

Рис. 1. Термодинамическое моделирование процессов твердофазного восстановления оксидов железа длиннопламенным углем

Полученные данные были подтверждены путем проведения высокотемпературных лабораторных экспериментов [5]. Восстановительному обжигу подвергали гранулированные рудо-угольные композиции составленные с разным количеством восстановителей. По результатам опытов определено более полное протекание восстановительных процессов в брикетах, где количество угля соответствовало расчетному по разработанной термодинамической модели. Таким образом, в результате моделирования процессов твердофазного восстановления оксидов железа определен оптимальный расход угля каждой марки, необходимый для полного восстановления железа из руды заданного состава.

Литература

1. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. *Металлургия железа*. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
2. Якушевич Н.Ф., Строкина И.В., Полях О.А. Определение параметров окислительно-восстановительных процессов в системе Fe–C–O₂–H₂ // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – Москва, 2011. – № 8. – С. 13–18.
3. Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 32 с.
4. Рыбенко И.А. Разработка методики и системы расчета вариантов технологий непрерывного получения металла в агрегатах струйно-эмульсионного типа: Дис. ... канд. техн. наук. – Новокузнецк, 2000 г. – 165 с.
5. Ходосов И.Е. Получение чистого железа путем внедоменной переработки железных руд и углей Кузбасса / И.Е. Ходосов, О.И. Нохрина // *Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации»: материалы Инновационного конвента*. – Новокузнецк, 2014. – С. 378–380.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

К.Г. Шорохов, Е.В. Попова, Н.В. Усольцева

Научный руководитель профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В промышленности широко используются оксиды металлов. Природные оксиды металлов (кварц, корунд, гематит, рутил, касситерит, магнетит, шпинель и др.) не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям, а некоторые металлы находятся в природе преимущественно в виде соединений, не содержащих кислород. Например, в никелевых и медных рудах содержатся сульфиды металлов. Промышленное использование природных минералов, в частности, оксидов металлов, ограничивается их фазовой неоднородностью, то есть наличием примесей и других ценных соединений, а также различиями в составе руд, полученных при переработке разных месторождений. На основании изложенного руды цветных металлов рассматриваются как исходное сырье для получения металлов и их соединений, перерабатываемых в оксиды

металлов, пригодные для промышленного использования. Формированию высокодисперсных оксидов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками, способствует проведение процесса их синтеза в нестационарных условиях [2, 9, 10]. Продукты электрохимического окисления металлов помимо высокоразвитой поверхности характеризуются очень низким содержанием примесей, то есть являются особочистыми. Данный способ может быть использован для получения оксидов металлов и оксидных систем. Ранее электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока исследовалось для синтеза оксидов меди [3] и медьсодержащих двойных оксидных систем: медь-титановая, медь-кадмиевая [4, медь-алюминиевая [5]. Высокоразвитая пористая структура оксида алюминия наряду с его широким применением в качестве основы материалов для различных каталитических и сорбционных процессах обуславливает перспективность исследования синтеза оксидных систем на основе оксида алюминия, в частности, содержащих оксид никеля [11]

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока с растворимыми электродами проводилось в растворах хлорида натрия («ч.д.а.») с концентрациями 3, 5, 15 и 25 % мас. Нижний предел концентрации обусловлен высокими энергозатратами и нестабильностью процесса, а верхний – растворимостью хлорида натрия в воде. В качестве электродов использовались пластины из никеля марки Н-0 по ГОСТ 849-2008 и алюминия марки А-0 по ГОСТ 11069-2001.

Независимо от условий синтеза скорость окисления алюминия (q_{Al}) значительно превышает скорость окисления никеля (q_{Ni}) (рис. 1). Это обусловлено водородной деполяризацией при электрохимическом окислении металлов с отрицательным электродным потенциалом (например, алюминия), обуславливающей более высокий выход по току, как следствие, преобладание соединений алюминия в составе продуктов электролиза [7, 8]. Оксиды меди обладают большей истинной плотностью, поверхностным натяжением, растворимостью. Кроме того, для них более характерно протекания таких процессов, приводящих к деградации пористой структуры, как коагуляция, переконденсация и коалесценция [1]. В результате, более развитая пористая структура бемита и преобладание данного соединения в составе продукта электролиза определяют его главенствующую роль в формировании пористой структуры материала.

