

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт Физики высоких технологий
 Направление подготовки Химическая технология неорганических веществ и материалов
 Кафедра Общей химии и химической технологии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование влияния природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока

УДК 544.653.1

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Бикбаева Алена Валерьевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Горлушко Дмитрий Александрович	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. МЕН	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

И.о. зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Тихонов Виктор Владимирович	к.т.н.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Институт Физики высоких технологий
Направление подготовки Химическая технология неорганических веществ и материалов
Кафедра Общей химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ:
И.о. зав. кафедрой
Тихонов В.В.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Бикбаевой Алене Валерьевне

Тема работы:

Исследование влияния природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	В качестве объектов исследования взять кадмиевые электроды и растворы ацетата натрия, хлорида аммония, хлорид натрия с различной концентрацией, провести литературный обзор по тематике научно-исследовательской работы, в экспериментальной части описать использованное оборудование, представить методики проведения экспериментов, проанализировать полученные результаты, сделать выводы.
---------------------------------	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Введение, литературный обзор, методика проведения экспериментов, результаты исследования, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение социальная ответственность, заключение. Задачи: Проведение исследований при различных параметрах процесса (концентрация электролита, плотность тока); анализ экспериментальных данных, построение зависимостей скорости разрушения кадмия от параметров процесса; определение оптимальных параметров проведения процесса для наибольшего выхода продукта.
---	--

Перечень графического материала	Схема экспериментальной установки (рисунок 1) Зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации электролитов (рисунки 2 - 6) Иерархическая структура проекта (рисунок 7, 8) Возможные риски проекта (рисунок 9) План эвакуации (рисунок 10) План размещения светильников (рисунок 11) Anodische und kathodische Bildung reaktiver Zwischenstufen und Funktionsgruppenumwandlungen (Schema 12, 13)
--	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Литературный обзор	Горлушко Дмитрий Александрович
Экспериментальная часть	Горлушко Дмитрий Александрович
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Креницына Зоя Васильевна
Социальная ответственность	Назаренко Ольга Брониславовна
Раздел на иностранном языке	Когут Светлана Валерьевна
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
Физико-химические свойства кадмия, физико-химические свойства оксидов кадмия, электрохимический синтез	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Горлушко Дмитрий Александрович	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Бикбаева Алена Валерьевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Бикбаевой Алене Валерьевне

Институт	ИФВТ	Кафедра	ОХХТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	...
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	...
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	...

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	1.1. Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3. SWOT-анализ 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5. Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	2.1. Устав проекта 2.2. Организационная структура проекта 2.3. Ограничения и допущения проекта
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	3.1. Иерархическая структура работ проекта 3.2. Контрольные события проекта 3.3. План проекта 3.4. Бюджет научного исследования 3.5. Организационная структура проекта 3.6. Матрица ответственности 3.7. План управления коммуникациями проекта 3.8. Реестр рисков проекта
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	4.1 <i>Оценка сравнительной эффективности исследования</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i> 2. <i>Матрица SWOT</i> 3. <i>График проведения и бюджет НТИ</i> 4. <i>Иерархическая структура работ проекта</i> 5. <i>Проектная организационная структура проекта</i> 6. <i>Потенциальные риски</i> 7. <i>Оценка сравнительной эффективности исследования</i>
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына З.В.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Бикбаева Алена Валерьевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа 2ДМ4В	ФИО Бикбаевой Алене Валерьевне
------------------------	--

Институт	Физики высоких технологий	Кафедра	Общей химии и химической технологии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология неорганических веществ и материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования	Оксид кадмия, хлорид натрия, ацетат натрия, хлорид аммония, электрохимический синтез порошков на переменном токе.
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p style="text-align: center;">–</p>	<p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – термические опасности (источники, средства защиты); <p>электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты).</p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); <p>разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</p>

3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; <p>разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</p>
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	<ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. Расчет освещения.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Бикбаева Алена Валерьевна		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Институт Физики высоких технологий
Направление подготовки Химическая технология неорганических веществ и материалов
Уровень образования Магистратура
Кафедра общей химии и химической технологии
Период выполнения _____

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
	Литературный обзор	
	Экспериментальная часть	
	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
	Социальная ответственность	

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Горлушко Дмитрий Александрович	к.х.н.		

СОГЛАСОВАНО:

И.о. зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Тихонов Виктор Владимирович	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код Резу- льта та	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
Р1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов	Требования ФГОС (ПК-2, 10, 12, 22, 23), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач	Требования ФГОС (ПК-2, 4-7, ОК-4), Критерий 5 АИОР (пп. 1.1, 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-2, 17, 20), Критерий 5 АИОР (пп. 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке	Требования ФГОС (ПК-1, 17-21), Критерий 5 АИОР (п. 1.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий	Требования ФГОС (ПК-14-16, ОК-2-6), Критерий 5 АИОР (п. 1.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-1, 10), Критерий 5 АИОР (п. 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Код Резу- льта та	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Универсальные компетенции</i>		
Р7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности	Требования ФГОС (ПК-3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранном языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ПК-7, ОК-3) , Критерий 5 АИОР (п. 2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации	Требования ФГОС (ПК-9, ОК-4, 5), Критерий 5 АИОР (пп. 1.6, 2.3.), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (пп. 2.4, 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р11	<i>Самостоятельно</i> учиться и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-11, ОК-1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа _____ 132 _____ с., _____ 13 _____ рис., _____ 40 _____ табл., _____ 82 _____ источника.

Ключевые слова: электрохимическое окисление, кадмий, оксиды кадмия, переменный ток, скорость разрушения, концентрация, плотность тока, электрохимический синтез, электролит.

Объектом исследования является металлический кадмий марки КД0, растворы ацетата натрия ГОСТ 199-78, хлорида аммония ГОСТ 3773-72, хлорида натрия ГОСТ 4233-77.

Цель работы – Исследование влияния природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока промышленной частоты.

Исследования проводились по стандартной методике, описание которой приводится в работе.

В результате исследования были получены зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов электролитов, а так же установлены оптимальные параметры проведения процесса для наибольшего выхода продукта.

Область применения: получение оксидов кадмия, применяемых в гальванотехнике, химических источниках тока, производстве катализаторов и др.

Экономическая эффективность/значимость работы метод получения оксидов кадмия электрохимическим окислением на переменном токе позволяет получать продукты, имеющие высокую коммерческую ценность.

Определения, обозначения, и нормативные ссылки

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями.

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, проходящий на электродах при прохождении при постоянном или переменном токе в растворах или расплавах электролитов.

Электрохимический синтез – способ получения химических соединений в процессе электролиза.

Переменный ток – электрический ток, который периодически изменяется по величине и направлению.

Плотность тока – одна из основных характеристик электрического тока; равна электрическому заряду, переносимому в 1 секунду через единичную площадку, перпендикулярную направлению тока.

Температура – физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия системы.

Скорость разрушения металлов – определяется по изменению массы образца, отнесенному к единице поверхности и к единице времени.

Кинетика химическая – раздел физической химии, изучающий механизм химических реакций, а так же закономерности протекания их во времени.

Нормативные ссылки используются в работе:

1. Кадмий, Технические условия [Электронный ресурс] / Кадмий
2. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.
3. ГОСТ 3773-72. Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия.
4. ГОСТ 199-78. Реактивы. Натрий уксуснокислый 3 – водный. Технические условия.

5. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.
6. ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
7. Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"
8. ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
9. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих.
10. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
11. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.
12. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
13. ГОСТ 12.1.006-84 Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.

Обозначения, используемые в работе:

q — скорость разрушения электродов, г/см²·ч;

ΔM — суммарная потеря массы электродов, г;

S — рабочая поверхность электродов, см²;

t — время электролиза, ч.

$I_{\text{финр}}^{\text{исп. } i}$ — интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{ri} — стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} — максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения;

A – длина помещения, м;

B – ширина помещения, м;

H – высота помещения, м ;

$h_{р.п.}$ – высота рабочей поверхности, м;

E – требуемая освещенность, лк;

R_c – коэффициент отражения стен, %;

$R_{п}$ – коэффициент отражения потолка, %;

k – коэффициент запаса;

z – коэффициент неравномерности освещения.

Оглавление

Введение	17
1 Обзор литературы	18
1.1 Физико-химические свойства кадмия	18
1.2 Физико-химические свойства оксидов кадмия	21
1.3 Применение кадмия	23
1.4 Способы получения оксидов кадмия	26
1.5 Применение оксидов кадмия	30
1.6 Электрохимический синтез	37
1.7 Особенности протекания электрохимического окисления на переменном токе	38
2 Экспериментальная часть	42
2.1 Характеристика объектов исследования	42
2.2 Методика проведения экспериментов	45
2.3 Результаты исследования	47
2.3.1 Исследование влияния концентрации хлорида натрия на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока	48
2.3.2 Исследование влияния концентрации хлорида аммония на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока	50
2.3.3 Исследование влияния концентрации ацетата натрия на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока	52
2.3.4 Исследования влияния природы электролитов на электрохимическое окисление кадмия	54
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	57

4 Социальная ответственность	81
Заключение	99
Список публикаций	100
Список используемых источников	102
Приложение А	111

Введение

Актуальность работы. В последнее время большое значение в современной науке и технике уделяется высокодисперсным порошкам на основе оксидов металлов. Применение данных порошков достаточно большое, поэтому используется во многих отраслях производства, в таких как: производство катализаторов, носителей катализаторов, сорбентов, антикоррозионных покрытий, в качестве электродов в аккумуляторах и так далее.

Рассматриваемый в данной работе электрохимический метод позволяет получать конечные продукты, химически чистые оксиды металлов и частицы с развитой удельной поверхностью, что очень ценно для многих отраслей промышленности и необходимо при нынешнем развитии катализа и микроэлектроники.

Целью данной работы является исследование влияния природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока промышленной частоты.

Для достижения данной цели работы необходимо решить следующие задачи:

- Сделать литературный обзор, охватывающий такие тематики, как характеристика кадмия и его оксидов, получение и применение оксидов кадмия, особенности электрохимического синтеза на переменном токе;
- Провести ряд экспериментов и построить зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов хлорида натрия, хлорида аммония, ацетата натрия и плотности тока при постоянной температуре 100 °С;
- Сделать соответствующие выводы.

1 Литературный обзор

1.1 Физико-химические свойства кадмия

Кадмий – весьма редкий и рассеянный элемент, поэтому содержание его в земной коре составляет всего $1,1 \cdot 10^{-5} \%$. У него не имеется собственных рудных скоплений, поэтому кадмий встречается в качестве примеси или побочного продукта при добыче цветных металлов (в цинковых рудах находится до десятых долей процента кадмия, а в медных и свинцовый – не более сотых долей процента). В основном кадмий содержится в следующих минералах: гренокит (CdS) и отавит ($CdCO_3$) [1]. Кадмий сначала извлекался из цинковых руд Верхней Силезии, где он теперь в небольшом количестве все еще добывается из этих руд. В настоящее время главные ресурсы кадмия сосредоточены в следующих районах земного шара: Австралия, Тасмания, Канада, Мексика, Перу, США. В рудах кадмий лучше всего определять следующим образом. Руду растворяют обычными методами, полученный раствор выпаривают, соединения кадмия и другие растворимые вещества растворяют в соляной кислоте и отфильтровывают нерастворимый осадок. После этого концентрация раствора, содержащего кадмий, доводится до 1н по соляной кислоте, и кадмий определяется обычными полярографическими методами. Кадмий хорошо определяется спектрографическими методами, как в твердой пробе, так и в растворе [2].

Кадмий находится в двенадцатой группе, пятого периода, с атомным номером 48 периодической системы элементов Д. И. Менделеева. При нормальных условиях – это мягкий и тягучий металл, цвет серебристо – белый, на котором во влажном воздухе при комнатной температуре медленно образуется тонкая пленка окиси кадмия. При более высоких температурах кадмий окисляется с образованием коричневого порошка CdO . Кадмий не реагирует с водой при комнатной температуре, но пары кадмия с водяным паром образуют окись кадмия и водород; реакция обратима [3].

Металлический кадмий плавится при температуре 321,1 °С, а кипит – 766,5 °С. Плотность его равна 8,65 г/см³ [4]. Стандартный электродный потенциал кадмия равен – 0,403 В. Кадмий почти всегда двухвалентен, эта валентность проявляется практически во всех устойчивых соединениях. Благодаря образованию на поверхности металла плотной защитной пленки кадмий обладает исключительно высокой стойкостью против коррозии железоуглеродистых сплавов в морской воде и солевых растворах, а так же для защиты изделий и машин, работающий при умеренной или сильной влажности. Однако в атмосфере сельской местности сопротивление коррозии хорошее, но в атмосфере промышленных районов (особенно если присутствуют SO₂ или SO₃) происходит быстрая коррозия. Кадмиевое покрытие разъедается влажным газообразным аммиаком в том случае, когда с его поверхности удаляются остатки цианидных электролитических ванн. Ненасыщенные масла реагируют с кадмием, особенно при наличии в них кислотных компонентов. Сероводород (при высоких концентрациях) и влага быстро разъедают кадмиевое покрытие; обычные атмосферные концентрации на такое покрытие не действуют. Двуокись серы в присутствии влаги оказывает сильное коррозионное действие. Большинство кислот разъедают кадмий. Тщательное изучение pH среды на растворах HCl, NaOH показывает, что коррозия начинается сразу же, как только раствор показывает кислую реакцию, и быстро возрастает с увеличением концентрации кислоты. Кислород увеличивает скорость коррозии в водных растворах; при частичном погружении кадмия в раствор на линии поверхности воды это действие выражено чрезвычайно отчетливо [5].

Кадмий вступает в реакцию с такими элементами, как кислород, сера, фосфор и галогены. Кадмий не взаимодействует с азотом, водородом, кремнием, бором, углеродом, а так же со щелочами [6,7].

При температуре выше температуры плавления кадмий горит на воздухе с образованием оксида бурого цвета:



В результате реакции с парами воды образуется водород:



Кадмий вступает в реакции с кислотами. Например, реагирует с соляной кислотой, но намного медленнее, чем цинк [8,9]:



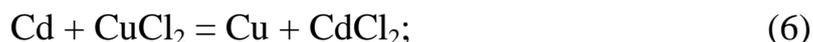
А легче всего реакция протекает с азотной кислотой:



В некоторых реакциях играет роль восстановителя, например в концентрированных растворах он способен восстанавливать нитрат аммония до нитрита NH_4NO_2 :



Кадмий окисляется растворами солей меди (6) и железа (7):



При нагревании с галогенами образуются галогениды кадмия:



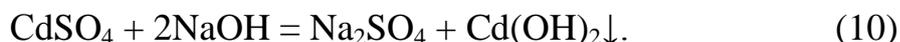
С серой и другими халькогенами образует халькогениды:



Нитрид Cd_3N_2 и гидрид CdH_2 получают косвенными путями.

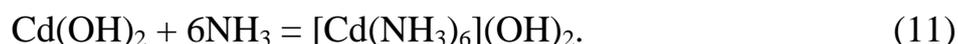
В водных растворах ионы кадмия Cd^{2+} образуют аквакомплексы такие как $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

При добавлении щелочи к раствору соли кадмия образуется оксид:



Гидроксид кадмия в щелочах практически не растворяется, хотя при кипячении в концентрированных растворах щелочей обнаружено появление гидроксидных комплексов $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{2-}$. Таким образом, амфотерные свойства оксида CdO и гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$ кадмия не ярко выражены.

За счет склонности гидроксида кадмия к комплексообразованию [10], он легко растворяется в водных растворах аммиака NH_3 :



1.2 Физико-химические свойства оксидов кадмия

Оксид кадмия (CdO) является основным сырьем для получения других соединений кадмия, а также сам находит широкое применение. В природе встречается в минерале монтепоните. Существует несколько форм оксида кадмия: альфа-форма имеет бледную окраску, бета-форма представляет собой красно-коричневые кристаллы [11]. В зависимости от размеров частиц и наличия примесей в кристаллической решетке оксид кадмия может иметь другую окраску [12]. Так, при прокаливании гидроксида кадмия при температуре 350 – 370 °С получается оксид зеленовато-желтого цвета, а при нагревании до 800 °С получается соединение сине-черного цвета. Образование оксида темного цвета возможно при взаимодействии гидроксида кадмия с кипящим концентрированным раствором гидроксида калия. При прокаливании карбоната кадмия получается оксид коричневого цвета, из нитрата кадмия – кристаллический черный порошок. Кристаллическая структура оксида кадмия похожа на структуру кристаллов хлорида натрия [11].

Основные физические свойства оксида кадмия [11, 13]:

- Плотность оксида кадмия составляет 8,2 г/см³;
- Молярная масса 128,41 г/моль;
- Температура плавления от 900 до 1000 °С в зависимости от формы оксида;
- Температура кипения 1559 °С;
- Температура возгонки 1570 °С.

Оксид кадмия не растворим в воде и щелочах, но реагирует с кислотами с образованием ионов Cd²⁺:



При нагревании с хлором до температуры 500 – 600 °С также образуется хлорид кадмия:



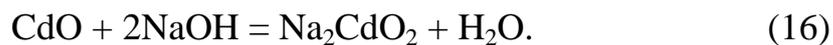
Оксид кадмия легко вступает в реакцию с диоксидом углерода, переходя в карбонат:



В парах оксид кадмия диссоциирует на элементы:



При взаимодействии оксида кадмия с расплавами щелочей образуются соли – кадматы [12]:



1.3 Применение кадмия

Выпускаемый металлический кадмий используется большей частью для нанесения защитных покрытий на железо и сталь и, в значительно меньшей степени, на медь. Несмотря на сходство свойств цинка и кадмия, кадмий значительно легче дает ровные и гладкие покрытия, которые обладают большим сопротивлением к атмосферной и гальванической коррозии, чем соответствующие цинковые покрытия. Кроме того, кадмий устойчив к действию щелочей, в то время как цинк разъедается щелочными растворами. Кадмий не особо устойчив к действию кислот [14].

Кадмиевые покрытия наносятся на детали малых и больших размеров, применяемые для разнообразных целей. Однако кадмий почти никогда не используется при изготовлении оборудования или контейнеров для пищевых продуктов питания.

Лишь очень редко кадмиевые покрытия наносились погружением изделий в расплавленный металл. В настоящее время этот способ не применяется, и его почти целиком вытеснило электрохимическое осаждение [12].

Примерно 10% кадмия идет на изготовление сплавов. Эти сплавы используются как антифрикционные материалы, припои, электрические проводники и в ювелирном деле.

Антифрикционные сплавы на основе кадмия используются для высокоскоростных автомобильных, авиационных и судовых двигателей, работающих в условиях высоких температур. Имеется два типа таких сплавов: один, содержащий около 1% никеля, остальное кадмий, и другой, содержащий 0,7% серебра, 0,6% меди и более 98% кадмия. Из-за низкой стойкости кадмия к действию кислот, а следовательно, и к действию органических кислот, содержащихся в смазочных материалах, кадмиевые подшипники иногда покрываются индием. В некоторые баббиты,

содержащие свинец, сурьму и олово, так же вводятся небольшие количества индия для повышения прочности.

Кадмий входит в состав многих припоев. Сплавы цинк – олово – кадмий используется для высокотемпературных припоев. Из-за дефицитности олова во время войны или по другим причинам олово частично или полностью заменялось кадмием в мягких припоях, особенно в сплавах свинец – олово и свинец – олово – медь.

Сплавы серебра и кадмия с различным содержанием меди и цинка, а иногда и других металлов, широко применяют для пайки твердым припоем. Эти сплавы можно успешно применять для удовлетворительного соединения черных и цветных металлов.

Легкоплавкие сплавы, содержащие различные вещества висмута, свинца, олова и кадмия, используются в спринклерных системах, приборах для обнаружения пожара, а так же для низкотемпературной пайки [13].

Сульфид и сульфоселенид кадмия применяются в качестве красящих пигментов. Галогениды кадмия используются в фотографии.

Кристаллы сульфид кадмия высокой степени чистоты применяются в фотогальванических элементах, приборах для обнаружения излучения, при изготовлении окон, пропускающих инфракрасное излучение и в фотоэлементах.

Небольшое, но важное научное значение имеет применение кадмия в нормальном элементе Вестона, который является действующим стандартом в США для определения величины вольта.

Другое сравнительно небольшое применение кадмий находит в никелево-кадмиевых аккумуляторах. В этих аккумуляторах отрицательные пластины состоят из железных сеток с губчатым кадмием (и железом) в качестве активного агента, а положительные пластины также состоят из железных сеток с окисью никеля в качестве активного компонента. Электролитом служит водный раствор едкого калия, иногда добавляется гидроокись лития. Тщательное сравнение действия свинцовых и никелево –

кадмиевых аккумуляторов показывает, что последние имеют лишь незначительные преимущества. Однако в тяжелых условиях работы эти аккумуляторы действуют превосходно.

Применение кадмия в ядерных реакторах не является основным, тем не менее, этот металл имеет важное значение. Кадмий обладает способностью отфильтровывать нейтроны с низкой энергией (тепловые), и когда кадмиевые стержни помещают в реактор, поглощение тепловых нейтронов дает возможность управлять цепной реакцией. При соответствующем регулировании кадмиевого стержня можно контролировать скорость деления ядер и тепловыделение, что позволяет достигать желаемой мощности или при необходимости останавливать цепную реакцию. Благодаря свойствам, которые указаны при описании его использования в атомных реакторах, кадмий можно применять, так же как и материал, идущий на изготовление контейнеров для урановых элементов [15].

1.4 Способы получения оксидов кадмия

Существует несколько способов получения оксидов кадмия. Данный оксид может быть получен при добычи цинка, так как оксид кадмия является его побочным продуктом. Другим способом получения является прокаливание кадмия на воздухе [16].

Для более подробного ознакомления со способами получения оксидов кадмия, обратимся к нескольким работам.

Автор данной работы [17] рассматривает способ получения пленок оксида кадмия. Его изобретение относится к электронной технике, а именно к оптоэлектронике, так как полученный оксид принадлежит к полупроводниковым материалам с широкой запрещенной зоной.

В своих опытах автор пытался достичь повышения однородности состава за счет снижения температуры осаждения.

