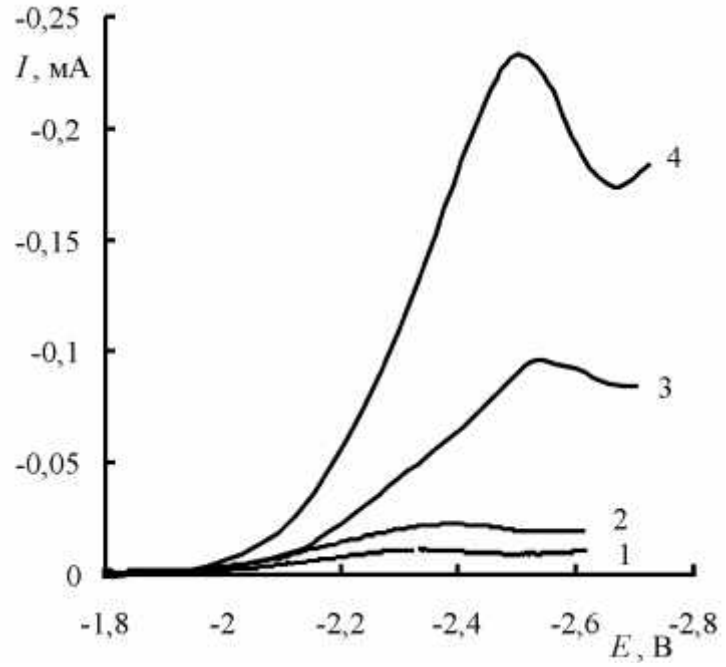

Рис. 1. Катодные вольтамперограммы восстановления ионов лития.
Скорость развертки потенциала, В/с: 1 – 0,005; 2 – 0,020; 3 – 0,050; 4 – 0,100

Так, потенциалы пиков $E_п$ зависят от скорости развертки потенциалов s и с ее увеличением сдвигаются в более отрицательную сторону. Установлено (таблица), что высота пика нелинейно зависит от s, и экстраполяция на $s \to 0$ не приводит к нулевым значениям тока. Значение функции $I_п/s^{1/2}$ увеличива-

ется с ростом скорости поляризации, а угловой коэффициент наклона прямой в координатах $\lg I_п - \lg c$ (критерий Семерано) имеет значение 0,88 … 1,0.

Таблица

Кинетические характеристики электродного процесса восстановления ионов лития ($c(LiClO_4)$ = 0,1 моль/л) в растворе ДМФ

s, В/с	$I_п$, мА	$E_{п/2}$, В	$E_п$, В
0,002	0,0124	-2,112	-2,223
0,005	0,0140	-2,115	2,304
0,010	0,0268	-2,176	-2,369
0,020	0,0533	-2,250	-2,436
0,050	0,1116	-2,258	-2,454
0,100	0,2633	-2,263	-2,476

Нелинейный характер зависимости $I_п - c$, как и величина критерия Семерано свидетельствуют, что лимитирующей стадией процесса восстановления является адсорбция реагента. К такому же выводу приводит и характер зависимости $I_п/c - c$ (рис. 2). Действительно, в области высоких концентраций ионов лития в растворе функция $I_п/c$ уменьшается, а с уменьшением концентрации резко возрастает, что подтверждает вывод о наличии стадии адсорбции в электродном процессе. Характеристические зависимости свидетельствуют об обратимом переносе электрона, что не согласуется с литературными даными [2]. Однако, этими же авторами отмечено, что наличие следов воды облегчает стадию переноса заряда, а в данной работе не было проведено полного обезвоживания основного компонента.

Для построения кинетических уравнений использовали порядки катодных реакций, рассчитанные из зависимостей $\ln I_п - \ln c$, с использованием стандартных обозначений полученные соотношение имеет вид:

$$I_п = k \cdot c^{0,7} \cdot \exp(n \cdot F \cdot E / R \cdot T).$$

Дробное значение величины порядка реакции свидетельствует, что процесс адсорбции ионов не может быть описан уравнением Ленгмюра. Совокупность приведенных результатов позволяет представить возможный механизм процесса электровосстановления ионов лития следующей схемой:

$$(Li^+ \cdot nH_2O \cdot m\text{ДМФ}) \rightarrow (Li^+ \cdot (n - z)H_2O \cdot (m - x)\text{ДМФ})_{ад}$$

$$(Li^+ \cdot (n - z)H_2O \cdot (m - x)\text{ДМФ})_{ад} + e^- \rightarrow Li + (n - z)H_2O + (m - x)\text{ДМФ}$$

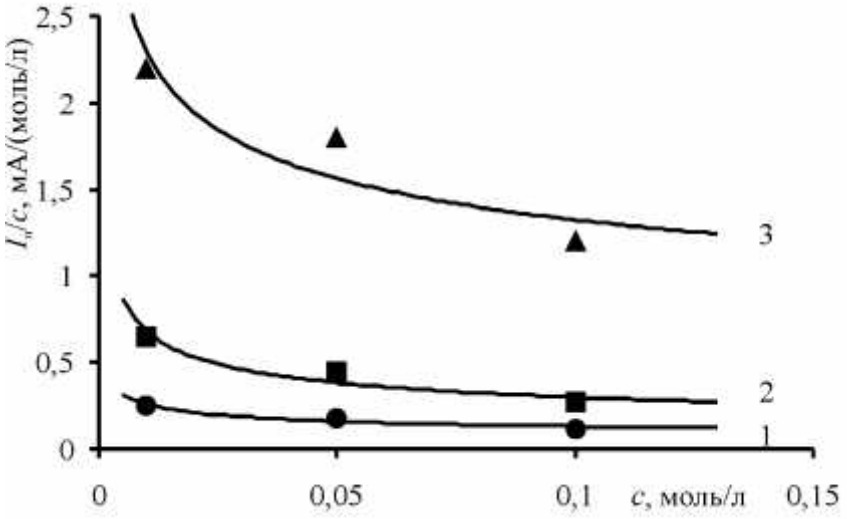

Рис. 2. Зависимость функции $I_п/c$ от концентрации Li^+ в растворе ДМФ. Скорость развертки потенциала, В/с: 1 – 0,002; 2 – 0,010; 3 – 0,050

Гальваностатический электролиз при плотности тока 0,5 А/дм^2 приводит к образованию на катоде серебристых кристаллических осадков, которые взаимодействуют с водой с образованием пузырьков газа.

Выводы. Показано, что механизм восстановления ионов лития в растворе диметилформамида включает адсорбцию реагента. Совокупность полученных результатов по установлению механизма и рассчитанных кинетических параметров позволяет предположить вероятные пути катодного восстановления иона и последующее формирование кристаллического осадка.

Список литературы: **1.** *Moshtev R.V.* On the electrochemistry of nanoqueous lithium cell // J. Power Sources. – 1984. – Vol. 11., – № 6. – P. 93 – 105. **2.** *Фиалков Ю.Я., Грищенко В. Ф.* Электровыделение металлов из неводных растворов. – К.: Наукова думка, 1985. – 240 с. **3.** *Nicholson R.S., Shain I.* Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. // Anal. Chem. – 1964. – V.36. – P. 706 – 723. **4.** *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохмимического анализа. – М.: Мир, 2003. – 592 с. **5.** *Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д.* Механизм анодного окисления ЕТ в присутствии оксометаллатов // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2004. – № 5. С. 199 – 203.

Поступила в редколлегию 22.10.07

УДК 658.345:622.323:622.324

В.В. СОЛОВЕЙ, докт. техн. наук, ***Л.И. ЗЕВИН***, канд. техн. наук,