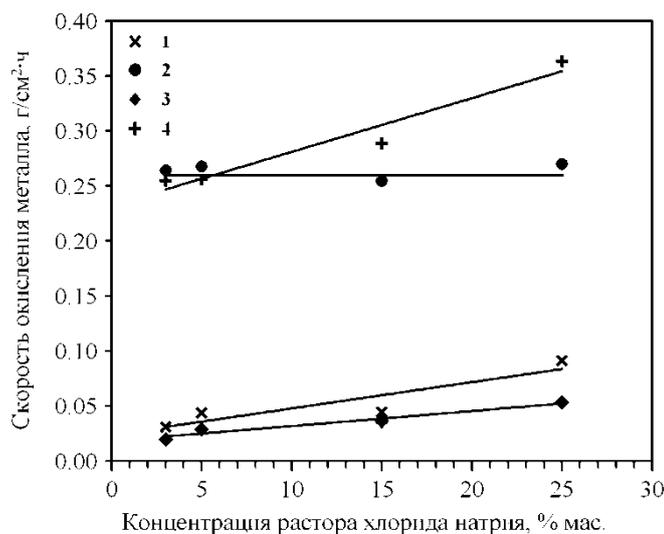


Рис. 1. Зависимость скорости электрохимического окисления никеля (1, 3) и алюминия (2, 4) от концентрации раствора хлорида натрия при индивидуальном (1, 2) и совместном (3, 4) окислении металлов

Если совместное электрохимическое окисление алюминия с медью интенсифицирует процесс окисления меди и оказывает незначительное влияние на скорость окисления алюминия [6], то с никелем наблюдается обратная закономерность – скорость окисления никеля ниже, чем при его окислении без алюминия, а наличие никеля в системе, наоборот, ускоряет процесс окисления алюминия. Зависимость скорости окисления алюминия от природы второго металла подтверждает предположение о взаимосвязи процессов, протекающих при совместном окислении металлов разной природы. Кроме того, необходимо учитывать формирование слоя продуктов окисления на поверхности электродов, плотность этого слоя и условия его отделения от поверхности электродов. Если увеличение напряжения в процессе электролиза происходит, в том числе, за счет напряжения на преодоление сопротивления слоя продуктов окисления на поверхности электродов, то периодическое падение напряжения является следствием отделения этого слоя. Продолжительность периода формирования слоя продуктов окисления и отделения слоя увеличивается с ростом концентрации электролита, используемого для проведения процесса совместного электрохимического окисления никеля и алюминия. При проведении процесса электролиза в растворах с концентрациями 3 и 5 % мас. достигается такое соотношение скоростей образования и растворения слоя продуктов окисления, при котором формируется слой, не создающий значительного сопротивления (рис. 2).

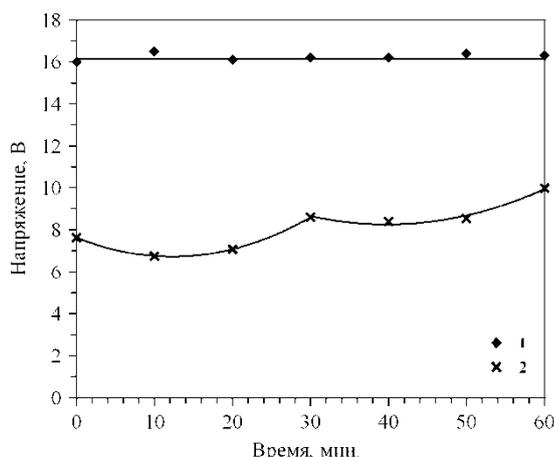


Рис. 2. Изменение напряжения во времени при совместном электрохимическом окислении никеля и алюминия в растворах хлорида натрия с концентрациями 3 (1) и 15 (2) % мас.

Концентрация раствора электролита в большей степени влияет на скорость окисления никеля, чем алюминия, следовательно, состав продуктов окисления определяется, преимущественно скоростью окисления никеля. Таким образом, варьирование условий проведения процесса электролиза, в частности, концентрации раствора электролита, позволяет получать никель-алюминиевую систему, содержание продуктов окисления никеля в которой изменяется в широком интервале.

Литература

1. Дзисько В.А., Карнаухова А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
2. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. – Москва, 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107 – 137.
3. Коробочкин В.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А., Усольцева Н.В. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2010. – Т. 317. – №3. – С.13 – 16.
4. Коробочкин В.В., Долинина А.С., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Пугачева С.Е. Закономерности процесса совместного электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия // Известия вузов. Химия и химическая технология. – Иваново, 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 49 – 51.
5. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59 – 63.
6. 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.
7. Коррозия металлов и сплавов: сборник / Под ред. Н.Д. Томашова; А.И. Голубева. М.: Металлургиздат, 1963. – 382 с.
8. Куксина О.Ю., Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. Парциальные электродные процессы при переменноточковой поляризации меди в хлоридных и нитратных средах // Защита металлов. – Москва, 2004. – Т. 40. – № 6. С. 646 – 652.
9. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
10. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – Москва, 2004. – № 2. – С. 157 – 170.
11. Kiss E., Bosković G., Lazić M., Lomić G., Marinković-Neducin R. The Morphology of the NiO–Al₂O₃ Catalyst // Scanning. – 2006. – V. 28. – P. 236 – 241.