Сущность данного получения оксида заключается в том, что пары диметилкадмия взаимодействуют с парами воды в потоке инертного газа-носителя в температурном диапазоне 20 – 40 °С. При этом молекулы диметилкадмия подвергаются гидролизу, а затем окислительному пиролизу с образованием оксида кадмия. Пленки оксида образуются только при вполне определенных соотношениях давлений паров диметилкадмия и воды, которые составляют соответственно 28,37 и 12,20 мм рт. ст. Выход за указанные пределы приводит к резкому ухудшению качества осажденных пленок. Проведение процесса при достаточно низких температурах обеспечивает низкое содержание углерода в сформированных пленках оксида кадмия.

Так же автор в своей статье приводит пример получения пленок оксида кадмия. Опыт проводят, когда в системе создается остаточное давление равное $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., а подложку нагревают до 40 °С. После этого пропускают над подложкой диметилкадмия ($P = 28$ мм рт.ст.) и пары воды ($P = 15$ мм рт. ст.) в струе гелия ($V_{\text{He}} 30$ мл/мин) при атмосферном давлении в

течение 30 мин. Пленки имеют атомное отношение Cd/O₂ 1,05, содержание углерода 0,5 ат. структура пленки аморфная. Пленки ровные, прозрачные, имеют хорошую адгезию к подложке.

Для ознакомления со следующим способом получения оксида кадмия обратимся к [18] патенту. В этой публикации авторы относят свое изобретение к области получения неорганических веществ, а именно к способам получения порошков, которые могут быть использованы в производстве кадмиевого электрода для химических источников тока. Главной целью исследования данного опыта является ускорение процесса электрохимического окисления кадмия. Поставленная авторами цель достигается тем, что получение оксида кадмия проводится путем электрохимического окисления пульсирующим током однополупериодного выпрямления промышленной частоты амплитудной плотностью 1,0 – 4,0 В/см² в 0,5 – 0,8 моль/дм³ растворе КОН при 25 – 35 °С. Полученный после электролиза гидроксид кадмия отделяют, промывают, сушат и прокаливают при 800 – 850 °С в течение 3,5 – 4 часов.

Так же в своей работе авторы приводит несколько примеров.

Пример 1. Подвергают электролизу пульсирующим током однополупериодного выпрямления промышленной частоты (50 Гц) 2 моль/дм³ раствор КОН с кадмиевым рабочим электродом площадью 2 см², в качестве вспомогательного электрода используют кадмиевую пластину 10 см². Условия электролиза: амплитудная плотность тока 1 А/см², температура электролита 25 °С, время 1 час. Потеря массы кадмиевого электрода - 0,173 г. Полученный после электролиза порошок гидроксида кадмия отмывают от щелочи, сушат при 60°С и прокаливают при 830°С в течение 3 часов. Скорость разрушения электрода 86,5 мг/см²·ч, удельная поверхность 12,2 м²/г.

Пример 2. Способ осуществляется аналогично примеру 1, скорость разрушения электрода в зависимости от заявляемых параметров приведена в таблице. Использование плотности тока ниже 1,0 А/см² приводит к

снижению скорости процесса также, как и использование раствора КОН с концентрацией меньше $0,5 \text{ моль/дм}^3$ и выше 8 моль/дм^3 . Кроме этого, использование раствора с концентрацией КОН меньше $0,5 \text{ моль/дм}^3$ повышает напряжение на электролизере, что приводит к значительному выделению "джоулева тепла" и нагреву электролита также, как и увеличение плотности тока больше $4,0 \text{ А/дм}^2$. Использование пульсирующего тока однополупериодного выпрямления промышленной частоты 50 Гц позволяет применять стандартное выпрямительное устройство, выпускаемое промышленностью.

Последним рассмотренным способом получения оксида кадмия является публикация [19]. Она относится к металлоорганической химии, к методам разложения кадмийорганических соединений, как естественного происхождения, так и продуктов со стабильными изотопами кадмия 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116.

В данной работе авторы ставили перед собой следующие цели: обеспечение переработки изотопно – обогащенных соединений кадмия, а так же обеспечение безопасности данного процесса.

Совокупность операций включающих охлаждение насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до $-25, -35 \text{ }^\circ\text{C}$ и вакуумирование до 10^{-2} мм рт ст , позволили получить систему, не содержащую кислорода при дальнейшем заполнении тефлоновой ампулы диалкилкадмием, поэтому исключается возможность неконтролируемого окисления, приводящего к взрыву, чем и обеспечивается безопасность данного процесса.

В своих опытах авторы применяли охлаждающую смесь о – ксилол – жидкий азот, так как более глубокое охлаждение не имеет смысла. После того как они заморозили насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, доводят герметичную систему до давления $10^{-2} \text{ мм рт. ст}$. Такого давления достаточно для того чтобы содержание кислорода в реакционной системе было мало и неконтролируемое окисление исключено. Затем авторы данной статьи

добавляют диалкилкадмия и систему размораживают. Образование карбоната кадмия заканчивается через 2 – 2,5 часа.

Авторы экспериментально нашли, что температурный интервал 750 – 800 °С оптимален при прокаливании карбоната кадмия и получение конечного продукта CdO.

Ход работы данного эксперимента осуществлялся следующим образом: в тefлоновую ампулу заливали 30 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, подсоединяли ее к установке, охлаждали до – 25 °С смесью о – ксилол и вакуумируют всю систему до давления 10^{-2} мм рт. ст. по показаниям моновакуумметра, открывали вентиль и закрывали баллон с диалкилкадмия в ловушку. Вентиль закрывали, размораживали ловушку и оставляли ее на 2 ч при комнатной температуре. Содержимое ловушки переносили в фарфоровую чашку, высушивали и прокаливали при температуре 750 – 800 °С до полученного конечного продукта CdO (прокаливание при более низких температурах не приводит к полному разложению CdCO_3 до CdO).

В результате осуществляемого эксперимента авторами было получено из 3 г диметилкадмия 2,69 г (99,6%)¹¹² CdO и 3,2 г диэтилкадмия 2,37 г (99,6%)¹¹⁴ CdO.

1.5 Применение оксидов кадмия

Оксиды данного химического элемента нашли широкое применение в современной жизни человека. Одной из областей применения является – способ производства электрических контактов из серебра с оксидом кадмия [20].

Данная статья относится к порошковой металлургии, в частности к методам производства спеченных электрических контактов для низковольтной электроаппаратуры (электромагнитные пускатели, контакторы, реле, автоматические выключатели и так далее).

В данной работе авторы преследовали следующие цели: повышение износостойкости контактов из композиций серебро – оксид кадмия и устранение межполюсных перекрытий между контактами в аппаратах при производительности их изготовления близкой к таковой для обычных контактов Ag – CdO .

Указанная авторами цель достигается тем, что прессуют пористые заготовки контактов из порошка сплава Ag – Cd, в котором размеры частиц составляют 2 – 7 мкм, совместно с технологическим слоем из Ag. указанный порошок получают путем восстановительного отжига шихты Ag – CdO, изготовленной методом соосаждения AgOH и Cd(OH)₂; для этого вливают водный раствор AgNO₃ и Cd(NO₃)₂ в раствор NaOH, после чего осадок выдерживают в маточном растворе 1 – 3 ч для того, чтобы частицы Ag, полученные после прокаливания AgOH, находились в пределах 2 – 6 мкм.

Полученная таким образом шихта Ag – CdO путем восстановительного обжига при 360 – 400 °С в атмосфере водорода или диссоциированного аммиака преобразуется в однофазный порошок из частиц сплава Ag – Cd, размер которого находится в пределах 2 – 7 мкм.

Далее из этой шихты и серебряного порошка ПСр1 прессуются двухслойные контакты (подслой-серебро) под давлением (пористость 30 – 20%). Диаметр контактов 5, 6 и 7, мм, толщина (конечная) 1,6 – 2,2 мм.

Затем контакты спекались при 870 – 900 °С на воздухе и калибровались под давлением до конечной толщины. После этого следует отжиг при 860 – 900 °С, 1 ч. Отжиг при такой высокой температуре является вторым спеканием, приводящим к диффузионному завариванию несплошностей, остающихся после допрессовки вместо пор. Такой отжиг по сравнению с обычно применяемым (450 °С) приводит к дополнительному увеличению пластичности и износостойкости. В то же время твердость не снижается ниже допустимых пределов, так как она сохраняется благодаря наличию мелких частиц CdO ($\approx 0,1$ мкм) в серебре, выделившихся в процессе внутреннего окисления.

Применение данного метода по производству контактов возможность либо увеличить срок службы пускателей примерно на 50% при том же количестве серебра, либо уменьшить примерно в 1,5 раза массу контактов.

В публикации [21] рассказывается так же способ применения оксида кадмия. Данная статья относится к области цветной металлургии. Цель данной статья является увеличение производительности, снижение капиталовложений, улучшение экологической обстановки при электролизе щелочно – карбонатного расплава. В этом патенте рассказывается, что кадмий можно получать из кеков, пылей, возгонов растворением их кислотами, в частности серной, осаждением из раствора губчатого кадмия, растворения кадмиевой губки и другими, но все эти способы многостадийны, извлечение кадмия невысокое и затрачивается много энергии, воды, но это не удовлетворяет цель авторов о низком капиталовложении.

Поставленная авторами цель достигается тем, что окись кадмия растворяют в щелочно-карбонатном расплаве, содержащем 80 – 90% щелочи натрия или калия, и 10 – 20% карбонатов (натрия, калия или кальция) при температуре 450 – 550 °С (при снижении температуры ниже 450 °С резко падает выход по току (до 20% и ниже), электролит загустевает, а при температурах 550 – 600 °С хотя и достаточно высокий выход по току (60 – 70%), электролит интенсивно испаряется) и восстанавливают электролизом

при катодной плотности тока $0,2 - 1,5 \text{ A/cm}^2$ предпочтительно $0,3 - 0,9 \text{ A/cm}^2$ (потому что ниже $0,3 \text{ A/cm}^2$ приводит к снижению производительности, тогда процесс становится невыгодным, а повышение выше $0,9 \text{ A/cm}^2$, приводит к некоторому снижению выхода по току ($42 - 55\%$) и большому перерасходу электроэнергии за счет). В процессе электролиза жидкий кадмий осаждается на катоде, а кислород выделяется на индифферентном аноде. Межполюсное расстояние поддерживают в пределах $2 - 5 \text{ см}$, предпочтительно $3,5 - 4,5 \text{ см}$ (так как оно наиболее выгодно, ведь в этих пределах достигается максимальный выход по току и наибольшее омическое сопротивление в межполюсном зазоре). Концентрацию оксида кадмия поддерживают в пределах $3 - 6\%$ вес (при концентрации CdO ниже 3% резко снижается выход по току вследствие недостатка ионов в электролите при высоких плотностях тока, а при концентрации более 6% (вес) в электролите создаются густые вязкие осадки нерастворенного оксида кадмия). В качестве материала индифферентного анода используют никель.

Тем самым авторы доказали, что применение оксида кадмия удешевляет процесс, позволяет осуществить более экологически чистый процесс, так как на катоде выделяется жидкий металл, а на аноде чистый кислород. Еще кадмий получается в жидком виде, его не нужно переплавлять, т.е. тратить дополнительную энергию, в то же время можно отливать в слитки и полуфабрикаты.

Так же примером применения оксида кадмия может служить способ производства электрических контактов из композиции серебро – оксид кадмия [22].

Данный патент относится к порошковой металлургии, в частности к изготовлению металлокерамических серебросодержащих электроконтактных деталей, предназначенных для работы в электромагнитных пускателях и других низковольтных аппаратах.

Автором данной работы был предложен способ изготовления контактных деталей из композиций серебро – оксид кадмия, включающий

приготовление шихты методом химического соосаждения мелкодисперсной смеси серебра с оксидом кадмия из раствора нитратов серебра и кадмия, отжиг на воздухе, гранулирование, восстановление в водороде, покрытие гранул чистым серебром, прессование, внутреннее окисление, спекание, калибровку, отжиг. Покрытие гранул серебром осуществляют путем подмешивания в шихту мелкодисперсного серебра с размерами частиц 1 – 2 мкм. Техническим результатом является повышение пластичности и коммутационной износостойкости.

Сущность данного изобретения заключается в увеличении пластичности материала в процессе изготовления контакт – деталей из композиций серебра и оксида кадмия за счет покрытия гранул тонким слоем серебра перед операцией прессования.

Для проведения эксперимента готовят гранулированную шихту из композиции серебро – 20% оксида кадмия, которую получают методом химического соосаждения мелкодисперсных смесей серебро-оксид кадмия из растворов нитратов серебра и кадмия с последующими отжигом на воздухе и гранулированием. Гранулы шихты имеют поперечный линейный размер 200 – 600 мкм, причем каждая из гранул состоит из смеси частиц серебра и оксида кадмия с размерами 0,2 – 5,0 мкм. Затем гранулированную шихту подвергают отжигу в водороде при 3500 °С. Размер гранул 200 – 600 мкм сохраняется, но оксид кадмия в них восстанавливается до кадмия, который диффундирует в частицы серебра, превращая их в частицы сплава серебро-кадмий. После этого подмешивается порошок серебра ПС1 (ТУ 1752-001-40045136-2002), имеющий размеры частиц около 1 мкм в количестве 10 г на 100 г порошка шихты. Это обеспечивает получение серебряного покрытия толщиной 5 – 10 мкм. Из полученной таким способом гранулированной шихты под давлением прессуют контакт - детали. Детали подвергают отжигу на воздухе при 350 °С, в течение которого происходит внутреннее окисление кадмия до оксида кадмия. Выделившиеся частицы оксида кадмия имеют

размеры 0,1 – 0,3 мкм. Затем детали спекают при температуре 850 – 900 °С, калибруют при давлении и отжигают при температуре 450 °С.

Публикация [23] относится к области электротехники, особенно к шихтам серебро – оксид металла для электрических контактов. Авторами данной работы была поставлена задача – нахождение способа получения порошка серебро – оксид кадмия с определенными технологическими, физико-химическими и структурными характеристиками. Данный результат достигается тем, что получение смеси гидроксидов серебра и кадмия происходит с определенным массовым соотношением. Происходит разложение гидроксида серебра на оксид серебра и воду, затем происходит механическая обработка смеси оксида серебра и гидроксида кадмия, затем вводят в смесь оксид серебра и гидроксид кадмия и поливиниловый спирт. Далее происходит грануляция смеси, термически восстанавливают оксид серебра до серебра, идет разложение гидроксида кадмия на оксид кадмия и воду. Процесс получения смеси гидроксидов происходит при температуре 15 – 30 °С. Разложение гидроксида серебра происходит в течение 20 – 24 часов при температуре 180 – 250 °С. После сушки смесь гидроксида кадмия и оксида серебра охлаждают при комнатной температуре, затем проводят механическую обработку порошков смеси путем его продавливания через сетку с размерами отверстий 800×800÷900×900 мкм. Данный диапазон температуры разложения гидроксида серебра является оптимальным, так как ниже 180 °С происходит увеличение времени сушки, а при температуре выше 250 °С происходит агломерация мелкодисперсной фракции.

Процессы термического восстановления оксида серебра до металлического серебра и разложения гидроксида кадмия на оксид кадмия и воду происходит в течение 50 – 60 минут при температуре 450 – 550 °С. Перед процессом восстановления в смесь добавляют поливиниловый спирт, затем перемешивают в течение 7 – 15 минут. Поливиниловый спирт обеспечивает хорошую грануляцию и смачивает частицы. Смесь оксида

серебра, гидроксида кадмия и поливинилового спирта продавливают через сетку, что позволяет получить смесь одного гранулометрического состава.

Данный технический результат достигается благодаря наличию оксида кадмия (5 – 25 % масс.), так как оксид кадмия обеспечивает получение порошка серебро – оксид кадмия с определенными структурными, технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Данный порошок должен состоять из гетерофазных пористых частиц размером до 800 – 900 мкм, иметь величину пор в частицах 0,5 – 5,0 мкм; удельную поверхность 0,2 – 0,7 м²/г; насыпную плотность 2,0 – 2,6 г/см³, текучесть 7 – 13 г/сек.

Авторы данной работы приводят следующий пример для реализации. Сначала готовят растворы азотнокислого серебра плотностью 1,43 г/см³, азотнокислого кадмия концентрацией 300 г/дм³, гидроксида натрия плотностью 1,11 г/см³. Соотношение растворов берется 1:0,27:0,31. Далее полученные растворы сливают в емкость – смеситель и перемешивают в течение 20 минут. Реактор наполняют раствором гидроксида натрия, затем через фильтр тонкой очистки приливают смесь растворов нитрата серебра и нитрата кадмия к раствору гидроксида натрия со скоростью 5 – 9 л/мин. Температура синтеза гидроксидов поддерживают 15 – 20 °С. Далее происходит перемешивание полученной пульпы в течение 20 – 25 минут. Пульпу отправляют из реактора на нутч-фильтр, отделяют осадок от раствора вакуумом в течение 60-70 минут и промывают осадок. После промывки смесь подвергают термообработке, в результате чего происходит разложение гидроксида серебра на оксид серебра и воду. Термообработка происходит в электрическом сушильном шкафу при температуре 180 – 250 °С в течение 20 – 25 часов. Далее смесь оксида серебра и гидроксида кадмия гранулируют. Далее в полученный порошок добавляют раствор поливинилового спирта из расчета 100 см³ на 1 кг смеси, перемешивают в течение 10 – 15 минут. Полученную со спиртом смесь, продавливая ее через сетку из нержавеющей стали с размерами ячеек 800 × 800 мкм или 900 × 900

мкм, уже гранулированную термообработывают при температуре 500 – 520 °С в течение 50 – 60 минут. При этом гидроксид кадмия разлагается на оксид кадмия и воду, а оксид серебра термически восстанавливается до металлического серебра. Порошок охлаждают до комнатной температуры, далее его механически обрабатывают путем его протирания через сетку из нержавеющей стали с размером ячеек 800 × 800 мкм. Готовый порошок имеет частицы округлой формы и необходимые характеристики.

1.6 Электрохимический синтез

Постоянный и переменный электрический ток используется для проведения электрохимических процессов. Наиболее распространённым является переменный ток благодаря его достоинствам: получение продуктов без примеси реагентов и затруднение пассивации электродов. Существуют различные формы переменного тока: синусоидальный, квадратный, трапециевидный, треугольный, пилообразный, шиповидный, пульсирующий и комплексный. Синусоидальный переменный ток является более распространённой формой. Синусоидальный переменный ток промышленной частоты является лучшим типом переменного тока для электрохимических процессов, особенно для производства оксидов металлов [24]. Интерес к электрохимическому синтезу с использованием переменного тока промышленной частоты в неравновесных условиях обеспечивает возможность формирования высокой дисперсности продукта с заданными составом и характеристиками, а также создание продуктов без примесей, содержащихся в реагентах. Также важной особенностью этого метода является простота установки и технического обслуживания.

Метод состоит из электролиза переменным током металлических электродов и дальнейшей обработки осадка оксида металла. Характеристики продукта регулируются плотностью тока, температурой процесса и условиями обработки осадка [25].

1.7 Особенности протекания электрохимического окисления на переменном токе

Электрохимический метод получения оксидов металлов на постоянном токе дал возможность получать чистый продукт с развитой удельной поверхностью. В настоящее время ведется получение оксидов этим способом в промышленном производстве. Недостатками процесса является пассивация электродов, которая снижает скорость образования оксида, а также использование инертных по отношению к процессу, специально приготовленных электродов. Также с помощью электролиза с постоянным током не удастся получить смесь оксидов металлов, т.к. электрохимические реакции на постоянном токе протекают с определёнными потенциалами.

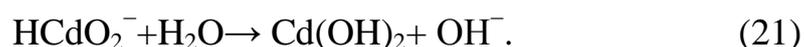
При осаждении некоторых металлов, когда катодная плотность тока существенно не меняется при значительных изменениях напряжения на катоде и при обеднении прикатодного слоя, имеется тенденция к образованию компактного осадка. Так ведут себя Fe, Ni, и Co. Есть металлы противоположного типа, например Cu, Ag, Zn и Cd. При их осаждении изменение плотности тока сопровождается незначительным изменением напряжения осаждения. Эти металлы склонны к образованию осадков в виде губки или порошка [26].

В настоящее время установлено, что скорость разрушения электрода зависит от природы металла, электрохимических свойств среды и рода тока – при использовании переменного тока скорость разрушения в целом увеличивается [27].

При использовании переменного тока происходит снятие пассивации и реализации процесса коррозии. Неодинаковые условия, создаваемые прохождением тока в прямом и обратном направлении, способствуют протеканию одной из стадий. При изменении параметров процесса, можно получать целевые продукты.

Были проведены исследования влияния частоты переменного синусоидального тока на скорость электрохимического окисления. По полученным данным было установлено, что увеличение частоты переменного тока способствует возрастанию емкостной составляющей и уменьшению фарадеевской составляющей тока, что снижает вязкость растворов, то есть увеличивается скорость диффузии ионов. Частота переменного тока влияет на каждую стадию электрохимического процесса, который носит сложный характер. В результате исследований выяснено, что наибольшая скорость электролиза при использовании переменного тока наблюдается в интервале 25 – 75 Гц [28].

Электролиз, протекающий под действием переменного тока, характеризуется тем, что в системе отсутствуют катод и анод в традиционном понимании. Переменный ток изменяет свое направление через определенные промежутки времени, создавая катодный и анодный периоды тока. В катодный период тока один из электродов является катодом, а другой анодом, в анодный период тока полярность электродов изменяется. Это приводит к тому, что металл, окисленный в анодный период тока, восстанавливается в катодный период тока. Таким образом, под действием симметричного переменного тока не должно происходить изменений [29]. Однако исследования показали, что электрический ток в одном направлении протекает легче, чем в другом, что приводит к частичному выпрямлению тока и появлению возможности преимущественное протекание процесса в одном направлении. При электрохимическом окислении на переменном токе в ходе процесса потенциал электрода изменяется, то возможен целый ряд окислительно-восстановительных электродных реакций (17 – 21) [30]:



При электрохимическом окислении металлов под действием переменного тока с целью получения их оксидов в катодный период тока образуется водород, диффундирующий в газовую фазу и способствующий тем самым освобождению поверхности электрода от пленки продуктов окисления. Это приводит к снижению сопротивления на границе электрод – раствор, и как следствие, к повышению интенсивности процесса. Водород не только отводит продукты от поверхности электрода, но и способствует их диспергированию, что позволяет получать продукт с размером частиц в нанометровом диапазоне, обладающий дефектной структурой.

В результате скорость разрушения увеличивается и зависит от природы металла и электрохимических свойств среды [27].

Для проведения электролиза необходим электролит, то есть вещество, раствор которого проводит электрический ток. Причем электропроводность раствора оказывает значительное влияние на процессы, протекающие при электролизе. Сопротивление раствора, следовательно, и его электропроводность определяются электрофоретическим и релаксационным эффектами.

Установлено, что переменный ток приводит к уменьшению релаксационного эффекта, заключающегося в том, что под действием тока центральные ионы перемещаются в одном направлении, одноименно с ними заряженные ионы ионной атмосферы движутся в том же направлении, но с другой скоростью вследствие различия в подвижностях ионов, а разноименно заряженные ионы перемещаются в противоположном направлении. В результате смещения иона от центра ионной атмосферы, она разрушается и в новом положении иона образуется новая ионная атмосфера. Разрушение старой и образование новой ионной атмосферы происходит в течение определенного периода времени, называемого периодом релаксации. Действие переменного тока заключается в том, что его направление изменяется через малый промежуток времени, за который ионы не успевают выйти из ионной атмосферы. Таким образом, они только совершают

колебания, не сопровождающиеся разрушением ионной атмосферы, что и приводит к устранению релаксационного эффекта [31].

Переменный ток, уменьшая сопротивление системы, снижает напряжение в ячейке и позволяет тем самым сократить затраты электрической энергии на проведение электрохимических процессов.

По сравнению с другими методами синтеза, в частности с электролизом на постоянном токе, электросинтез, инициированный переменным током, обладает следующими преимуществами:

- Конечные продукты обладают нанокристаллической мезопористой структурой и повышенной активностью вследствие неравновесности условий синтеза.
- Простота аппаратного оформления и обслуживания.
- Пониженное содержание примесей в продуктах синтеза по сравнению с исходными металлами.
- Пониженный расход электроэнергии; возможность проведения процесса при более высоких значениях плотности тока; в системе создаются условия, благоприятствующие протеканию процессов, которые не осуществимы на постоянном токе [32].

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика объектов исследования

При проведении исследований в качестве объектов были использованы:

- Кадмий марки Кд0 ГОСТ 1467 – 93 [33] (материал электродов);
- Натрий хлористый ГОСТ 4233-77 [34] (растворы электролита);
- Хлорид аммония ГОСТ 3773-72 [35] (растворы электролита);
- Ацетат натрия ГОСТ 199-78 [36] (растворы электролита).

В таблице 1 приведен состав кадмия, в таблице 2 – состав хлорида натрия, в таблице 3 – состав хлорида аммония, в таблице 4 – состав ацетата натрия согласно стандартам.

Таблица 1 – Химический состав кадмия марки Кд0 по ГОСТ1467 – 93

Основной элемент	Содержание, %
Кадмий	99,96
Примеси	Содержание, %, не более
Цинк	0,004
Свинец	0,02
Медь	0,01
Железо	0,002
Таллий	0,003

Таблица 2 – Химический состав хлорида натрия по ГОСТ 4233 – 77

Наименование показателя	Норма, % не менее
Массовая доля хлористого натрия (NaCl) в прокаленном препарате	99,8
Наименование показателя	Норма, %, не более
Массовая доля нерастворимых в воде веществ	0,010

Продолжение таблицы 2

Массовая доля свободных кислот (HCl)	0,002
Массовая доля потерь при прокаливании	0,8
Массовая доля свободных щелочей (KOH)	0,003
Массовая доля общего азота (N)	0,0010
Массовая доля сульфатов (SO ₄)	0,005
Массовая доля фосфатов (PO ₄)	0,0020
Массовая доля хлоратов и нитратов (ClO ₃)	0,0012
Массовая доля бария (Ba)	0,005
Массовая доля железа (Fe)	0,0003
Массовая доля магния (Mg)	0,0020
Массовая доля мышьяка (As)	0,00010
Массовая доля тяжелых металлов (Pb)	0,0005
Массовая доля натрия (Na)	0,4
Массовая доля кальция (Ca)	0,005

Таблица 3 – Химический состав хлорида аммония ГОСТ 3773 – 72

Наименование показателя	Норма, %
Массовая доля хлористого аммония (NH ₄ Cl), %, не менее	99,0
Массовая доля нерастворимых в воде веществ	0,010
Массовая доля остатка после прокаливании (в виде сульфатов), %, не более	0,02
Массовая доля нитратов, хлоратов и других окислителей (NO ₅), %, не более	Не нормируется
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,002

Продолжение таблицы 3

Массовая доля фосфатов (PO ₄), %, не более	0,0020
Массовая доля железа (Fc), %, не более	0,0010
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,001
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,001
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00001
Массовая доля тяжелых металлов (РЬ), %, не более	0,0002

Таблица 4 – Химический состав ацетата натрия ГОСТ 199 – 78

Наименование показателя	Норма, %
Массовая доля 3-водного уксуснокислого натрия %, не менее	99,0
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,005
Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту (СН СООН),%, не более	0,02
Массовая доля щелочей в пересчете на гидроокись натрия (NaOH), %, не более	0,02
Массовая доля сульфатов (SO),%, не более	0,002
Массовая доля фосфатов (PO),%, не более	0,0010
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0010
Массовая доля алюминия (Al),%, не более	0,0010
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0005
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,0025
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,00050
Массовая доля тяжелых металлов (РЬ), %, не более	0,0010

2.2 Методика проведения экспериментов

На рисунке 1 приведена принципиальная схема установки по электрохимическому окислению кадмия под действием переменного тока.

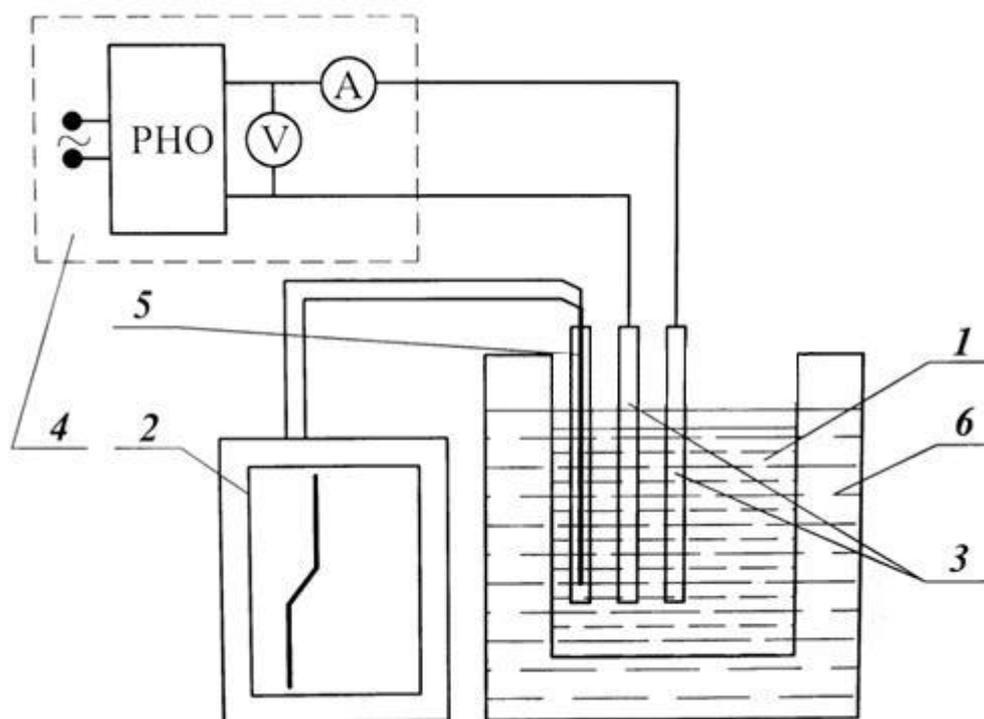


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

1 – электрохимическая ячейка; 2 – прибор КС-2; 3 – электроды; 4 – измерительно – управляющая цепь; 5 – термопара; 6 – термостат.

В ячейку 1 заливают определенный объем раствора, являющимся электролитом. Два кадмиевых электрода 3 тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой. Для удобства определения уровня погружения электродов в электролит необходимо сделать на них отметки. Каждый из электродов взвешивают и помещают в ячейку параллельно друг другу на расстоянии 1 см.

Ячейку подключают к измерительно – управляющей цепи, состоящей из регулятора напряжения и показывающих приборов (амперметра и

вольтметра). Температура в ячейке измеряется с помощью термопары и регистрируется по показаниям вторичного прибора.

Включают установку в сеть, с помощью реостата регулятора напряжения, устанавливают заданное значение тока и поддерживают его неизменным в течение всего эксперимента. Одновременно начинают отсчет времени. Все показания приборов (ток, напряжение, температура) регистрируют через каждую минуту в течение десятиминутного интервала, а затем через каждые пять минут.

В процессе электролиза визуально наблюдается выделение пузырьков водорода с поверхности электродов и образование нерастворимых оксидов кадмия, что проявляется в помутнении раствора и выпадении осадка в виде белых хлопьев.

После эксперимента плавно выводят регулятором напряжения стрелки показывающих приборов на ноль, отключают установку от сети. Электроды промывают проточной водой, снимая остатки оксида щеткой или фторопластовой палочкой, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают.

Скорость процесса окисления кадмия рассчитывали для каждого электрода отдельно по следующей формуле:

$$q = \frac{\Delta M}{S \times t}, \quad (1)$$

где q — скорость разрушения электродов, г/см²·ч;

ΔM — суммарная потеря массы электродов, г;

S — рабочая поверхность электродов, см²;

t — время электролиза, ч.

Скорость разрушения кадмия определялась по убыли массы электродов весовым методом.

По окончании эксперимента опытные данные обрабатываются и обобщаются [37].

2.3 Результаты исследований влияния природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока

В результате проделанной работы было установлено, что наибольшее влияние на скорость процесса образования оксидов металлов оказывают следующие факторы: состав и концентрация электролита, температура электролиза и плотность переменного тока. Одним из основных факторов, влияющих на процесс электрохимического окисления металла на переменном токе, является концентрация электролита. Вместе с тем наибольшее влияние на скорость процесса оказывает плотность переменного тока. Были проведены опыты электрохимического окисления кадмия в растворах хлорида натрия, хлорида аммония, ацетата натрия при различных концентрациях: 3%, 5%, 10%, 15%, 20% и 25% (масс.). Верхний концентрационный предел обусловлен пределом растворимости солей в воде. И плотностях тока: 1 А/см², 2 А/см² и 3 А/см². Температура проведения процесса поддерживалась постоянная и равна 100 °С. При проведении исследований в качестве объектов были использованы кадмий марки Кд0, натрий хлористый чистый, хлорид аммония чистый, ацетата натрия чистый.

Следует отметить, что при плотности тока 1 А/см² электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока протекает с низкой скоростью, вследствие чего проведение процесса при плотности тока менее 1 А/см² является нецелесообразным. При плотности тока равной 3 А/см² наблюдается быстрый разогрев электролита, особенно при низких концентрациях раствора. Это требует в ряде случаев интенсивного охлаждения системы во избежание повышения ее температуры до температуры кипения раствора.

2.3.1 Исследование влияния концентрации хлорида натрия на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока

Результаты электрохимического окисления кадмия в растворе хлорида натрия представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты эксперимента в NaCl

C_{NaCl} , % (масс.)	Δm , г	q , г/см ² ч	S , см ²	i , А/см ²
3	0,3453	0,043	8	1
	0,3743	0,093	4	2
	0,3981	0,199	2	3
5	0,262	0,032	8	1
	0,3556	0,091	4	2
	0,1772	0,139	2	3
10	0,1985	0,025	8	1
	0,2135	0,053	4	2
	0,2207	0,110	2	3
15	0,2252	0,029	8	1
	0,2111	0,053	4	2
	0,2115	0,106	2	3
20	0,1191	0,015	8	1
	0,225	0,056	4	2
	0,1933	0,096	2	3
25	0,1434	0,018	8	1
	0,2124	0,053	4	2
	0,1726	0,086	2	3

По результатам эксперимента были построены зависимости скорости окисления кадмия от концентрации электролита, которые изображены на рисунке 2.

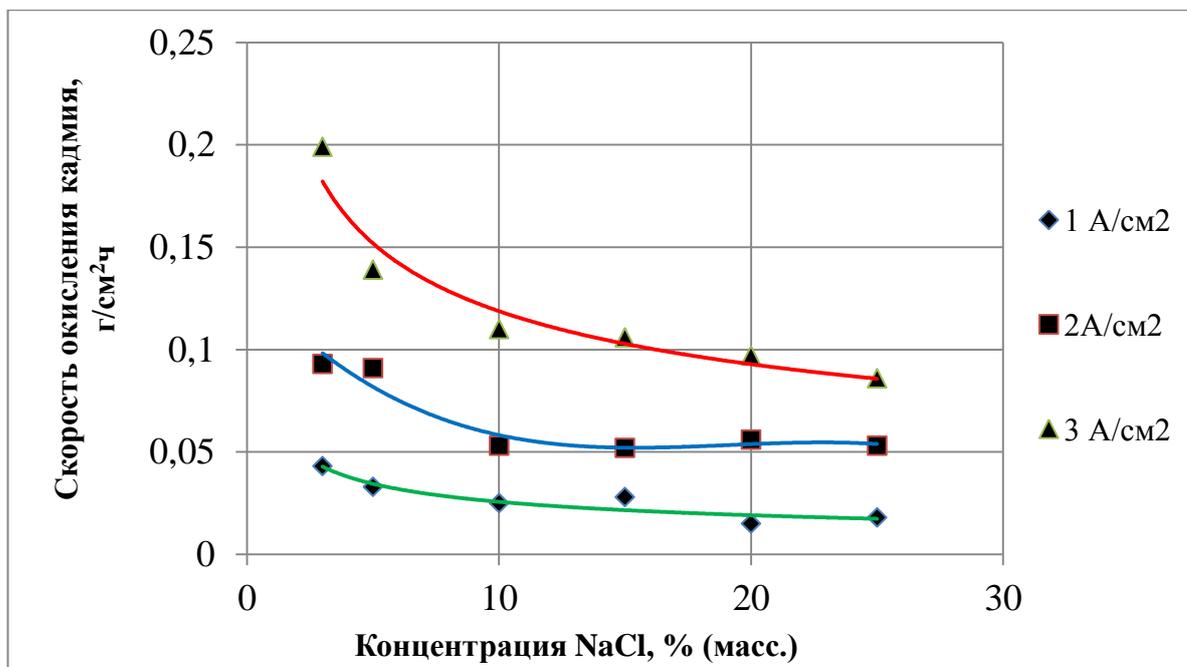


Рисунок 2 – Зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов хлорида натрия

Из рисунка 2 следует, что скорость разрушения кадмия возрастает с уменьшением концентрации раствора хлорида натрия. Максимальная скорость разрушения кадмия наблюдается при концентрации хлорида натрия 3% (масс.). При высоких концентрациях раствора хлорида натрия скорость окисления кадмия мала. При разных плотностях тока наибольшее значение скорости окисления достигается при минимальной концентрации – 3% (масс.). Увеличение плотности тока также приводит к росту скорости окисления.

Так максимальное значение скорости окисления кадмия достигается при концентрации хлорида натрия равной 3 % (масс.) и плотности тока 3 А/см² и равно 0,2 г/см²·ч. Минимальное значение скорости окисления наблюдается при наибольшей концентрации электролита – 25 % (масс.) и наименьшей плотности тока – 1 А/см² и равно 0,02 г/см²·ч.

2.3.2 Исследование влияния концентрации хлорида аммония на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока

Опираясь на работы предшественников [38] и проанализировав полученные данные в растворе хлорида натрия можно сделать вывод о том, что скорости окисления незначительно отличаются при концентрации растворов 3 и 5% (масс.) в связи с этим дальнейшие эксперименты с концентрацией 5 % (масс.) не проводились. При плотности тока равной 3 А/см² наблюдается быстрый разогрев электролита, особенно при низких концентрациях раствора, поэтому при данных параметрах эксперименты не проводились.

Таблица 6 – Результаты эксперимента в NH₄Cl

$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}, \%$ (масс.)	$\Delta m, \text{ г}$	$q, \text{ г/см}^2 \text{ ч}$	$S, \text{ см}^2$	$i, \text{ А/см}^2$
3	0,6710	0,0839	8	1
	0,3080	0,0770	4	2
10	0,3680	0,0460	8	1
	0,240	0,0600	4	2
15	0,3209	0,0401	8	1
	0,2080	0,0520	4	2
20	0,2880	0,0360	8	1
	0,1920	0,0480	4	2
25	0,2560	0,0320	8	1
	0,1880	0,0470	4	2

По полученным данным были построены зависимости скорости окисления кадмия от концентрации электролита, которые изображены на рисунке 3.

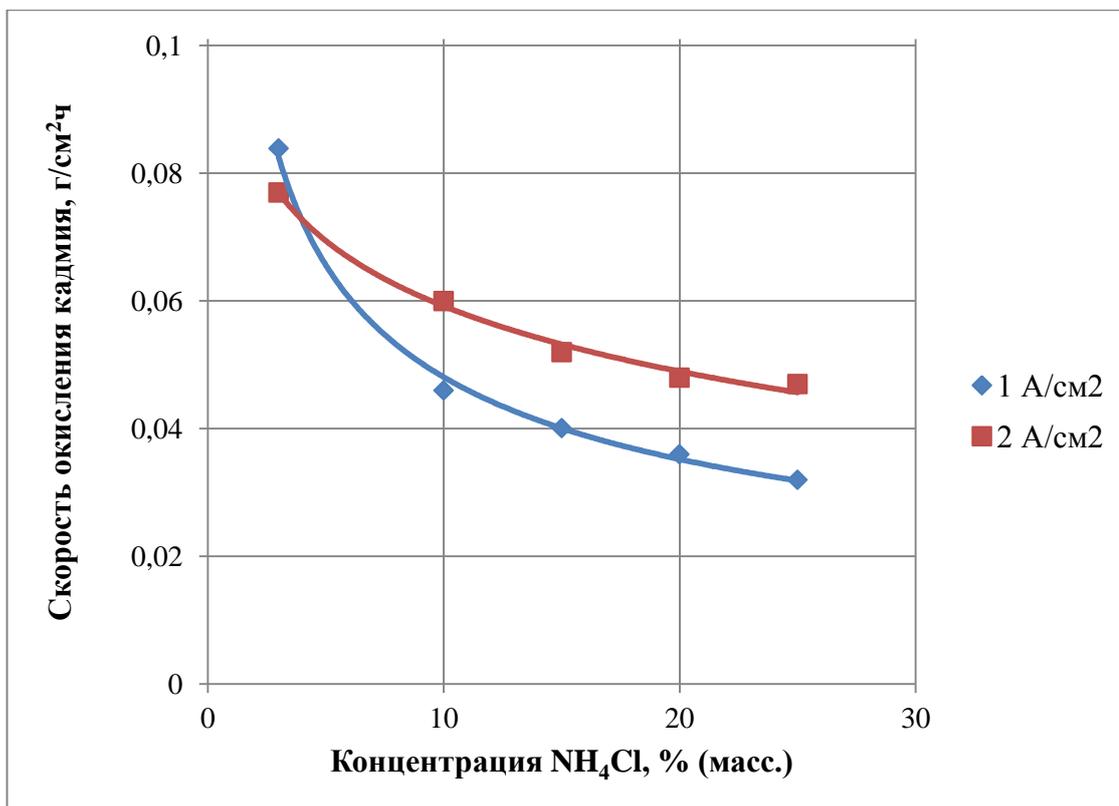


Рисунок 3 – Зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов хлорида аммония

По данным зависимостям, можем увидеть, что с уменьшением концентрации раствора хлорида аммония, скорость разрушения кадмия возрастает. Максимальная скорость разрушения кадмия наблюдается при концентрации хлорида аммония 3% (масс.). При высоких концентрациях раствора хлорида аммония скорость окисления кадмия мала. При разных плотностях тока наибольшее значение скорости окисления достигается при минимальной концентрации – 3% (масс.). Увеличение плотности тока также приводит к увеличению скорости окисления. Так максимальное значение скорости окисления кадмия достигается при концентрации хлорида аммония равной 3 % (масс.) и плотности тока 1 А/см^2 и равно $0,0839\text{ г/см}^2\text{ч}$. Минимальное значение скорости окисления наблюдается при наибольшей концентрации электролита – 25 % (масс.) и наименьшей плотности тока – 1 А/см^2 и равно $0,032\text{ г/см}^2\text{ч}$.

2.3.3 Исследование влияния концентрации ацетата натрия на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока

В данной серии опытов так же как в разделе 2.3.2 эксперименты не проводились при плотности тока 3 A/cm^2 и при концентрации электролита 5% (масс.)

Таблица 7 – Результаты эксперимента в CH_3COONa

$C_{\text{CH}_3\text{COONa}}, \% \text{ (масс.)}$	$\Delta m, \text{ г}$	$q, \text{ г/см}^2 \text{ ч}$	$S, \text{ см}^2$	$i, \text{ A/см}^2$
3	0,3474	0,0470	8	1
	0,1274	0,0637	4	2
10	0,0561	0,0187	8	1
	0,0996	0,0498	4	2
15	0,1086	0,0119	8	1
	0,0945	0,0473	4	2
20	0,0210	0,0105	8	1
	0,0847	0,0424	4	2
25	0,0920	0,0092	8	1
	0,0694	0,0347	4	2

Из рисунка 4 следует, что с уменьшением концентрации раствора ацетата натрия, скорость разрушения кадмия возрастает. Максимальная скорость разрушения кадмия наблюдается при концентрации ацетата натрия 3% (масс.). При высоких концентрациях раствора ацетата натрия скорость окисления кадмия мала. При разных плотностях тока наибольшее значение скорости окисления достигается при минимальной концентрации – 3% (масс.).

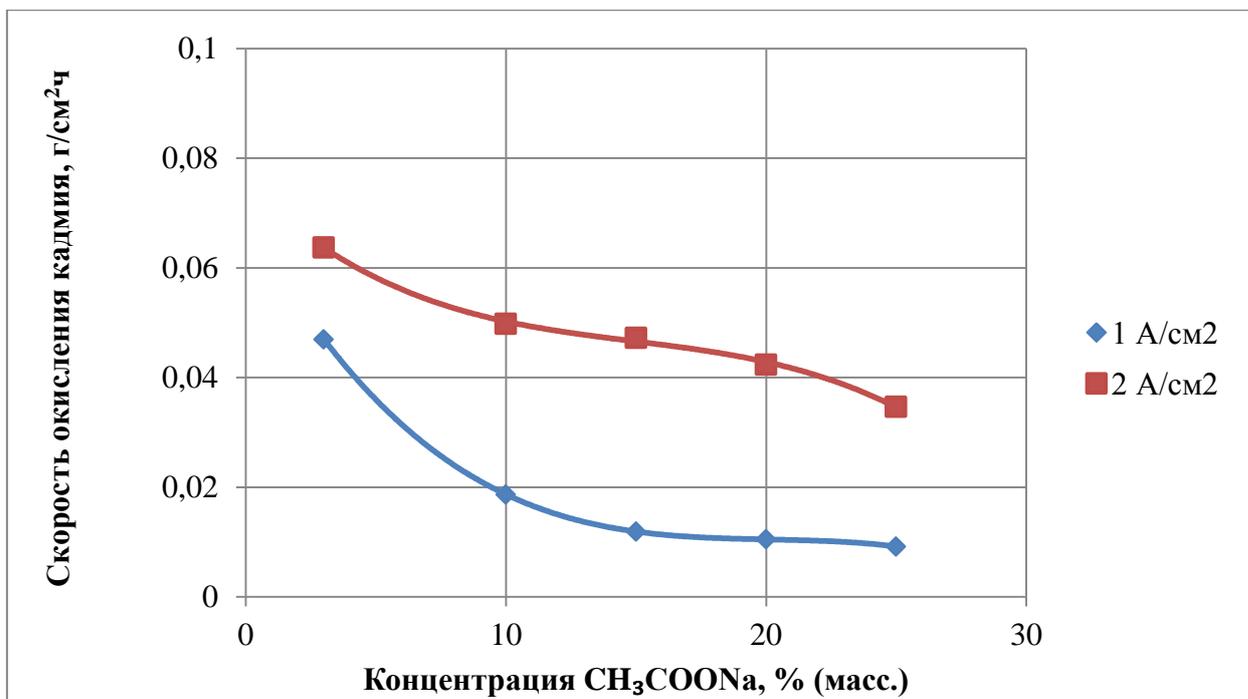


Рисунок 4 – Зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов ацетата натрия

Увеличение концентрации растворов электролитов также приводит к уменьшению скорости окисления. Так максимальное значение скорости окисления кадмия достигается при концентрации хлорида аммония равной 3 % (масс.) и плотности тока 2 А/см² и равно 0,0637 г/см²ч. Минимальное значение скорости окисления наблюдается при наибольшей концентрации электролита – 25 % (масс.) и наименьшей плотности тока – 1 А/см² и равно 0,0092 г/см²ч.

3.2.4 Исследования влияния природы электролитов на электрохимическое окисление кадмия

В данной части работы приведено сравнение влияния концентрации и природы электролита на электрохимическое окисление кадмия при плотности тока 1 и 2 А/см². Графическая зависимость при плотности тока 1 А/см² представлена на рисунке 5, а при плотности тока 2 А/см² на рисунке 6.

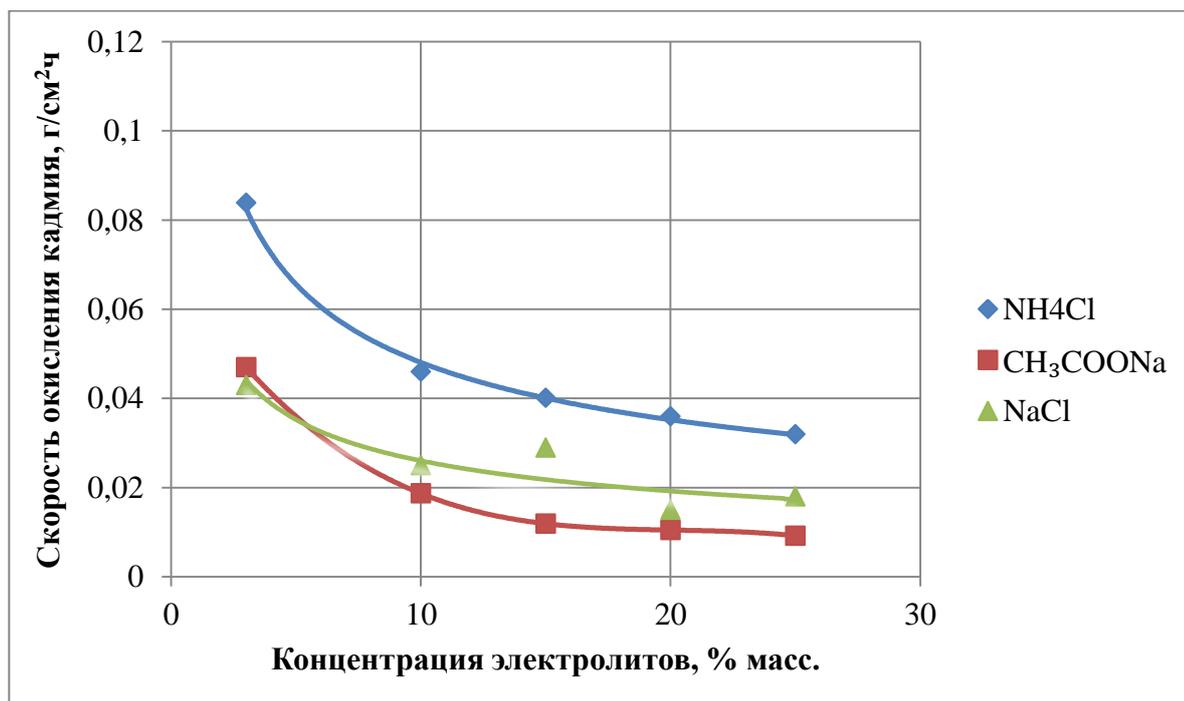


Рисунок 5 – Зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов электролитов при плотности тока 1 А/см²

На рисунке 5 можно увидеть, что при плотности 1 А/см² максимальная скорость разрушения кадмия наблюдается в растворе хлорида аммония при концентрации 3% (масс.) и составляет 0,0839 г/см² это больше, чем в растворе ацетата натрия в 1,78 и больше, чем в растворе хлорида натрия в 1,95 раза. При высоких концентрациях растворов скорость окисления кадмия мала. Минимальное значение скорости окисления кадмия наблюдается в растворе ацетата натрия при концентрации 25% (масс.) и

равно $0,0092 \text{ г/см}^2$, это меньше чем в растворе хлорида натрия в 1,96 раз и меньше, чем в растворе хлорида аммония в 3,47 раз.

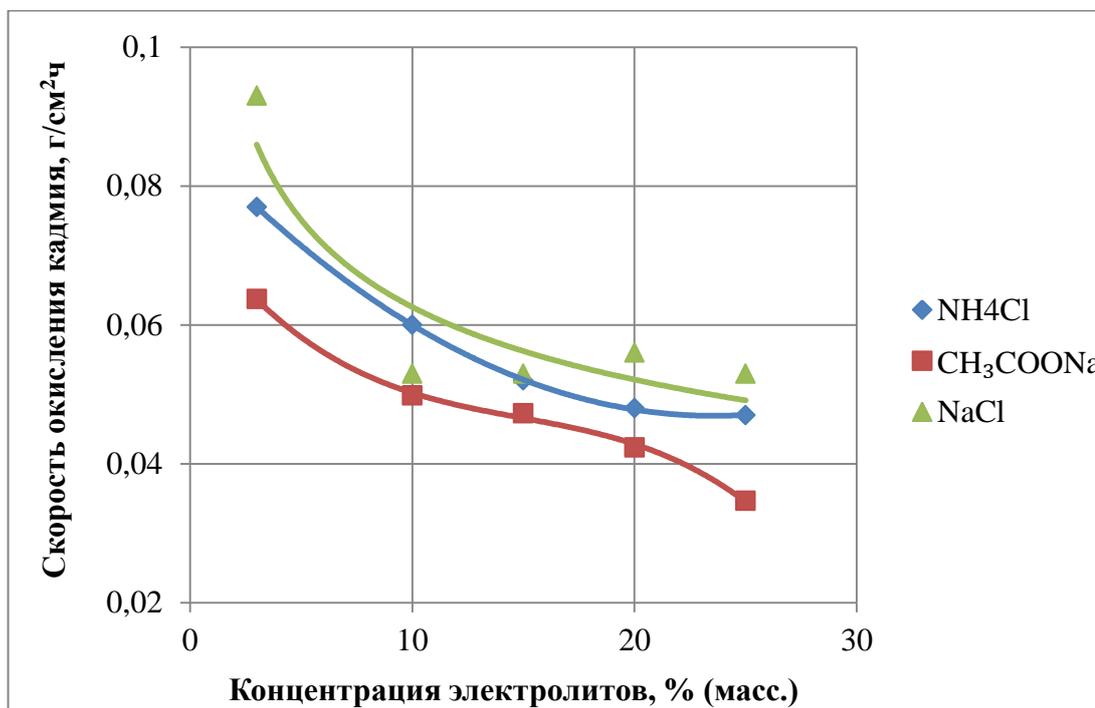


Рисунок 6 – Зависимости скорости разрушения кадмия от концентрации растворов электролитов при плотности тока 2 А/см^2

Из рисунка 6 следует, что наибольшее значение скорости окисления кадмия наблюдается при концентрации 3% (масс.) в растворе хлорида натрия и составляет $0,093 \text{ г/см}^2$, это больше, чем в растворе ацетата натрия в 1,46 раз и больше чем в растворе хлорида аммония в 1,2 раза. При высоких концентрациях растворов скорость окисления кадмия мала. Минимальное значение скорости окисления кадмия наблюдается в растворе ацетата натрия при концентрации 25% (масс.) и равно $0,0347 \text{ г/см}^2$, это меньше, чем в растворе хлорида натрия в 1,5 раза и меньше чем в растворе хлорида аммония в 1,3 раза.

Таким образом, в электролите хлорида натрия наблюдается максимальная степень окисления кадмиевых электродов при концентрации 3 % (масс.) и плотности тока 2 А/см^2 .

Подобные зависимости скорости окисления электродов от плотности тока и концентрации электролита наблюдаются при электрохимическом окислении кадмия и меди в растворах хлорида аммония и хлорида натрия [38, 39], меди в растворах хлорида калия [40], а также для олова в растворах хлоридов калия, натрия, аммония и ацетата натрия [41].

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В последние годы большой интерес для производств оксида кадмия представляют разработки, имеющие высокую коммерческую ценность, так как использование оксида кадмия находит более широкое применение, чем сам металл.

Согласно [42, 43], оксид кадмия находит широкое применение в следующих сферах: в производстве различных аккумуляторов, отличающихся продолжительным сроком эксплуатации, возможностью подзарядки и высокими электрическими характеристиками; в нанесении антикоррозионных покрытий деталей самолетов, кораблей и другой техники; в производстве неорганических красящих веществ; в производстве катализаторов.

По последним данным стоимость оксида кадмия составляет 420000 рублей на 1 тонну продукта, а стоимость кадмия марки Кд0, применяемой в исследованиях, составляет от 160000 до 200000 рублей [44]. Таким образом, целью данного раздела является определение экономической эффективности данной разработки и способов уменьшения ресурсо – и энергозатрат на производство оксида кадмия.

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. Целевым рынком для данной разработки являются отрасли производящие кадмий и оксид кадмия. Критерием для сегментирования является отрасль производства. Ниже приведена карта сегментирования производителей оксидов кадмия и кадмия, где также приведены основные компании.

Таблица 8 – Карта сегментирования производства кадмия и оксида кадмия

		Продукт	
		Кадмий	Оксид кадмия
Производитель	ООО «Научно-производственная Камская химическая компания» [45]		
	ООО «МСД»[46]		
	ООО «Таблица Менделеева» [47]		

В приведенной карте сегментирования показано, какие ниши на рынке производства оксидов уже заняты. Также есть производители, которые производят только один из двух рассматриваемых продуктов. Так, целевым рынком для данного исследования могут быть как компании, которые производят оксид кадмия, так и те, которым было бы выгодно производить не только кадмий, но и его оксид.

3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Анализ приведен в таблице 9.

Таблица 9 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Энергоэкономичность	0,3	5	4	4	1,5	1,2	1,2
2. Простота технологических операций	0,2	4	5	5	0,8	1	1
3.Безопасность	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
Экономические критерии оценки эффективности							
4. Цена	0,2	5	4	3	1	0,8	0,6

Продолжение таблицы 9

5. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
6. Конкурентоспособность продукта	0,1	4	5	5	0,4	0,5	0,5
Итого	1				4,6	4,3	4,1

Б_ф- наша разработка;

Б_{к1}- ОАО «Уральский завод химических реактивов»;

Б_{к2}- Общество с ограниченной ответственностью «РУСХИМ НН».

К конкурентным преимуществам разрабатываемой методики, можно отнести: энергоэкономичность, что влияет на итоговую цену продукта и предполагаемый срок эксплуатации. Эти критерии являются основополагающими и влияющими на качество проведения анализа.

3.1.3 SWOT-анализ

Результаты всех этапов SWOT-анализа представлены в таблице, где приведены сильные и слабые стороны научно-исследовательского проекта, а также возможности и угрозы.

Таблица 10 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Высокая чистота получаемых продуктов.</p> <p>С2. Легкая контролируруемость процесса.</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Исследования по данной теме проводятся только в НИ ТПУ.</p> <p>С5. Простота аппаратурного оформления процесса.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Дорогостоящее оборудование.</p> <p>Сл2. Длительность эксперимента.</p> <p>Сл3. Трудоемкость процесса получения продуктов.</p> <p>Сл4. Дефицитное сырье.</p> <p>Сл5. Высокий класс опасности веществ.</p>
--	---	--

Продолжение таблицы 10

<p>Возможности:</p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ.</p> <p>В2. Возрастающий спрос на порошки оксидов, используемых в нанoeлектронике.</p> <p>В3. Возрастающий спрос на производство катализаторов.</p> <p>В4. Развитие отрасли производства наноматериалов.</p> <p>В5. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>	<p>Использование инновационной инфраструктуры ТПУ позволяет получать продукты высокой чистоты, при этом процесс легко контролируется, прост в оформлении. Исследования по данной теме проводятся только в НИ ТПУ.</p> <p>Возрастающий спрос на производство катализаторов способствует увеличению отрасли производства наноматериалов и вследствие повышение интереса к данной теме.</p>	<p>Для проведения экспериментов по данной теме требуется дорогостоящее оборудование. Процесс длительный и трудоемкий с использованием дефицитного сырья (кадмий)</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Низкий уровень инвестиций в развитие отрасли наноматериалов в России.</p> <p>У2. Рост цен на исходное сырье (кадмий)</p> <p>У3. Рост цен на электроэнергию.</p> <p>У4. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции.</p> <p>У5. Быстрое развитие технологии синтеза оксидов кадмия за пределами России.</p>	<p>Низкий уровень инвестиций в развитие отрасли наноматериалов в России, рост цен на исходное сырье (кадмий) и электроэнергию, введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции усложняет процесс исследования для НИ ТПУ.</p>	<p>Из-за дорогостоящего оборудования и дефицитного сырья инвестиции в данной области находятся на низком уровне. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции и быстрое развитие технологии синтеза оксидов кадмия за пределами России делает процесс более длительным и трудоемким.</p>

Ниже приведены интерактивные матрицы различных полей проекта (таблицы 11 – 14), анализ которых приведен в таблице 10.

Таблица 11 – Интерактивная матрица проекта полей «Сильные стороны и возможности»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	+	+	+
	B2	+	0	+	+	+
	B3	+	+	+	0	0
	B4	+	0	+	0	+
	B5	+	-	0	+	0

Таблица 12 – Интерактивная матрица полей «Слабые стороны и возможности»

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	+	+	+	-	-
	B2	0	0	+	+	0
	B3	+	0	+	-	0
	B4	0	+	+	-	0
	B5	+	0	0	+	0

Таблица 13 – Интерактивная матрица проекта полей «Сильные стороны и угрозы»

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	-	0	0	+	-
	У2	0	-	-	+	0
	У3	0	0	0	+	0
	У4	+	+	+	0	0
	У5	0	0	+	+	0

Таблица 14 – Интерактивная матрица полей «Слабые стороны и угрозы»

Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	+	-	-	+	-
	У2	-	-	-	+	0
	У3	0	+	-	0	-
	У4	-	-	+	+	+
	У5	+	-	-	+	0

3.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На данной стадии жизненного цикла научной разработки была оценена ее степень готовности к коммерциализации и выяснен уровень собственных знаний для ее проведения. Для этого была заполнена специальная форма, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 15.

Таблица 15 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического Задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	3
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	3
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	45	48

Суммарное значение баллов данной таблицы позволяет говорить о готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации выше среднего.

3.1.5 Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования

Существуют различные методы коммерциализации научных разработок. На данной стадии представленной научной разработки успешному продвижению способствует торговля патентными лицензиями, с помощью которой будет достигнута передача третьим лицам интеллектуальной собственности на лицензионной основе.

3.2.1 Инициация проекта

Устав проекта сформирован в таблице 16 – заинтересованные стороны проекта, в таблице 17 – цели и результаты проекта.

Таблица 16 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Производители катализаторов для реакций гидрогенизации и дегидрогенизации, аккумуляторов, пигментов	Продукт с более высокими качественными характеристиками (размер частиц, структура, удельная поверхность)
Разработчики	Научные открытия в области получения порошков оксидов кадмия, экономическая выгода

Таблица 17 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Получение порошков оксидов кадмия
Ожидаемые результаты проекта	Исследовать влияние природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока
Критерии приемки результата проекта:	Определение наилучших условий проведения процесса электрохимического окисления
Требования к результату проекта:	Требование:
	Максимальная скорость окисления кадмия; Удельная поверхность материала; Структура и размер частиц оксидов кадмия.

3.2.2 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представлена в таблице 18.

Таблица 18 – Рабочая группа проекта

№, п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Доцент каф. ОХХТ, ИФВТ Горлушко Д.А.	Руководитель	Распределение обязанностей, формирует цели проекта, контроль над ходом выполнения проекта	82
2	Ассистент каф. ОХХТ, Долинина А.С.	Консультант	Контроль над ходом выполнения проекта, консультации по поводу проведения эксперимента, получения и анализа результатов НИР, консультации составления тезисов и статей	120
3	Магистр группы 2ДМ4В, каф. ОХХТ Бикбаева А.В.	Исполнитель	Выполнение проекта (проведение эксперимента, получение и анализ результатов НИР, составление тезисов и статей)	470
ИТОГО:				672

3.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения и допущения проекта представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта, руб.	238911,89
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	01.06.2015 г. – 31.05.2016 г.
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.06.2015 г.
3.2.2. Дата завершения проекта	15.06.2016 г.

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. На рис. 7 представлен шаблон иерархической структуры работ по проекту.



Рисунок 7 – Иерархическая структура работ проекта

3.3.2 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Контрольные события проекта

№, п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Литературный обзор по теме проекта	Сентябрь - октябрь, 2014 г.	Литературный обзор в ВКР
2	Постановка цели и задач	Октябрь, 2014 г.	Раздел цели и задачи в ВКР
3	Разработка плана экспериментальных работ	Ноябрь, 2014 г.	План работ
4	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида натрия	Декабрь 2014 – Апрель 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
5	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Май - Октябрь, 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
6	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Ноябрь 2015 – Январь 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
7	Исследование полученных кинетических зависимостей, анализ продукта.	Январь - Февраль, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Март, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
9	Оформление ВКР	Апрель - июнь, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР

3.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы (таблица 21).

Таблица 21 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Литературный обзор по теме проекта	61	01.09.14	31.10.14	Инженер (дипломник)
2	Постановка цели и задач	10	10.10.14	20.10.14	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
3	Разработка плана экспериментальных работ	7	03.11.14	10.11.14	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
4	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида натрия	50	01.12.14	30.04.15	Ассистент, инженер (дипломник)
5	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	55	01.05.15	31.10.15	Ассистент, инженер (дипломник)
6	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах ацетата натрия	48	01.11.15	31.01.16	Ассистент, инженер (дипломник)
7	Исследование полученных кинетических зависимостей, анализ продукта.	30	20.01.16	29.02.16	Ассистент, инженер (дипломник)
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	20	01.03.16	31.03.16	Ассистент, инженер (дипломник)
9	Оформление ВКР	40	01.04.16	02.06.16	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График приведен в таблице 22, 23.

Таблица 22 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме с сентября 2014 по июнь 2015

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Тк, кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																																				
				сентябрь			октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь									
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3							
1	Литературный обзор по теме проекта	Инженер (дипломник)	61	▨																																				
2	Постановка цели и задач	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	10				▨																																	
3	Разработка плана экспериментальных работ	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	7						▨																															
4	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида натрия	ассистент, инженер (дипломник)	50										▨			▨																								
5	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Ассистент, инженер (дипломник)	55																										▨			▨								

Таблица 23 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме с сентября 2015 по июнь 2016

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Тк, кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																																																					
				сентябрь			октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь																										
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3																											
5	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Ассистент, инженер (дипломник)	55	▨																																																					
6	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах ацетата натрия	Ассистент, инженер (дипломник)	48										▨									▩																																			
7	Исследование полученных кинетических зависимостей, анализ продукта.	Ассистент, инженер (дипломник)	30																			▨									▩																										
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Ассистент, инженер (дипломник)	20																			▩									▨																										
9	Оформление ВКР	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	40																												▧									▨									▩								



- инженер (дипломник)



- ассистент инженер



- руководитель проект

3.3.4 Бюджет научного исследования

Бюджет затрат на выполнение НИР составлялся с учетом проведения НИР за один год (365 дней). Затраты на НИР рассчитывали по статьям калькуляции, которые включают две группы затрат прямые затраты и накладные затраты.

3.3.4.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса.

Все затраты на оборудование, реактивы, лабораторную посуду и средства защиты, а также затраты на электроэнергию приведены в таблицах 24 – 29.

Таблица 24– Материальные затраты на оборудование

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб	Срок эксплуатации, лет	Амортизация, руб
Весы аналитические [48]	1	44 600	44 600	10	4 460
Термостат [49]	1	26 760	26 760	-	-
Источник питания [50]	1	56 660	56 660	7	8 094,29
Вольтметр [51]	1	15 000	15 000	-	-
Термометр [52]	1	510	510	-	-
Итого:			54 824,29 рублей		

Таблица 25 – Материальные затраты на реактивы

Наименование	Масса, кг	Стоимость с НДС, руб/кг	Сумма, руб
Кадмий Кд0 [53]	0,1	200	20
Соль для электролита [54]	1	150	150
Итого:			170

Таблица 26 – Материальные затраты на лабораторную посуду

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Колба, 1000 мл [55]	6	160	960
Стакан мерный, 250 мл [56]	2	50	100
Ареометр [57]	3	500	1 500
Итого:			2 560

Таблица 27 – Материальные затраты на средства защиты

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Маска [58]	2	3 400	6 800
Халат [59]	2	1 000	2 000
Перчатки [60]	1	557	557
Итого:			9 357

Таблица 28 – Материальные затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Время работы, ч	Потребление электроэнергии прибором, кВт·ч	Стоимость электроэнергии, руб/кВт·ч	Сумма, руб
Весы аналитические	10	0,004	2,7	0,11
Термостат	84	0,6		136,08
Источник питания	42	0,16		18,14
Вольтметр	42	0,02		2,27
Итого:				156,6

Таблица 29 – Общие материальные затраты на научно-технические исследования

Вид затрат	Сумма, руб
Материальные затраты на реактивы	170
Материальные затраты на лабораторную посуду	2 560
Материальные затраты на средства защиты	9 357
Материальные затраты на электроэнергию	156,6
Материальные затраты на оборудование	54 824,29
Итого:	67 067,89

3.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (2)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (3)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 3-х человек – научного руководителя, консультанта и исполнителя. На выполнение НИР понадобилось 258 рабочих дней. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 30.

Таблица 30 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Ассистент	Инженер (дипломник)
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней	83	83	83
- выходные дни	66	66	66
- праздничные дни	17	17	17
Потери рабочего времени	24	24	24
- отпуск	24	24	24
- невыходы по болезни	-	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	258	258	258

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (5)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

При расчете заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$Z_m = Z_b * K_p \quad (6)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

K_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводился без учета премиального коэффициента $K_{пр}$ (определяется Положением об оплате труда) и коэффициент доплат и надбавок K_d .

Согласно информации сайта Томского политехнического университета должностной оклад (ППС) профессора доктора наук в 2014 году без учета РК составил 33162,87 руб., консультанта – 14584,32 руб., исполнителя – 7914,43 руб. Расчет основной заработной платы приведен в табл. 31.

Таблица 31 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	33162,87	-	-	1,3	43111,7	1871,5	2,5	4678,8
Ассистент (инженер)	14584,32	-	-	1,3	18959,6	823	12,5	10281,5
Инженер дипломник	7914,43	-	-	1,3	10288,8	446,6	132	58951,2

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10 – 15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (7)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 32 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 32 – Заработная плата исполнителей НИИ

Заработная плата	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Основная зарплата	4678,8	10281,5	58951,2
Дополнительная зарплата	561	1234	7074
Итого по статье С _{зп}	5240	11516	66025

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} * (Z_{\text{осн}}), \quad (8)$$

где $K_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.)

Отчисления на социальные нужды составляет 30,5 % от суммы заработной платы всех сотрудников. Отчисления на социальные нужды составляют отчисления в пенсионный фонд 22 %, отчисление на социальное страхование 2,9%, отчисления на медицинское страхование 5,1 %, страхование от несчастного случая 0,5 %.

Затраты на отчисления на социальные нужды рассчитывали по формуле:

$$Z_{\text{о.с.н.}} = 0,305 * Z_{\text{осн.}} \quad (9)$$

где $Z_{\text{о.с.н.}}$ – затраты на отчисления на социальные нужды, руб.

Накладные расходы

В эту статью включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = K_{\text{накл}} * (Z_{\text{осн}}). \quad (10)$$

где $K_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов составил 0,9.

Затраты на проведение НИР

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИР. В проекте не предусмотрены затраты, связанные с выплатой дополнительной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта, научными и

производственными командировками, оплатой работ, выполняемых другими организациями и предприятиями. Смета затрат приведена в таблице 33.

Таблица 33 – Смета затрат на выполнение НИР

Статьи затрат	Затраты, руб.
Сырье и материалы	12243,6
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	54 824,29
Фонд заработной платы	82781
Отчисления на социальные нужды	22543
Накладные расходы	66520
Итого	238911,89

Проанализировав смету затрат на выполнение научно – исследовательской работы позволило сделать вывод, что существующий вариант решения, поставленной в магистерской диссертации химической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

3.3.5 Организационная структура проекта

Данный проект представлен в виде проектной организационной структуры. Проектная организационная структура проекта представлена на рисунке 8.

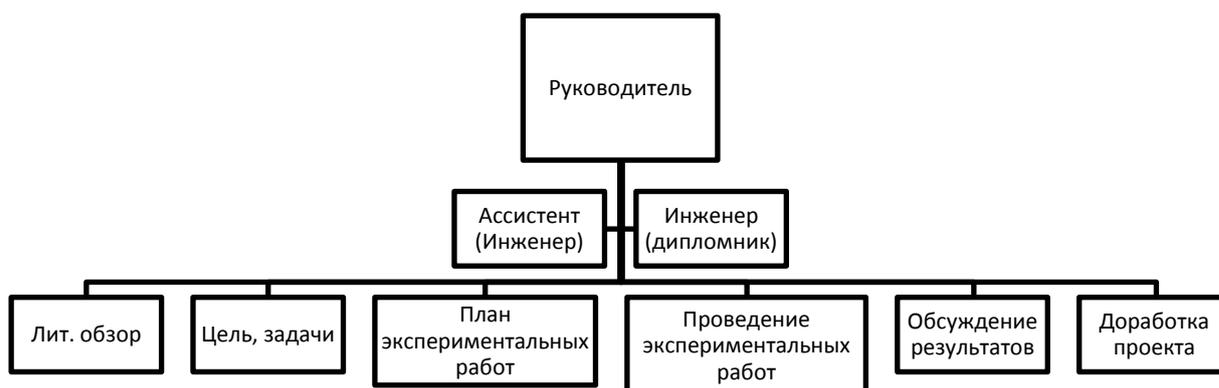


Рисунок 8 – Проектная организационная структура проекта

3.3.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (табл. 34).

Таблица 34 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Литературный обзор по теме проекта			О
Постановка цели и задач	У, С	О	И
Разработка плана экспериментальных работ	У, С	О	И
Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида натрия	О	И	И
Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	О	И	И
Проведение процесса электрохимического окисления в растворах ацетата натрия	О	И	И
Исследование полученных кинетических зависимостей, анализ продукта.	О	И	И
Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	У, С	О	И
Оформление ВКР			О

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

Ответственный (О)– лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).

Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

3.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта. План управления коммуникациями приведен в таблице 35.

Таблица 35 – План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно (среда)
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Участникам проекта	Еженедельно (понедельник)
3.	Документы и информация по проекту	Исполнитель проекта,	Руководителю проекта	Не позже сроков графиков и к. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже дня контрольного события по плану управления

3.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Возможные риски проекта приведены на рисунке 9.

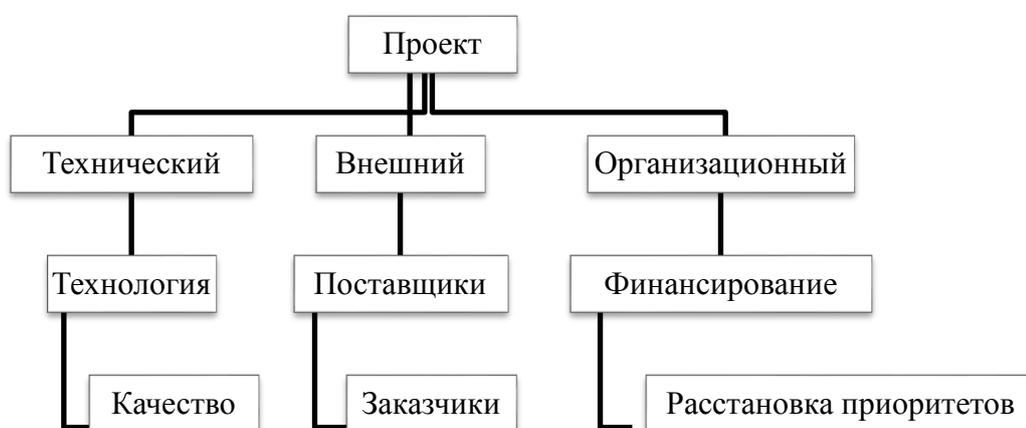


Рисунок 9 – Возможные риски проекта

3.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

3.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (таблица 36). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (11)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{\max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (12)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Сравнительная оценка характеристик приведена в таблице 36.

Таблица 36 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	НИ ТПУ	УЗХР	РУСХИМ
1. Выход продукта	0,25	5	4	3
2. Чистота получаемого продукта	0,20	4	2	3
3. Экологичность	0,10	4	2	3
4. Энергосбережение	0,20	4	3	3
5. Надежность	0,10	4	4	4
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,40	3,20	3,25

$$I_{p-ucn1} = 5*0,25 + 4*0,20 + 4*0,10 + 4*0,20 + 4*0,10 + 5*0,15 = 4,40; \quad (13)$$

$$I_{p-ucn2} = 4*0,25 + 2*0,20 + 2*0,10 + 3*0,20 + 4*0,10 + 4*0,15 = 3,20; \quad (14)$$

$$I_{p-ucn3} = 3*0,25 + 3*0,20 + 3*0,10 + 3*0,20 + 4*0,10 + 4*0,15 = 3,25. \quad (15)$$

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, то есть получение оксидов кадмия электрохимическим окислением на переменном токе более эффективно, так как меньше материалоемкость, больше выход продукта.

Введение

В данной работе исследуется электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока промышленной частоты. Эксплуатационные характеристики для многих материалов, особенно на основе оксидов металлов, определяются способом их получения. С помощью данной методики возможно получать конечные продукты, обладающие нанокристаллической мезопористой структурой и повышенной активностью вследствие неравновесности условий синтеза. Данные оксиды нашли применение в различных областях промышленности: для нанесения антикоррозионных покрытий, для получения пигментов и специальных припоев, полупроводниковых материалов, стабилизаторов пластмасс, в качестве катализаторов в некоторых реакциях.

Важную часть данной работы составляет экспериментальная часть, которая проводится в лабораторных условиях. При проведении экспериментов необходимо выполнять требования по безопасности и соблюдать меры предосторожности и защиты.

4 Профессиональная социальная безопасность

Таблица 37 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы при выполнении работ на рабочем месте

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
<p>1 Приготовление растворов электролитов</p> <p>2 Подогрев раствора электролита на электроплите</p> <p>3 Зачистка электродов</p> <p>4 Электролиз на переменном токе</p> <p>5 Промывка осадка (образца)</p> <p>6 Сушка и прокаливание осадка (образца)</p>	<p>1. Химические</p> <p>2. Микроклимат</p> <p>3. Освещенность</p>	<p>1. Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов;</p> <p>2. Электрический ток</p>	<p>Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны приведены в ГН 2.2.5.1313–03.</p> <p>ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.</p> <p>ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих.</p> <p>ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.</p> <p>СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.</p> <p>ГОСТ 12.1.006-84 Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.</p> <p>ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.</p> <p>Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"</p>

4.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

4.1.1 Химический

Одним из основных вредных факторов является химический. При проведении опытов использовались металлический кадмий (марка Кд0) и растворы различной концентрации хлорида натрия, хлорида аммония и ацетата натрия. В ходе эксперимента возможно образование оксидов кадмия, хлора, гипохлоритов, аммиака и других сложных веществ.

Металлический кадмий не обладает токсическими свойствами, наиболее вредными являются пары оксида кадмия. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути или мышьяку [61]. Оксид кадмия относится к веществам первого класса опасности, является канцерогеном [62]. Вдыхание паров и пыли оксида кадмия в концентрациях более 1 мг/м³ в течение 8 ч рабочей смены или более высоких концентраций за меньшее время приводит к токсической пневмонии, затем к отеку легких. Симптомы появляются через 1–8 ч скрытого периода, иногда этот период увеличивается до суток. Возможно также повторное и хроническое отравление, так как оксид кадмия имеет способность накапливаться в организме человека [63].

Хлор – очень ядовитый газ, раздражающий слизистую оболочку дыхательных путей [64]. Гипохлорит натрия может образовываться в растворе электролита в результате побочных реакций, также может оказывать вредное воздействие на организм человека из-за возможности выделения токсичного хлора [65]. Хлор относится к первому классу опасности и относится к веществам с остронаправленным механизмом действия, требующим автоматического контроля за их содержанием в воздухе [63]. Он опасен в очень малой концентрации: всего 0,0001% содержания этого газа в воздухе грозит раздражением слизистых оболочек. Первые же признаки интоксикации – сухой кашель, учащённое дыхание, повышенная температура тела, ухудшение зрения, боль в груди, повышение содержания лейкоцитов в крови. Хроническое

отравление организма хлором приводит к ухудшению аппетита, заболеваниям бронхов, токсическому отёку лёгких, депрессиям, судорогам [64].

Одним из электролитов является раствор хлорида натрия, который относится к третьему классу опасности, если присутствует в воздухе в виде аэрозоля, однако при использовании его в растворенном виде он не оказывает вредного воздействия на организм человека.

Хлористый аммоний или хлорид аммония – опасное химическое вещество. Настоятельно рекомендуется применять при соблюдении всех норм безопасности. В противном случае опасные пары вещества могут вызвать паралич дыхательных путей [65]

Ацетат натрия является мощнейшим аллергеном. Категорически противопоказан ацетат натрия людям, имеющим заболевания почек [66].

При проведении процесса электролиза в растворах хлоридов аммония возможно образование паров аммиака. Аммиак по действию на организм человека относится к группе веществ удушающего действия. При вдыхании паров вызывает токсический отёк лёгких, раздражает слизистые оболочки глаз и легких, а также кожные покровы. Возможны обильное слезотечение, боль в глазах, химический ожог конъюнктивы и роговицы, потеря зрения, приступы кашля, покраснение и зуд кожи [67].

В нормативном документе ГН 2.2.5.1313–03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России, 1998 [63] приведены предельно допустимые концентрации вредных веществ, которые отражены в таблице 38.

Таблица 38– Предельно допустимые концентрации

Название вещества	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³	Класс опасности
Кадмий и неорганические соединения	0,05/0,01	1
Хлорид натрия	5	3
Хлор	1	1

Продолжение таблицы 38

Хлорид аммония	10	3
Аммиак	20	4
Ацетат натрия	10	4

Для уменьшения негативного воздействия вредных веществ на организм человека необходимо применять ряд мер защиты. Так как большинство веществ, используемых в эксперименте, являются вредными, необходимо исключить контакт вредных веществ с работающим человеком. Это можно обеспечить путем герметизации оборудования. Электрохимическое окисление кадмия и меди следует проводить в закрытом вытяжном шкафу. Во время работы в вытяжном шкафу створки следует поднимать на высоту 20 – 30 см, чтобы в шкафу находились только руки [68]. Также необходимо применять средства индивидуальной защиты. Для защиты кожных покровов следует работать в перчатках, для защиты органов дыхания используют маску. Помещение лаборатории следует оснащать хорошей системой вентиляции и своевременно проветривать [69]. При работе в химической лаборатории необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала, и после окончания работ [68].

4.1.2 Микроклимат

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются [70]:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Таблица 39 – Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22-24	21-25	60-40	0,1
Теплый	Ia (до 139)	23-25	22-26	60-40	0,1

4.1.3 Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов

Процесс электролиза проводится в растворах электролитов при температуре близкой или равной 100 °С. Неосторожное обращение с нагретой посудой и электроплитой может привести к ожогам.

Работы, при которых возможно перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих реактивов выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и халат. Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость [68].

К коллективным средствам защиты от повышенных температур поверхностей оборудования, материалов и заготовок относятся устройства:

оградительные и термоизолирующие [71]. В качестве средств личной защиты следует использовать рукавицы.

4.1.4 Электрический ток

Так как опыты электрохимического окисления кадмия проводятся с обязательным использованием установки переменного тока, то необходимо обеспечить электробезопасность при работе с установкой. Установка для проведения экспериментов содержит части, покрытые влагой, так как опыты проводятся при температуре 100 °С и вода испаряется из раствора электролита, затем конденсируется на электродах и проводах. Также в результате активного испарения влаги токоведущие части оборудования быстро корродируют, что требует тщательной зачистки материалов во избежание появления искр. При работе установки используется переменный ток промышленной частоты, который является более опасным для человека, чем постоянный ток.

Действие электрического тока на организм человека может быть тепловым (ожоги), механическим (разрыв тканей, растрескивание костей), химическим (электролиз), и биологическим (нарушение функций нервной системы и управляемых ею процессов в живом организме). При электротравмах могут быть внутренние (электрический удар) или внешние (ожог, металлизация, электрический знак) поражения организма человека.

Решающее влияние на степень поражения оказывают следующие факторы:

- величина поражающего тока, протекающего через тело человека;
- напряжение в электроустановках;
- продолжительность воздействия тока на организм человека;
- род и частота тока.

Под безопасным током обычно понимают ток такой величины, который дает возможность человеку самостоятельно оторваться от токоведущих частей.

Величина тока зависит от сопротивления тела человека и приложенного к нему напряжения.

Наибольшей величиной отпускающего переменного тока с частотой 50 Гц можно принять 15 – 20 мА.

Перед работой на установке переменного тока необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и изоляции токоведущих частей оборудования [68].

В нормативном документе ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [72] приведены средства защиты при различных случаях. При работе на установке переменного тока необходимо использовать провода с изоляцией, безопасно располагать токоведущие части. Не прикасаться к электродам при включенной установке. Также для обеспечения защиты от поражения электрическим током необходимо использовать такие средства защиты как: защитное заземление, зануление, изоляцию нетоковедущих частей. Для оптимальной защиты средства защиты могут применяться отдельно или совместно друг с другом для оптимальной защиты. Перед выполнением экспериментов необходимо проходить инструктаж по технике безопасности. Перед началом работы на установке необходимо проверять сохранность изоляции [73]. При проведении экспериментов необходимо постоянно наблюдать за ходом эксперимента, установкой, а также следить за показаниями приборов, поддерживать необходимый уровень силы тока. Питание электроприборов лаборатории осуществляется от щита с разделительными трансформаторами, которое необходимо обязательно отключать при окончании работы с установкой.

К коллективным средствам защиты от поражения электрическим током относятся:

- оградительные устройства;
- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления и зануления;
- устройства автоматического отключения;

- предохранительные устройства;
- знаки безопасности.

К средствам индивидуальной защиты относятся резиновые перчатки и резиновая обувь.

4.2 Экологическая безопасность

4.2.1 Анализ воздействия объектов на атмосферу

Так как в процессе проведения экспериментов используется вытяжка, то все вредные вещества попадают в атмосферу. Кадмий относится к числу самых опасных тяжелых металлов. При попадании в атмосферу абсорбируется молекулами водяного пара и вместе с кислотными дождями попадает в почву, разрушая ее [74].

Загрязнение атмосферы хлором может происходить в тонко и грубодисперсном аэрозольном состояниях. В парообразном состоянии хлор может заражать не только воздушное пространство, но и внутренние объемы сооружений. За счет десорбции хлора с зараженных поверхностей происходит попадание хлора в воздух помещения. В приземном слое воздуха продолжительность химического загрязнения хлором может достигать нескольких дней [75].

4.3.6 Анализ воздействия объектов на гидросферу

Содержание кадмия в подземных водах может возникать в результате естественного выщелачивания руд цветных металлов. В последнее время основной причиной загрязнения природных вод стал антропогенный фактор. По некоторым данным каждый год в окружающую среду выбрасывается около 5000 тонн в пересчете на кадмий. По данным Всемирной Организации Здравоохранения содержание кадмия в природных водах составляет меньше 1 мкг/л, а в загрязненных районах достигает десятки микрограмм на литр [76].

Заражение гидросферы хлором происходит в результате его осаждения или сорбции паров из воздуха. Особо опасным является заражение непроточных источников воды, так как высокие концентрации хлора могут сохраняться в течение нескольких месяцев, а в реках и ручьях в течение часа [75].

4.2.3 Анализ воздействия объектов на литосферу

Наиболее опасным заражением почвы кадмием является его высокое содержание в сельскохозяйственной почве, так как кадмий может накапливаться в растениях и зерновых культурах, в результате чего попадает таким путем в организм человека [74].

Так как молекулярная масса хлора составляет 71 г/моль, то он находится в нижних слоях атмосферы и способен накапливаться в углублениях почвы, трещинах земной коры и т.д. так образуются зоны с высоким содержанием хлора в почве [75].

4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

4.3.1 Перечень возможных ЧС на объекте техногенного характера

При проведении исследований по данной теме возможны такие ЧС как: химические аварии и пожары.

Химическая авария происходит в результате нарушения технологических процессов и приводит к выбросам опасных химических веществ в атмосферу в количествах, опасных для жизни и здоровья человека.

Пожары относятся к числу наиболее распространенных чрезвычайных ситуаций техногенного характера. Основные причины пожара: неисправность электрических сетей, проводки и оборудования, нарушение технологического режима и мер пожарной безопасности. Опасными факторами для здоровья человека являются высокая температура и отравление дымом, особенно угарным газом [77].

4.3.2 Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий

При возникновении химической аварии надеть защитную ватно-марлевую повязку, отключить установку и покинуть помещение лаборатории. Важно сообщить о чрезвычайной ситуации ответственному за лабораторию. При подозрении на отравление необходимо обратиться к врачу, а также исключить физические нагрузки и употреблять большое количество молока и активированного угля [77].

В качестве противопожарной профилактики необходимо выполнять предупредительные мероприятия, направленные на устранение причин возникновения пожара. К ним также относится соблюдение технологического режима, содержание оборудования и электрических сетей в исправном состоянии.

При обнаружении пожара необходимо действовать быстро и использовать все доступные способы тушения пожара (песок, воду и огнетушитель). При неконтролируемом пожаре необходимо вызвать пожарную охрану и покинуть помещение, используя аварийные выходы. При сильном задымлении помещения передвигаться следует быстро, задержав дыхание и закрыв рот и нос влажной плотной тканью [78].

4.3.3 Пожаробезопасность

Источниками пожарной опасности при проведении экспериментов электрохимического окисления кадмия и меди являются электрические приборы: источник тока и термостат.

Основными причинами возникновения пожаров являются [77]: построение зданий без соблюдения СНиПОВ и Правил пожарной безопасности; несоблюдение норм пожарной безопасности работниками лаборатории; неправильное использование электрооборудования; здание не оборудовано необходимым пожарным оборудованием: оборудованные пожарные шкафы, пожарные щиты, а также огнетушители различного типа. Пожарная профилактика осуществляется с помощью мероприятий, которые подразделяются на технические, эксплуатационные, организационные, режимные

Организационными мероприятиями являются правильная эксплуатация оборудования зданий, территории, своевременный инструктаж работников лаборатории.

Техническими мероприятиями являются соблюдение противопожарных норм и правил при проектировании зданий, а также содержание в исправном состоянии оборудования. Необходимо производить строгий контроль над соблюдением правил его эксплуатации и инструкций по противопожарной безопасности, важно применять автоматические устройства обнаружения, оповещения и тушения пожаров.

В качестве мер пожарной профилактики при проектировании и строительстве зданий и лабораторий повышают их огнестойкость; производят планировку с учетом признаков пожарной опасности; устанавливают противопожарные преграды; обеспечивают безопасные пути эвакуации (не менее двух выходов), соблюдают противопожарные требования к системам отопления и кондиционирования воздуха.

Мероприятия режимного характера регулируют режим и правила работы, выполнение требований техники безопасности.

Эксплуатационными мероприятиями являются своевременные ремонты, осмотр и испытания оборудования.

При раннем обнаружении пожара и его небольшой площади он может быть ликвидирован с помощью первичных средств пожаротушения, чаще всего – огнетушителей. Огнетушители подразделяются на несколько видов по типу огнетушащих средств: порошковые, углекислотные и воздушно-пенные.

Аэрозольные огнетушители применяются для тушения загораний на электроустановках до 380 В. Выпуск огнетушащего состава осуществляется под действием давления сжатого газа. В выходном сопле жидкая фаза заряда превращается в газожидкостную, образует аэрозольную струю и поступает в зону горения. При работе огнетушитель должен находиться в вертикальном положении.

При определении видов и количества первичных средств пожаротушения следует учитывать пожароопасные свойства горючих веществ и материалов, их отношение к огнетушащим средствам, а также площади защищаемых помещений. Также к первичным средствам защиты относятся кошма, пожарные рукава и песок [79].

ПЛАН ЭВАКУАЦИИ

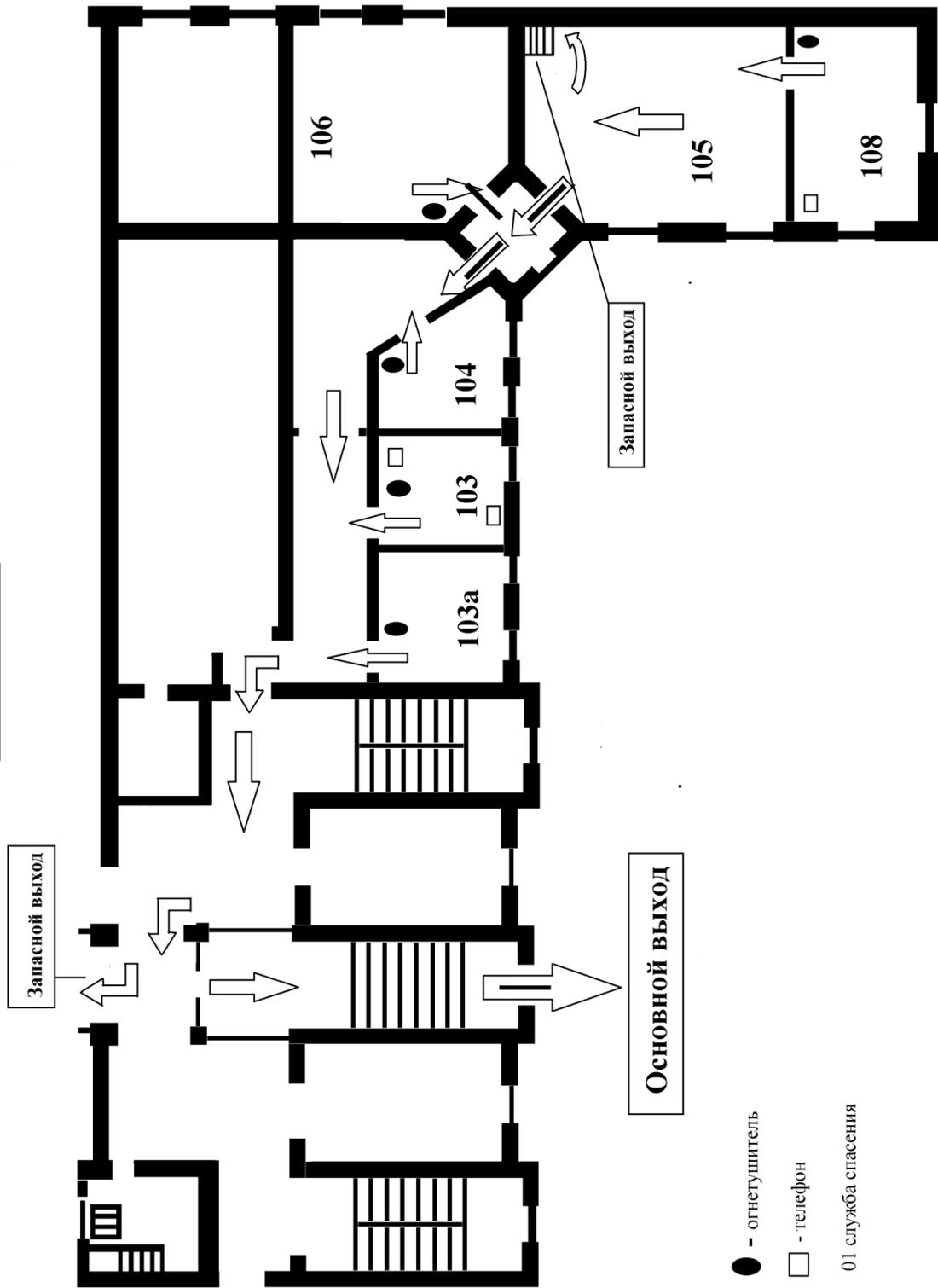


Рисунок 10 – План эвакуации

4.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

4.4.1 Характерные для проектируемой рабочей зоны правовые нормы трудового законодательства

При проведении исследований основной опасностью является пожар, так используется электрическое оборудование вблизи воды и металлов. В связи с этим при проектировании рабочей зоны необходимо руководствоваться правовыми нормами, описанными в Федеральном Законе Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" [80], в котором описаны правовые основы технического регулирования в области пожарной безопасности, обеспечение пожарной безопасности объектов защиты, классификация пожаров и опасные факторы их возникновения, классификация электрооборудования по пожаровзрывоопасности и пожарной опасности, а также системы пожарной защиты.

4.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

При компоновке рабочей зоны необходимо учитывать все воздействующие факторы на человека. Рабочее место необходимо оборудовать хорошей вентиляцией. Для высокой точности проведения эксперимента необходимо следить за приборами учета, что обеспечивает хорошая освещенность помещения лаборатории. Электрооборудование должно иметь хорошую изоляцию. Лаборатория должна быть оснащена всеми средствами пожарной защиты. Верхняя одежда работников лаборатории хранится в закрытом шкафу.

4.4.3 Расчет освещения

При работе в химической лаборатории следует соблюдать определенный режим освещения для точного контроля над процессами и меньшей утомляемости лаборантов. В таблице 40 указаны общие параметры рабочего помещения.

Таблица 40 – Параметры рабочего помещения

Наименование параметра	Обозначение	Значение
Длина	A	6 м
Ширина	B	4 м
Высота	H	4,5 м
Высота рабочей поверхности	$h_{p.п.}$	1 м
Требуемая освещенность	E	500 лк
Коэффициент отражения: стен	R_c	50%
потолка	$R_{п}$	70%
Коэффициент запаса	k	1,5
Коэффициент неравномерности освещения	z	1,1

Выбираем светильники типа ОД с $\lambda = 1,2$.

Принимаем $h_c = 0,5$ м и получаем $h = 4,5 - 0,5 - 1 = 3$ м, (16)

Расстояние между соседними светильниками и от светильника до стены находим по формулам:

$$L = \lambda h = 1,2 \cdot 3 = 3,6 \text{ м}, \quad (17)$$

$$L/3 = 3,6/3 = 1,2 \text{ м}. \quad (18)$$

Размещаем светильники в два ряда, в каждом из которых установлено два светильника типа ОД мощностью 40 Вт и длиной 1,23 м, причем разрыв между светильниками в ряду составляет 3,6 м. Так как в каждом светильнике установлены по две лампы, то общее число ламп в лаборатории составляет $N = 8$.

Индекс помещения найдем по формуле:

$$i = S/h(A + B) = 24/3 \cdot (4 + 6) = 0,8. \quad (19)$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 0,45$.

Световой поток лампы в таком случае равен:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot k \cdot z}{N \cdot \eta} = \frac{500 \cdot 24 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,45} = 5500 \text{ лм}. \quad (20)$$

Выбираем ближайшую стандартную лампу – ЛБ 80 Вт со световым потоком 5400 лм и делаем проверку выполнения следующего условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд.}} - \Phi_{\text{л.расч.}}}{\Phi_{\text{л.станд.}}} \cdot 100\% \leq +20\%, \quad (21)$$

Получаем:

$$-10\% \leq -1,85\% \leq +20\%, \quad (22)$$

Электрическая мощность осветительной установки равна:

$$P = 8 \cdot 80 \text{ Вт} = 640 \text{ Вт}. \quad (23)$$

На рисунке 11 представлен план размещения светильников с люминесцентными лампами в лаборатории.

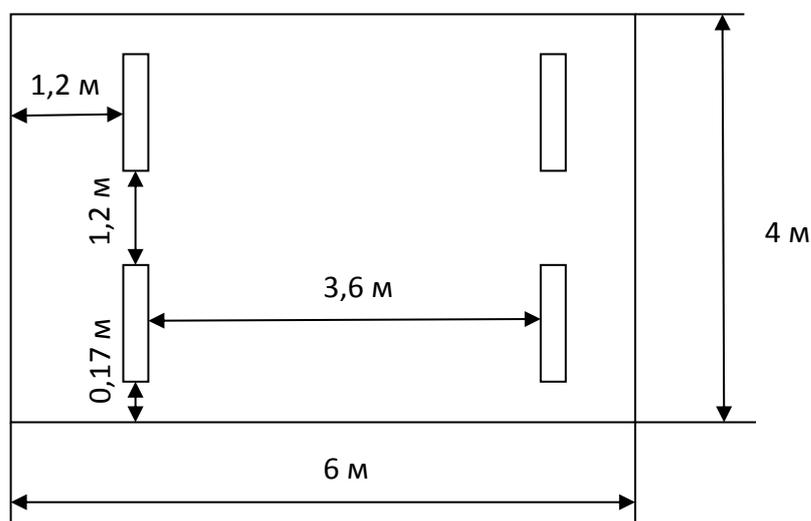


Рисунок 11 – План размещения светильников

Заключение

В литературном обзоре рассмотрены физико-химические свойства кадмия и его оксидов, их применение и способы получения, особенности протекания электрохимического синтеза под действием переменного тока.

Установлено, что с увеличением концентрации растворов электролитов, скорость разрушения кадмия уменьшается, а при увеличении плотности тока для всех исследуемых электролитов скорость разрушения кадмия увеличивается.

При плотности тока 1 А/см^2 максимальная скорость разрушения кадмия наблюдается в растворе хлорида аммония при концентрации 3% (масс.) и составляет $0,0839 \text{ г/см}^2$, а минимальное значение скорости процесса наблюдается в растворе ацетата натрия при концентрации 25% (масс.) и равно $0,0092 \text{ г/см}^2$.

При плотности тока 2 А/см^2 наибольшее значение скорости окисления кадмия наблюдается при концентрации 3% (масс.) в растворе хлорида натрия и составляет $0,093 \text{ г/см}^2$, а минимальное значение скорости процесса наблюдается в растворе ацетата натрия при концентрации 25% (масс.) и равно $0,0347 \text{ г/см}^2$.

Список публикаций

1. Скобелкина А.В., Долинина А.С., Горлушко Д.А., Гондарев А.А. Влияние состава электролита на процесс электрохимического окисления кадмия// Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Тезисы докладов VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, Уфа, 9-13 октября 2013. – Уфа: Изд-во РИЦБашГУ, 2013 – С. 240.

2. Скобелкина А.В., Долинина А.С. Разрушение кадмия в растворах хлоридов натрия под действием переменного тока// Физикохимия – 2013: Сборник тезисов докладов VIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 11-13 ноября 2013. – М.: ИФХЭ РАН, 2013 – С. 117-118.

3. Долинина А.С., Усольцева Н.В., Балшманов М.А., Пугачева С.Е., Скобелкина А.В., Ботянова И.В. Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия// Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV международной научно-практической конференции имени профессора Л.П.Кулева студентов и молодых ученых, Томск, 26 – 29 мая 2014. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – Т.1 – С. 41 – 43.

4. А. В. Скобелкина, С. Е. Пугачева, А. С. Долинина Влияние концентрации и плотности тока на скорость электрохимического окисления кадмия // Проблемы геологии и освоения недр: XVIII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М. А. Усова, Томск, 7 – 11 апреля 2014.

5. Бикбаева (Скобелкина) А. В. , Пугачева С. Е. , Долинина (Авхимович) А. С. Влияние концентрации и плотности тока на скорость электрохимического окисления кадмия в растворах хлорида натрия // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-

летнему юбилею Победы советского народа над фашистской Германией ,
Томск, 6-10 Апреля 2015. - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 283-284.

б. Долинина (Авхимович) А. С. , Скобелкина А. В. , Пугачева С. Е.
Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления
кадмия и меди на переменном токе // Химия и химическая технология в XXI
веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения
профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т.
1 - С. 77-78.

Список использованной литературы

1. Naturwissenschaftliches Arbeiten, Buch, Seilnacht, Bern 2004.
2. Популярная библиотека химических элементов. М., Наука, 1977
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М., Химия, 1992
4. Кадмий [Электронный ресурс] / Кадмий. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D0%B9>, свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус.
5. Малахов, А. И. Коррозия и основы гальваностегии [Текст]: Учеб. для техн. / А.И. Малахов, К.М. Тютина, Т.Е. Цупак. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Химия, 1987. - 207 с.: табл. - Библиогр.: с. 203. - 0.40 р.
6. R. Pohling, Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
7. A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, Berlin 2007.
8. Lexikon der Chemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1998.
9. Klinische Toxikologie. Giftinformation, Giftnachweis, Vergiftungstherapie, ecomed, Landsberg/Lech 1995 – Dez. 2006
10. Кадмий [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://megabook.ru/article/%D0%9A%D0%90%D0%94%D0%9C%D0%98%D0%9>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.
11. Оксид кадмия [Электронный ресурс] / Оксид кадмия – Режим доступа: http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D1%8F, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.
12. «Аналитическая химия кадмия», Д.А.Щербов, М.А.Матвеев, Москва, Издательство «Наука», 1973 год, 256 с.

13. Химик [Электронный ресурс] / Оксид кадмия – Режим доступа:<http://www.ximuk.ru/encyklopedia/1778.html>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

14. Применение кадмия [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://himiku.ucoz.ru/index/kadmij/0-65>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

15. Кадмий [Электронный ресурс] / Применение кадмия – Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id256112p2.html>, , свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

16. Оксид кадмия [Электронный ресурс] / Кадмий. – Режим доступа http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D0%B0%D0%B4%D0%BC%D0%B8%D1%8F , свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус.

17. Пат. 1649956 SU, МПК6 H01L21/205. Способ получения пленок оксида кадмия [Текст] /Александров Ю.А.,Баранов Е.А.,Дягилева Л.М.,Лебедев С.А.,Цыганова Е.И.; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им.Н.И.Лобачевского . – №4722838/2; заявл. 24.07.1989 ; опубл. 0.03.1997. – 3 с.

18. Пат 2071994 Российская Федерация МПК6 C25B1/18 Способ получения оксида кадмия [Текст]./Заглубоцкий В.И.,Новиков В.Г. заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа "Люминофор". – № 4477294/26; заявл. 24.08.1988; опубл. 20.01.1997. – 4 с.

19. Пат 1834253 SU МПК6 C01G11/00 Способ получения оксида кадмия [Текст] / Верещагин Ю.И. ,Воинова С.Е. ,Прусаков В.Н. , заявитель и патентообладатель Институт атомной энергии им.И.В.Курчатова № 4805122/26; заявл. 26.03.1990; опубл. 20.06.1996. – 3 с

20. Пат 2082800 РФ МПК6 C01G11/00 Способ производства электрических контактов из серебра с оксидом кадмия [Текст] /автор, заявитель и патентообладатель Дорожкин Анатолий Кириллович, Дуксина Алла

Готлибовна, Калихман Виктор Липович, Правоверов Николай Леонидович № 94021532/02; заявл 10.06.1994; опубл. 27.06.1997. – 3 с

21. Пат 94024288 РФ МПК6 C25C1/16 Способ получения кадмия [Текст] /автор Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Софинский А.В., Ивановский Л.Е., Молчанова Н.Г., Москаленко Н.И., заявитель и патентообладатель Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН №94024288/02; заявл 29.06.1994; опубл. 20.04.1996. – 3 с

22. Пат 94021532 РФ МПК6 C22C1/08 Способ производства электрических контактов из композиции серебро – оксид кадмия [Текст] /автор, заявитель и патентообладатель Дорожкин А.К., Дуксина А.Г., Калихман В.Л., Правоверов Н.Л №94021532/02; заявл 10.06.1994; опубл. 20.05.1997. – 4 с.

23. Пат 2348489 РФ МПК6 H01H1/0237 Способ получения порошка серебро – оксид кадмия и порошок серебро – оксид кадмия, полученный указанным способом [Текст] /автор, заявитель и патентообладатель Лолейт С. И., Рудаков В.В., Кароник В.В. № 2348489, заявл 29.05.2007; опубл 10.03.2009. – 4 с.

24. Organische Elektrochemie (H.Lund, O. Hammerich, Ed.) M. Dekker, 2001.

25. Enzyklopädie von Elektrochemie (A.J.Bard, M. Stratmann), Band 8. Organische Elektrochemie (Ed. H.J.Schaefer), Wiley-VCH, 2004.

26 Коновалов Д. В., Коробочкин В. В., Ханова Е. А. Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе// Известия Томского политехнического университета. 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 67-71.

27. Семченко Д.П., Кудрявцев Ю.Д., Заглубоцкий В.И. Поведение металлов при электролизе переменным током // Тр. Новочеркасского политехнического института: - Новочеркасск, 1974. – Т.297. – С. 64-68.

28. Михайловский Ю.Н., Лоповок Г.Г., Струков Н.М. Метод исследования электромеханического растворения металлов под действием переменных токов синусоидальной и прямоугольной формы // Коррозия металлов и сплавов:Сб. - М.: Metallurgizdat, 1963, С. 243-256.

29. Бокрис Дж. (ред.). Новые проблемы современной электрохимии Методическое пособие. - Москва, РХТУ, 1962. – 463 с
30. Шульгин Л. П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70с.
31. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488с.
32. Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Усольцева Н.В., Бочкарева В.В. Кинетика процесса электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов олова на переменном токе (статья). Печ. Фундаментальные исследования. - 2011 - №. 4 - С. 89-93.
33. Кадмий, Технические условия [Электронный ресурс] / Кадмий. – Режим доступа <http://standartgost.ru/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0>, свободный. - Загл. с экрана. - Яз. Рус
34. ГОСТ 4233-77. Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2002.
35. ГОСТ 3773-72. Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия. – М.: Стандартиформ. – 2007.
36. ГОСТ 199-78. Реактивы. Натрий уксуснокислый 3 – водный. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 1997.
37. Коробочкин В. В., Ханова Е. А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – №6. – С. 20–23
38. Исследование кинетических закономерностей процесса электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония/ А. С. Долинина, М. А. Балмашнов, Н. В. Усольцева; науч. рук. В. В. Коробочкин // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 13-16 мая 2013 гв 2 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); Институт природных ресурсов (ИПР) ; Институт физики высоких

технологий (ИФВТ) ; Физико-технический институт (ФТИ). — 2013. — Т. 1. — С. 24-26.

39. Исследования кинетики электрохимического окисления кадмия и меди в растворах NH_4Cl , NaCl / А. С. Долинина; науч. рук. В. В. Коробочкин // Современные техника и технологии : сборник трудов XIX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 15-19 апреля 2013 г. в 3 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) . — 2013. — Т. 3. — С. 419-420.

40. Влияние концентрации хлорида калия и плотности тока на электрохимическое окисление меди под действием переменного тока/ М.И. Лежнина; науч. рук. Д.А. Горлушко// Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том II; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 177-178.

41. Горлушко Д. А. , Балмашнов М. А. , Усольцева Н. В. , Коробочкин В. В. Влияние природы и концентрации электролита на электрохимическое окисление олова под действием переменного тока // II Международная Казахстанско-Российская конференция по химии и химической технологии, посвященная 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова: Материалы: в 2 т., Караганда, 28 Февраля-2 Марта 2012. - Караганда: КарГУ, 2012 - Т. 1 - С. 92-93.

42. Альбион [Электронный ресурс] / Оксид кадмия – Режим доступа: <http://www.albionchem.ru/catalog/4401/>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

43. Викимет [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: http://www.i-think.ru/wikimet/?type=metall§ion_id=396, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

44. Инфогео [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=show&okp=172150>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

45. ООО «Камская химическая компания» [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://www.khk-kamskaya-himicheskaya.ru/>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

46. ООО «МСД» [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://sdep.ru/>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

47. Таблица Менделеева [Электронный ресурс] / Оксид кадмий – Режим доступа: <http://mendeleev74.ru/>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

48. Мир весов [Электронный ресурс] / Лабораторные аналитические весы OHAUS PA-114– Режим доступа: <http://www.mirvesov.ru/info/2915>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

49. Реактивы и оборудование для лабораторий [Электронный ресурс] / WB-4MS, водяная баня-термостат с перемешиванием – Режим доступа: http://www.skygen.com/catalog/obshchelaboratornoe_oborudovanie/biosan/termostat_y_vodyanye_bani/wb-4ms_vodyanaya_banya-termostat_s_peremeshivaniem/?brand=biosan, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

50. РусТрестЭнерго [Электронный ресурс] /Источник сигналов промышленной частоты МК8518 – Режим доступа:<http://www.rustenergo.ru/catalog/202/3908/>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

51. Электронщик [Электронный ресурс] / Вольтметры переменного напряжения АКИП-240х – Режим доступа: <http://www.electronshik.ru/card/voltmetri-peremennogo-napryazheniya-akip-240h-12209753>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

52. Термоприбор [Электронный ресурс] /Лабораторные термометры – Режим доступа: <http://www.termopribor-ltd.ru/index.php?categoryID=267>, свободный. . – Заглавие с экрана. – Яз. Рус

53. Химпорт [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://www.chemport.ru/forum/viewtopic.php?t=53491>, свободный. . – Заглавие с экрана. – Яз. Рус
54. Фрагма [Электронный ресурс] / Натрий хлористый – Режим доступа: <http://flagma.ru/s/%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B9%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D1%8B%D0%B9-o-1.html>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
55. Лаверна –Лаб [Электронный ресурс] / Колбы – Режим доступа: <http://www.lavlab.ru/category/kolby/>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
56. Формула [Электронный ресурс] / Стакан – Режим доступа: <http://www.formula-re.ru/index.php/laboratornaya-posuda/stakan-vysokij-grad-v-1-detail>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
57. Пропартнер [Электронный ресурс] / Ареометр – Режим доступа: <http://www.propartner.ruD1%83%D0%B4%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5/676/12360>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
58. Химия простых решений [Электронный ресурс] / Полумаска «ЗМ» серии 6000 – Режим доступа: <http://www.pcgroup.ru/catalog/sredstva-zaschity>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
59. Медика [Электронный ресурс] / Медицинский халат – Режим доступа: http://artmedika.com/internet-magazin?folder_id=5442203&mode=folder, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
60. Комус [Электронный ресурс] / Одноразовые перчатки – Режим доступа: <http://www.komus.ru/catalog/5028/>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.
61. Маркмет [Электронный ресурс] / Токсичность кадмия и его соединений – Режим доступа: <http://www.markmet.ru/tehnika-bezopasnosti-v-metallurgii/toksichnost-kadmiya-i-ego-soedinenii>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

62. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России, 1998.

63. Токси [Электронный ресурс] / Кадмий и его соединения – Режим доступа: <http://toxi.dyndns.org/base/nonorganic/Cadmium.htm>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

64 Экобаланс [Электронный ресурс] /Хлор – Режим доступа: [http://ekobalans.ru/investigations/xlor-\(cl\)](http://ekobalans.ru/investigations/xlor-(cl)), свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

65 Ортмарк [Электронный ресурс] / Влияние хлористого аммония на организм человека – Режим доступа: <http://ortmarkt.ru/poleznaya-informatsiya/vliyanie-khloristogo-ammoniya-na-organizm-cheloveka>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

66 Пищевые добавки [Электронный ресурс] / Влияние ацетата натрия на организм человека – Режим доступа: <http://am-am.su/297-konservant-e262-acetaty-natriya.html>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

67 РИА новости [Электронный ресурс] / Влияние аммиака на организм человека – Режим доступа http://ria.ru/spravka/201501_14/1042549411.html, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

68 ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

69 Сафонов М.Н. Охрана труда в организации: Справочное пособие / М.Н. Сафонов. - Мн.: 1997.

70 СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений

71 ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих.

72 ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

73 ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих

74 Тяжелые металлы [Электронный ресурс] / Тяжелые металлы – Режим доступа:http://www.ipages.ru/index.php?ref_item_id=2646&ref_dl=1, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

75 Промышленная экология [Электронный ресурс] / Соединения хлора – Режим доступа: <http://prom-ecologi.ru/?p=861>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

76 Вода [Электронный ресурс] / Кадмий – Режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/cadmium.shtml>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

77 . Ростовская пожарная компания [Электронный ресурс] / Основные причины возникновения пожара – Режим доступа: <http://www.rostpoz.ru/article/178-prichiny-pozhara.html>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз .Рус.

78 Правительство Челябинской области [Электронный ресурс] / Чрезвычайные ситуации техногенного характера – Режим доступа: <http://pravmin74.ru/chelyabinskaya-oblast/zashchita-naseleniya/tehnogennye-avarii>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. Рус.

79 Энергетика, оборудование, документация [Электронный ресурс] / Применение первичных средств пожаротушения на энергообъектах – Режим доступа: <http://forca.ru/knigi/oborudovanie/tushenie-pozharov-v-elektrostanovkah-18.html>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз .Рус.

80 Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"

81. Karl-Heinz Schulte-Schrepping, Magnus Piscator: Cadmium und Cadmiumbestandteile. Wiley-VCH, Weinheim 2002.

82 J. Grimshaw, Elektrochemische Reaktionen und Mechanismen in der organischen Chemie, Elsevier, 2000.

Приложение А

Раздел (1.1, 1.2, 1.6)

(Физико – химические свойства кадмия, физико-химические свойства оксидов кадмия электрохимический синтез)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Бикбаева Алена Валерьевна		

Консультант кафедры ОХХТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ОХХТ	Горлушко Д. А.	к.х.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ИЯПР	Когут С. В.			

Einleitung

Heutzutage lenkt man den hochdispersen Pulvern auf Basis von Metalloxiden in der modernen Wissenschaft und Technik große Aufmerksamkeit. Ihre Anwendung ist so breit, dass sie fast alle Produktionszweige umfasst, einschließlich Katalysator-, Katalysatorträger-, Sorbensproduktion, Glas- und Keramikherstellung, Lack- und Farbstoffenherstellung, Erzeugung der Halbleiterelemente usw.

Es gibt viele Produktionsweisen von Nanopulvern der Metalloxide. Die in dieser Arbeit untersuchende elektrochemische Methode lässt chemisch reine Metalloxide und Teilchen mit der entwickelten spezifischen Oberfläche zu bekommen, das ist sehr wertvoll für viele Industriezweige und nötig bei der gegenwärtigen Katalyse – und Mikroelektronikentwicklung.

In diesem Arbeitsteil ist die Literaturübersicht dargestellt, die folgende Themen umfasst: physikalisch-chemische Eigenschaften von Cadmium und Cadmiumoxiden, Entdeckung von Cadmium, sein Vorkommen, Reaktionen von Cadmium in der Natur, Gewinnung und Darstellung von Cadmium, Nachweis, Technische Anwendungen von Cadmium, Cadmium-Emission und Cadmium – Recycling. Als zweite Seite wird Cadmiumoxid betrachtet. Am Ende ist die organische Elektrosynthese beschrieben.

1.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Cadmium und Cadmiumoxid

Cadmium (früher auch Kadmium; griechisch καδμία *kadmía*; lateinisch *cadmea*; „oxidische oder carbonathaltige Zinkerde“) ist ein sehr giftiges, chemisches Element, das in der 2. Nebengruppe des Periodensystems neben Quecksilber und Zink vorkommt. Cadmium hat das chemische Symbol Cd und den Ordnungszahl 48. Es wird meist zu den Übergangsmetallen gezählt. Diese zeichnen sich durch eine Zunahme der Elektronen im d-Orbital aus. Cadmium besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, das heißt Cadmium hat eine voll besetzte d-Schale und ähnelt eigentlich den Erdalkalimetallen. Wie Zink hat auch Cadmium ein voll besetztes s-Orbital in der nächsthöheren Schale. Cadmium ist das Element in der 5. Periode sowie der Nebengruppe II des Periodensystems bzw. der Gruppe Nr. 12 des Langperiodensystems oder Zinkgruppe. Dieses Element hat acht stabile Isotope.

Von diesen sind Cd-112 (24,1%) und Cd-114 (28,7%) am häufigsten. Danach folgen Cd – 110 (12,5%), Cd – 111 (12,8%), Cd – 113 (12,2%) und Cd – 116 (7,5%). Eher unbedeutend sind Cd – 106 (1,3%) und Cd – 108 (0,9%). Insgesamt 20 Radionuklide sind bekannt, deren Halbwertszeiten zwischen 453 Tagen (Cd-109) und 0,5 Sekunden (Cd – 126) liegen. In der Reaktortechnik ist das radioaktive Isotop Cd – 113 wegen seines großen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen von Bedeutung.

Cadmium ist ein weißes, silbrig glänzendes, relativ weiches, hämmerbares, an der Luft matt werdendes, in hexagonal dichtester Kugelpackung kristallisierendes, dehnbares, duktiles, walzbares und ziehbares Metall. Die Härte des Metalls wird nach der Mohs-Skala mit 2,0 angegeben. Die Schmelz- und Siedetemperatur ist wie bei der beiden anderen Elemente seiner Gruppe relativ niedrig. Cadmium kann mit einem gewöhnlichen Brenner leicht zum Schmelzen gebracht werden. Es wird bereits bei 321°C flüssig. Ähnlich wie bei Zinn treten beim Verbiegen von Cadmium mittlerer Reinheit typische Geräusche auf (bei Zinn Zinngeschrei genannt).

Das weiche Cadmium lässt sich mit einem Messer nicht ganz so gut schneiden wie Blei. Cadmiumdämpfe sind wie Quecksilberdämpfe stark toxisch, von

der Schmelze gehen aber noch weitere Gefahren aus: Beim Verbrennen von Cadmumpulver bildet sich bei roter Flamme ein brauner Rauch, der aus toxischem Cadmium(II)-oxid besteht. Diese Reaktion findet auch statt, wenn das kompakte Metall erhitzt wird und die entstehenden Dämpfe mit dem Luftsauerstoff reagieren [1].



In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich nur ganz langsam, in Salpetersäure dagegen schnell unter Bildung von Cadmiumnitrat auf. Im Gegensatz zum Zink wird es von Laugen nicht angegriffen. Mit Halogenen reagiert erhitztes Cadmium zu den entsprechenden Halogeniden:



In chemischen Verbindungen liegt es meist zweiwertig vor. Chemisch gleicht es dem Zink, es neigt aber eher zur Bildung von Komplex-Verbindungen mit der Koordinationszahl 4. Unter normalen Umständen ist das Schwermetall an der Luft ziemlich beständig und verliert erst nach längerer Zeit seinen Glanz, da es an der Oberfläche mit Kohlenstoffdioxid eine gräuliche Schicht (eine Oxidhaut) bildet. In der Hitze verbrennt es mit rötlicher bis gelber Flamme zu Cadmiumoxid CdO. In Alkalien ist die Oberfläche unlöslich, in Schwefelsäure und Salzsäure schwer und in Salpetersäure gut löslich. Cadmium ist das 4d-Orbital vollständig besetzt, so dass nur die beiden 5s-Elektronen als Valenzelektronen zur Verfügung stehen. Dies hat zur Folge, dass Cadmium in Verbindungen fast ausschließlich die Oxidationsstufe +2 hat. Die wichtigsten Cadmium-Verbindungen sind Cadmiumchlorid, Cadmiumoxid, Cadmiumhydroxid, Cadmiumsulfat und Cadmiumsulfid.

1.2. Entdeckung

Das Element wurde im Jahre 1817 fast gleichzeitig von dem deutschen Apotheker Carl Samuel Hermann (1765 – 1846) in Schönebeck bei einer Analyse des Zinkoxids und von dem deutschen Chemiker Friedrich Stromeyer (1776 – 1835) im Zinkcarbonat entdeckt. Nachdem das Element zunächst verschiedene Namen wie Melinum, Klaprothium oder Junonium erhielt, setzte sich der von Stromeyer vorgeschlagene Name Cadmium nach dem griechischen Wort „kadmia“ (Galmei, Zinkspat) durch.

Der deutsche Chemiker Friedrich Stromeyer fand das Element bei einer Apothekeninspektion 1817 als er Zinkcarbonat untersuchte. Beim Erhitzen färbte sich eine Substanz gelb, die sich später als Cadmiumoxid entpuppte – ein Verhalten, das reines Zinkcarbonat nicht zeigte. Ebenfalls bei einer solchen Inspektion fand der Deutsche Carl Hermann in Zinkpräparaten eine Substanz, die bei oberflächlicher Betrachtung Arsensulfid zu sein schien. Daraufhin stoppten die preußischen Behörden den Verkauf dieser Zinkpräparate. Hermann sah sich deshalb zu einer genaueren Untersuchung gezwungen und konnte nachweisen, dass es sich um das Sulfid eines bis dahin unbekanntes Elements handeln musste. So hatte er unabhängig von Stromeyer im selben Jahr Cadmium entdeckt. Annähernd 100 Jahre wurde das Metall nur in Deutschland gewonnen.

1.3. Vorkommen

In elementarer Form kommt Cadmium in der Natur nur sehr selten vor. Die Häufigkeit in der Erdkruste beträgt 0,16 ppm. Im Süßwasser kommt es als Cd^{2+} -Ion in Verbindung mit Chlorid und anderen einfachen Anionen vor; die Konzentration liegt bei etwa 1 μg Cd pro Liter (1 ppb). Es bildet keine organischen Komplexverbindungen. Die Löslichkeit in natürlichen Gewässern hängt vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ab, also von der Härte oder dem Säureverbrauch

(Alkalinität). In weichen Wässern sollte die Cd-Konzentration niedriger sein als in harten.

Gediegen Cadmium ist seit 1979 ein anerkanntes Mineral. Aber Cadmium kommt nur äußerst selten vor, es sind bisher nur zwei Funde aus dem Wiljui-Becken in Jakutien (Ostsibirien), sowie dem US-Bundesstaat Nevada bekannt. Die wichtigsten Cadmium-Mineralien sind Greenockit bzw. Cadmiumblende (CdS), Monteponit und Otavit (CdCO_3). Abbauwürdig ist keines dieser Mineralien. Im Meereswasser findet man größtenteils Cadmiumchlorid nicht-ionischer Form. Die durchschnittliche Cadmiumkonzentration liegt in den Weltmeeren bei 0,3 ppb. In Tiefen unter 1000 Metern können diese Werte allerdings erheblich überschritten werden. In der Natur ist Cadmium häufig mit Zink (wie Sphalerit (ZnS) und Galmei (ZnCO_3)) vergesellschaftet. Die Gewinnung von Cadmium erfolgt aus Nebenprodukten bei der Zinkverhüttung. Die Zinkblende enthält bis zu 0,5 Prozent Cadmium, der Zinkspat sogar bis zu fünf Prozent Anteil. Wichtige Vorkommen der cadmiumhaltigen Zinkerze liegen in den USA, in Kanada, China, Peru, Mexiko, Australien oder Russland.

Cadmium ist ein sehr giftiger Schadstoff und in keiner Konzentration für Menschen, Tiere und Pflanzen essenziell. Es kommt in Zink-, Blei- und Kupfererzen vor. In Gesteinen und Böden findet man ein Verhältnis von Cd und Zn von 1:500 (1 Teil Cd auf 500 Teile Zn) vor. Eine Quelle der Luftverschmutzung durch Cadmium ist die Verbrennung von Hausmüll, Kohle und anderen fossilen Brennstoffen. Durch die Emission von Rauchgasen aus Schornsteinen, Auspuffgasen usw. kann sich CdO auf dem Boden niederschlagen. Durch Auslaugen dieser Böden mit saurem oder weichem Wasser (saurem Regenwasser) kann es in Grund- und Oberflächenwässer eingetragen werden. Die Cadmiumadsorption im Boden hängt vom pH-Wert ab. Unter alkalischen Bedingungen ist die Adsorption grösser als unter sauren. Wenn der pH-Wert unter 6 fällt, wird das Element durch Desorption freigesetzt und wandert zum Grundwasserspiegel. Cadmium reichert sich leicht in Fluss-Sedimenten an. Dabei ist die Anreicherung generell grösser als im überstehenden Wasser. Es reichert sich auch in aquatischen Organismen an, wodurch

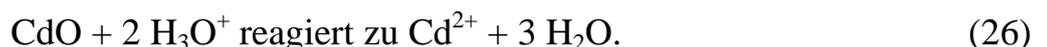
es in die Nahrungskette gelangen kann. Der Verzehr von Cd – kontaminiertem Fisch kann beim Menschen Vergiftungen hervorrufen. Die tägliche Aufnahme von Cd durch Nahrungsmittel liegt bei etwa 10–36 µg. Weitere Wege des Cd in die natürlichen Gewässer stellen industrielle Abwässer aus der galvanischen Industrie, der Metallschmelze und Metallaufbereitung dar, z.B. bei der Gewinnung von Zink, Blei und Kupfer. Die ersten Anzeichen einer Cadmiumvergiftung sind die Bildung eines gelben Rings an den Zahnhälsen und der Verlust des Geruchssinns. Im Folgenden wird die Produktion von roten Blutkörperchen reduziert. Der Austausch von Calcium durch Cadmium im menschlichen Skelett führt zu einem für den Vergifteten sehr schmerzhaften Prozess der Knochenerweichung und –verformung (Itai-Itai-Krankheit). Besonders bedenklich ist die Anreicherung des Cd in Leber und Nieren, wo es zu chronischen Effekten und schweren Schäden führen kann [6].

1.4. Reaktionen in der Natur

Cadmium kommt in Zink-, Blei- und Kupfererzen und als Greenockit (CdS) und Otavit (CdCO₃) vor. Saurer Regen führt zur Auflösung von CdS und CdCO₃, wodurch es in Grund- und Oberflächenwässer besser eindringen kann.



In Industriegebieten, in denen bei der Schmelze und Raffinierung von Zink, Blei und Kupfer Rauchgase entstehen, kann sich das Cd in Form von CdO in der Umgebung auf Böden niederschlagen. Durch sauren Regen wird das CdO aufgelöst und kann das Grundwasser infiltrieren.



1.5. Gewinnung und Darstellung

Cadmium fällt überwiegend als Nebenprodukt bei der Zinkverhüttung beim Rösten der Zinkblende an, in kleinem Umfang auch bei der Blei- und

Kupferverhüttung gewonnen. Kleinere Mengen fallen auch beim Recycling von Eisen und Stahl an. Gegenwärtig werden weltweit jährlich zwischen 15.000 und 20.000 Tonnen gewonnen.

Die Gewinnung von Cadmium hängt vom Verfahren ab, wie das Zink gewonnen wird. Der auftretende Flugstaub wird angereichert und mit Schwefelsäure versetzt. Nach einer Ausfällung der anderen Metalle gibt man Zinkstaub hinzu, wobei ein cadmiumhaltiger Zement ausfällt. Aus diesem kann das Cadmium durch Destillation bei etwa 400 °C abgetrennt werden. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Cadmium kann man diese Eigenschaft direkt beim Rösten ausnutzen: Das Cadmium verflüchtigt sich zuerst und wird zu Cadmiumoxid verbrannt. Durch eine nachfolgende Reduktion mit Koks erhält man ein Gemisch aus Zink und Cadmium, aus dem das reine Cadmium durch eine erneute Destillation abgetrennt werden kann.

Beim Nassverfahren gibt man in die wässrige Zinksulfat-Lösung Zinkstaub, wobei das edlere Cadmium ausfällt. Der so erhaltene Cadmiumschwamm wird zu Cadmiumoxid oxidiert und danach mit Schwefelsäure versetzt:



Durch eine Elektrolyse der Cadmiumsulfat-Lösung scheidet sich schon relativ reines, 99,99%iges Cadmium an den Aluminiumkathoden ab. Durch ein Zonenschmelzverfahren kann man hochreines Cadmium herstellen. Zunehmend wird Cadmium heute auch durch Recycling aus Industrieabfällen gewonnen.

Die Cadmium-Chalkogenide Cadmiumsulfid (gelb), Cadmiumselenid (rot) und Cadmiumtellurid (schwarz) sind wichtige II-VI-Halbleiter. Sie werden beispielsweise nanopartikulär als Quantenpunkte (engl. Quantum Dots) hergestellt und u. a. in der Biochemie in-vitro eingesetzt.

1.6. Nachweis

Als Vorprobe für Cadmium kann die sogenannte Glühröhrchenprobe dienen. Hierzu wird etwas Ursubstanz in einem hochschmelzenden Glühröhrchen erhitzt und das entstehende Sulfid-Oxid-Gemisch mit Natriumoxalat zu den Metallen reduziert. Als leichtflüchtiger Bestandteil verdampft Cadmium und scheidet sich als Metallspiegel am oberen Teil des Röhrchens ab.



Durch anschließende Zugabe von Schwefel und erneutem Glühen bildet sich aus dem Metallspiegel und Schwefeldampf Cadmiumsulfid, welches in der Hitze rot und bei Raumtemperatur gelb ist. Dieser Farbwechsel lässt sich einige Male wiederholen.



Als Nachweisreaktion für Cadmium-Kationen gilt die Ausfällung mit Sulfid-Lösung oder Schwefelwasserstoff-Wasser als gelbes Cadmiumsulfid. Andere Schwermetallionen stören diesen Nachweis, so dass zuvor ein Kationentrenngang durchzuführen ist.

Zur quantitativen Bestimmung von Cadmiumspuren bietet sich die Polarographie an. Cadmium(II)-Ionen geben in 1 M KCl eine Stufe bei $-0,64$ V (gegen SCE). Im Ultraspurenbereich kann die Inversvoltammetrie an Quecksilberelektroden eingesetzt werden. Sehr empfindlich ist auch die Graphitrohr-AAS von Cadmium. Hierbei können noch $0,003$ $\mu\text{g/l}$ nachgewiesen werden. Das relativ leicht flüchtige Element verträgt dabei keine hohe Pyrolysetemperatur. Ein Matrixmodifizierer wie Palladium-Magnesiumnitrat kann Abhilfe schaffen.

1.7. Technische Anwendungen von Cadmium

Cadmium ist dem Zink und Quecksilber chemisch sehr ähnlich und liegt folglich stets in Zinkmineralien (wenn auch in geringen Mengen) vor. Es hat bei

200 °C bereits einen Dampfdruck von ca. 10 – 3 bar. Aus dem Dampf des unedlen Metalls bildet sich sofort flüchtiges Cadmiumoxid, welches als dünner Film leicht Anlauffarben („Pfauenauge“) bildet. Cadmium wird deshalb primär aus den Flugstauben bei der Zinkverhüttung gewonnen.

Cadmium ist aus der Technik nicht mehr wegzudenken. Hier kann man eine Vorstellung davon bekommen, welche bedeutende Rolle ein Schwermetall trotz seinem vergleichsweise zuerst geringen Vorkommen und seiner Giftigkeit spielt. Dabei bleibt die insgesamt pro Jahr benötigte Cadmiummenge von ca. 1.800 t annähernd konstant. Wegen der hohen Toxizität von Cadmium ist dessen Bedeutung aber abnehmend¹.

Farben

- Pigmentfarben wie Cadmiumsulfo-selenid Cd (S,Se) oder Cadmium-Zinksulfid (Cd,Zn,S) sind aufgrund ihrer guten chemischen Beständigkeit und ihrer Lichtechtheit gelbe oder rote Pigmente für Lacke und Kunststoffe (mittlerweile geringe Praxisbedeutung wegen möglicher Gesundheitsgefährdung, vor allem bei der Verbrennung entsprechender Artikel). Erstes findet vor allem bei der Färbung von Selenrubingläsern, mit denen die teuren Goldrubingläser nachgeahmt werden, oder bei der Herstellung von roten Selenglasuren Verwendung. Vermischt man Cadmiumgelb mit Chromoxidhydratgrün, entsteht eine grüne Farbe, die sich für Tarnanstriche eignet, da sie auf Luftaufnahmen nicht vom grünen Gras unterscheidbar ist².

- Rötliche Lüsterfarben (Anlauffarben) für Jugendstilglas, Keramik, Porzellan sind u. a. aufgedampfte Cd-Verbindungen.

- Leuchtstoffröhren enthalten häufig Pigmente auf Zink- oder Cadmiumbasis (Sulfide oder Silikate), die die UV-Strahlung des Primärvorganges in sichtbares Licht umwandeln (Phosphoreszenz). Dadurch wird der Wirkungsgrad der Lichtquelle stark erhöht. Cadmiumoxid als Leuchtstoff in Schwarz-Weiß-Fernsehröhren sowie Zusatz in Blau- und Grünphosphor von Farb- röhren.

¹ Seit Dezember 2011 ist es in Schmuck, Legierungen zum Lötten und in PVC in der Europäischen Union verboten.

² Wegen der Giftigkeit hat man inzwischen auf Cadmiumpigmente fast vollständig verzichtet.

Elektrotechnik

- Ein großer Anteil wird für Elektroden in Akkumulator-Batterien eingesetzt, zum Beispiel in Ag-Cd- oder Ni-Cd-Akkumulatoren³. Elektroden im Cd/Ni-Akkumulator enthalten Cd-Überzüge und Cd-Verbindungen.

Ni/Cd-Akkumulatoren sind die verbreitetsten Klein-Akkus in Technik und Freizeit (Mignonzellen). Diese Elemente zeichnen sich durch besonders gute Reversibilität aus. Sie beruhen auf folgendem, allerdings vereinfachtem Zellschema:



Die stromliefernde Gesamtreaktion des Ni/Cd-Elements lässt sich wie folgt formulieren:



Da Cadmium giftig und selten ist, liegt es nahe, nach Wegen zu suchen, dieses Metall durch andere Metalle zu substituieren. Die aus Spannungsgründen in Frage kommenden Metalle Zink oder Eisen scheiden aus, da sie beim Ladevorgang Wasserstoff bilden, also Gasen, oder sich beim Entladungsvorgang wie eine Batterie irreversibel auflösen. Cadmium dagegen hat eine sehr hohe Überspannung gegenüber Wasserstoff, so dass sich eher Cd_2^+ entlädt als H^+ .

- Gleichrichter entfalten ihre Wirkung durch Cd/Ni-Kontakte.
- Elektrisch leitende Überzüge auf Kunststoffen werden u. a. durch Aufdampfen von Cadmium im Vakuum hergestellt, wodurch die schnelle Bildung von CdO verhindert wird.
- zur Herstellung von Halbleitern.
- früher in den Weston-Normalelementen zur Festlegung von einem Volt, der Maßeinheit der elektrischen Spannung.
- Cadmium-Ionen zur Blockade spannungsaktivierter Calciumkanäle in der Elektrophysiologie.

³ Cadmiumhaltige Akkus sind heute in Europa - mit Ausnahme von bestimmten Spezialanwendungen - verboten. So setzte Deutschland im Jahr 2009 ein Batteriegesetz um, das Beschränkungen für den Einsatz von Cadmium und Quecksilber in Batterien festsetzt.

Korrosionsschutz

- Große Bedeutung hat Cadmium als Korrosionsschutz von Eisen und Stahl, die durch sog. Vercadmung gegen Außeneinwirkung geschützt werden. Cadmium ist eigentlich unedel, bildet aber rasch einen dünnen, festhaftenden Oxidbelag aus (Passivierung). Es kann deshalb als Überzug andere unedle Metalle vor Oxidation schützen.

- Es ist deswegen Bestandteil von älteren Rostschutzfarben.

- Cadmiumüberzüge stellt man durch Elektrolyse von CdSO_4 - oder $[\text{Cd}(\text{CN})_4]_2$ - Lösungen (Galvanik, Cadmieren) her.

Legierungen

- Niedrigschmelzende Legierungen mit Zinn, Blei und Bismut werden für Sprinkleranlagen eingesetzt (z. B. Lagerwerkstoffe oder Woodsches Metall; Schmelzpunkt 70°C).

- Lagermetalle für schnelldrehende Motoren sind Cd-Legierungen (z. B. 97% Cd + Ni, Cu, Ag).

- Lotmetalle waren früher cadmiumhaltige Legierungen. Sie dienten zum Löten von Aluminium, Gold und Silber. Dabei wurde besonders viel CdO freigesetzt. Lungenödeme waren die entsprechende Berufskrankheit.

- Cadmium-Bismut-Legierungen für Schmelzsicherungen.

- Silber-Cadmium-Legierungen als Desoxidationsmittel in der Herstellung von Sterling-Silber.

- bei Schmuckwaren: goldgrüne Gold-Cadmium-Legierungen.

Kerntechnik

- Cadmium absorbiert leicht Neutronen und vermag deshalb Kettenreaktionen abzubremesen. Aus diesem Grund erfolgt die Schnellabschaltung von Kernreaktoren durch Regelstäbe aus Cd.

- Das Isotop Cd – 113 weist einen hohen Neutroneneinfangquerschnitt auf und wird in der Kernreaktortechnik in Form von Legierungen mit Silber und Indium für Brems- und Kontrollstäbe eingesetzt.

- als Quelle von energiereicher Gammastrahlung (rund 7 MeV) aus thermischen Neutronen zur späteren Erzeugung von Positronen durch Paarerzeugung.

Katalysatoren

- Ein Beispiel unter vielen ist der cadmiumhaltige Mischkatalysator bei der Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Kunststoffstabilisatoren

- Cadmiumstearat, das Cd-Salz der Stearinsäure, schützt neben analogen Pb- und Cu-Salzen PVC und andere Kunststoffe gegen Lichteinflüsse. Es sorgt für dauerhafte Transparenz und bewirkt gleichzeitig Verbesserung der Wetterbeständigkeit etwa bei Fensterrahmen aus PVC. Heute gibt es für Cd Ersatzstoffe.

- Cadmiumseifen, die Cadmiumsalze von Fettsäuren, dienen als Stabilisatoren für Kunststoffe, zum Beispiel für PVC (unempfindlich gegen Licht, allerdings mittlerweile von geringer Praxisbedeutung wegen möglicher Gesundheitsgefährdungen).

- früher als Schmiermittel in Scheibenbremsen.

Leuchttechnik

- Die Verbindung CdS wird als Photoleiter in Belichtungsmessern verwendet, deren spektrale Empfindlichkeit der des menschlichen Auges gleicht.

- Cadmiumtellurid als infrarotempfindlicher Sensor für Kameras (focal plane arrays).

- Cadmium-Lampe.

- Die $L\alpha_{1,2}$ Übergänge von Cadmium liegen in dem Bereich der Helium-ähnlichen Argon und wird als Referenz eingesetzt. Cadmium wird mit Hilfe einer Röntgenröhre zur Fluoreszenz angeregt. Für die Referenz ist eine Vakanz in der L-Schale vonnöten.

- in Dünnschicht-Solarzellen als Cadmiumtellurid oder Cadmiumsulfid zur Stromerzeugung.

1.8. Cadmium-Emission und Cadmium-Recycling

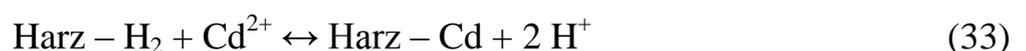
Beim Erhitzen oder bei der Verbrennung von cadmiumhaltigem Material (etwa in den MVA) entstehen Dämpfe von metallischem Cadmium und Cadmiumoxid. Diese schlagen sich an den weniger heißen Stellen des Reaktionsraumes (z. B. im Flugstaubfilter oder im Schornstein) nieder oder gelangen direkt in die nähere Umgebung. Aus diesem Grunde müssen auch die Abgase der Zinkerzverhüttung ausreichend gefiltert werden. Da Cadmium auch (in geringen Mengen) in der Kohle vorkommt, sind auch die Flugaschen von Kohlekraftwerken wegen des hohen Durchsatzes von Kohle stark belastet.

Neben dem Luftpfad ist die Hauptquelle für den Bodeneintrag von Cadmium die zunehmende Düngung. Aber auch ungereinigte Phosphorminerale enthalten Cadmium.

Da (wie gezeigt) auf den Einsatz von Cadmium vielfach nicht verzichtet werden kann und das Metall weiterhin sehr selten und teuer ist, hat man gerade für Cadmium - anders als für wesentlich häufiger vorkommende Schwermetalle wie Kupfer oder Blei - eine besonders ausgefeilte Recyclingtechnologie entwickelt. Wegen der kleinen Konzentrationen von Cadmium in seinen Produkten ist sein Recycling primär ein Anreicherungsproblem. Die Verfahren hierzu entsprechen denen der Gewinnung von Cadmium als Nebenprodukt bei der Zinkerzverhüttung, wo man die Flugstäube aufarbeitet. Beim Recycling wird deshalb cadmiumhaltiges Material erhitzt und das gebildete Cadmiumoxid mit den Flug- oder Filterstäuben aufgefangen.

Die gesammelten Flugaschen und Filterstäube werden mit Schwefelsäure ausgelaugt. Das dabei gebildete Cadmiumsulfat wird mit Zinkstaub zum Metall reduziert (zementiert).

Eine große Rolle spielt auch die Rückgewinnung von Cadmium aus Galvanikbildern durch saure Ionenaustauscher. Bei diesen werden Metall-Ionen reversibel gegen H⁺-Ionen ausgetauscht:



Neuerdings bedient man sich hierzu komplexierender Ionenaustauscher, die Cadmium-Ionen selektiv zu binden vermögen.

Es ist für den Menschen ein sehr giftiges Material und sollte mit großer Vorsicht behandelt werden. Besonders sollte eine zu starke Erhitzung des Metalls vermieden werden, da Cadmiumrauch große Schäden in den Lungen anrichten kann.

2.1. Cadmiumoxid

Cadmiumoxid ist eine chemische Verbindung des Cadmiums und zählt zu den Oxiden. Die Substanz ist in 2 Formen bekannt: als amorphes Pulver oder kristalline Verbindung, die sich in ihren Eigenschaften deutlich unterscheiden. Cadmiumoxid kommt in der Natur in Form des seltenen Minerals Monteponit vor und

Cadmiumoxid lässt sich durch die Oxidation von Cadmiumdampf mit Sauerstoff oder von Cadmiumschmelzen mit anderen Oxidationsmitteln gewinnen. Es entsteht mit roter Flamme als brauner Rauch beim starken Erhitzen von Cadmium an der Luft.

Alternativen sind die thermische Zersetzung von Cadmiumcarbonat oder Cadmiumnitrat. Auch beim Rösten von Cadmiumsulfid entsteht Cadmiumoxid [7].

Amorphe Form ist ein gelbrotes, braunrotes bis braunschwarzes je nach Partikelgröße Pulver mit einer Dichte von $6,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [81]. Es ist leicht reduzierbar, unlöslich in Wasser und Basen, leicht löslich in verdünnten Säuren, Ammoniak, Ammoniumsalz- und Alkalicyanid-Lösungen sowie Natriumcyanidlösung. Beim starken Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre wandelt es sich in das kristalline Cadmiumoxid um. Dieses ist dunkelrot, beim Erhitzen ändert sich die Farbe jedoch zu Schwarz.

Cadmiumoxid kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Raumgruppen-Nr. 225) mit dem Gitterparameter $a = 4,695 \text{ \AA}$ sowie vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur entspricht damit der Natriumchloridstruktur. Es handelt sich bei Cadmiumoxid wie bei Zinkoxid um ein nichtstöchiometrisches Oxid, bei dem ein geringer Unterschuss an Oxidionen im Vergleich zu den Cadmiumionen herrscht. Dies wird im Gegensatz zu Zinkoxid, bei den zusätzlichen Zinkion in tetraedrischen Zwischengitterplätzen vorhanden sind durch Fehlstellen im Oxidgitter verursacht. Durch unterschiedliche Anzahl an Fehlstellen je nach Temperatur wird auch die typische Farbänderung verursacht.

Cadmiumoxid ist ein II-VI-Verbindungshalbleiter mit einem für ein Salz geringen spezifischen Widerstand von $5.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bei 0°C und einer Bandlücke von 2,16 eV.

Kristalline Form kommt in oktaedrischen Kristallen und zwar in der Galmeilagerstätten auf Sardinien vor. Die Substanz sublimiert bei etwa 700° . Die braunen Kristalle sind geruchlos und nicht brennbar. Beim Erhitzen zersetzt sich der Stoff und bildet dabei sehr toxische Dämpfe. Mit Magnesium erfolgt beim Erhitzen eine heftige Reaktion. Dabei besteht immer akute Brand- und Explosionsgefahr [8].

Cadmiumoxid wird bei der Herstellung von Leuchtstoffen im Oszilloskop, Halbleitern, Silberlegierungen und Batterien, Selenfotodioden, als Katalysator in der chemischen Industrie, z.B. bei der Herstellung stark ungesättigter Alkohole, in der Galvanotechnik verwendet [9].

Cadmiumoxid wird als Zusatz, als Pigment zu Malerfarben und zwar als Glaszusatz für Anlaufgläser, in der Keramik, spezielle Farbgeläser, die ihre Färbung erst nach einer Temperung (Wärmebehandlung) annehmen, und als Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysator bei der Hydrierung ungesättigter Fettsäuren bzw. ihrer Ester in der organischen Synthesechemie verwendet. Cadmiumoxid wird als Additiv in Elektrolytbädern verwendet.

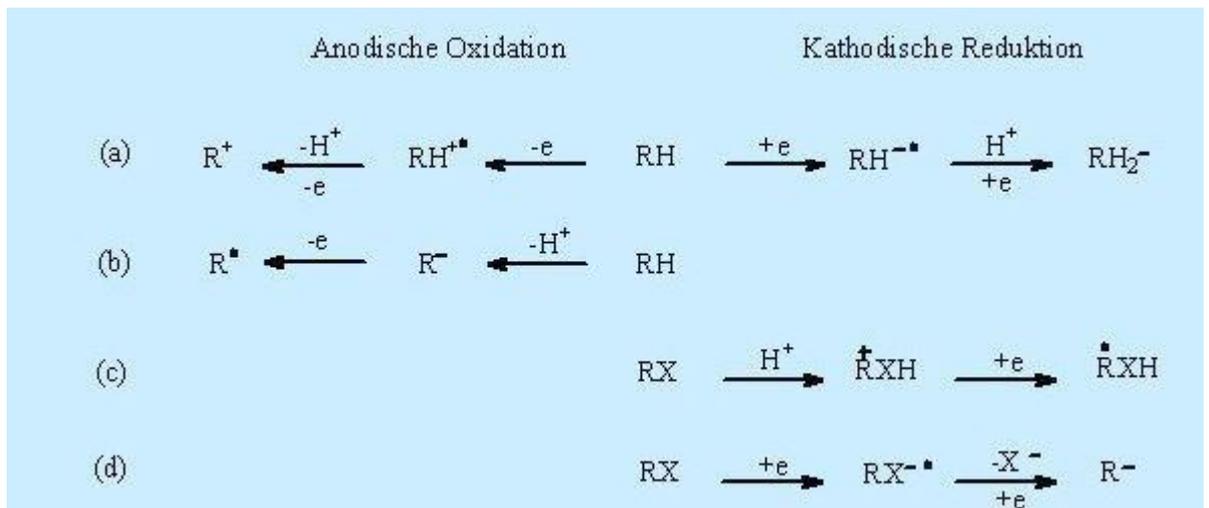
CdO wurde wegen seiner hohen Toxizität im 2. Weltkrieg von den USA auf seine Verwendbarkeit als chemischer Kampfstoff untersucht. Cadmiumoxid ist wegen seiner Flüchtigkeit (Sublimation) die gefährlichste Cadmiumverbindung überhaupt.

Der Giftigkeit von Cadmiumoxid ist erst seit 50 Jahren bewusst. Und dabei ist das Oxid so giftig wie das Phosgen COCl_2 . Der MAK-Wert beträgt $0,1 \text{ mg/m}^3$ Luft. Typische akute Vergiftungserscheinungen sind Lungenödeme. Auch im Zigarettenrauch ist Cadmiumoxid enthalten. So erhöht sich beim Konsum von 10 Zigaretten pro Tag die tägliche Cadmiumaufnahme um 30%.

3.1. Organische Elektrosynthese

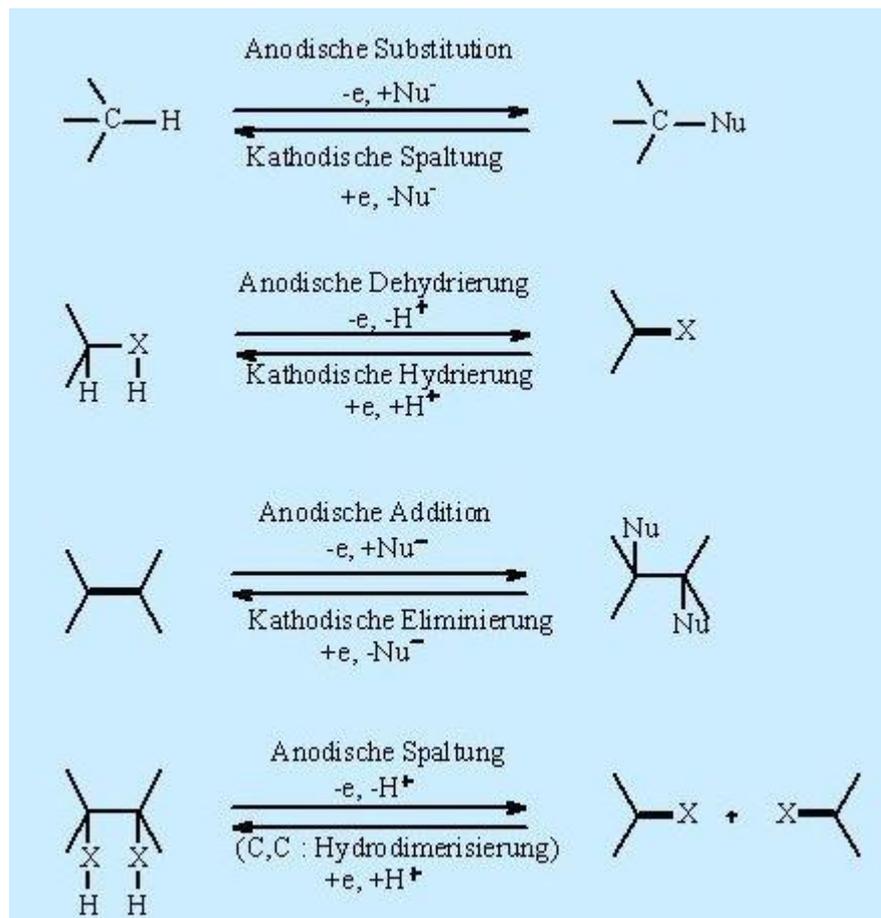
Die organische Synthese macht neue Verbindungen aus beschriebenen Substanzen zugänglich. Sie werden benötigt für die Bereitstellung biologischer Aktivitäten oder neuer Materialeigenschaften, für Strukturbeweise, als Stütze mechanistischer Abläufe oder theoretischer Vorhersagen. Zwei Typen von Reaktionen werden in der Synthese genutzt: C,C-Verknüpfungen zum Aufbau großer Moleküle aus kleinen Bausteinen und Funktionsgruppenumwandlungen zur Einführung chemisch und physikalisch wirksamer Gruppen in das Molekül. Methoden dazu sind unter anderem Substitutionen und Additionen mit Nukleophilen, Elektrophilen und Radikalen, Cycloadditionen oder die Übergangsmetallkatalyse.

In der organischen Elektrosynthese werden reaktive Zwischenstufen genutzt, die durch Elektronenübertragung an der Elektrode erhalten werden. Wenn man von neutralen Verbindungen ausgeht sind dies an der Anode Radikalkationen, die durch Abgabe eines Protons und eines weiteren Elektrons auch zu Carbokationen führen können. An der Kathode bilden sich Radikalanionen, die durch Aufnahme eines Protons und eines weiteren Elektrons auch Carbanionen liefern können. Radikale werden anodisch aus Anionen von Säuren und kathodisch aus protonierten Carbonylverbindungen erhalten. Halogenverbindungen können durch eine kathodische Kohlenstoff-Halogen Spaltung in Radikale bzw. durch eine zweite Elektronenübertragung in Carbanionen überführt werden (Schema 1). Die Zwischenstufen können unter C,C-Verknüpfung radikalisch kuppeln oder dazu mit Kohlenstoff-Nukleophilen bzw. Kohlenstoff-Elektrophilen umgesetzt werden.



Schema 12 – Anodische und kathodische Bildung reaktiver Zwischenstufen

Die Zwischenstufen erlauben weiterhin Funktionsgruppenumwandlungen wie Substitution, Dehydrierung, Addition, Spaltung und Eliminierung. Dies geschieht durch Addition von Heteroatom-Nukleophilen, Deprotonierung, Protonierung und Abspaltung von Substituenten (Schema 2) [24].



Schema 13 – Anodische und kathodische Funktionsgruppenumwandlungen

Neben dem einfachen und schonenden Zugang zu reaktiven Zwischenstufen ermöglicht die organische Elektrosynthese die oxidative und reduktive Reaktivitätsumpolung. Auf diesem Wege können zwei Nucleophile einstufig verknüpft werden, indem eines anodisch zum Elektrophil (z.B. Radikalkation) umgepolt wird, dafür sind in den üblichen chemischen Umsetzungen mindestens zwei Reaktionsschritte nötig. Das gleiche gilt spiegelbildlich für Elektrophile an der Kathode. Besonders wirksam ist dieses Prinzip in Cyclisierungen, wo in der acyclischen Verbindung eines von zwei Elektrophilen kathodisch zum Nucleophil umgepolt wird. Ähnliches ermöglicht die Kombination mit der Elektronenübertragung bei Funktionsgruppenumwandlungen. So lässt sich in der anodischen Substitution der Wasserstoff einer CH-Bindung als Proton gegen ein Nucleophil austauschen, oder es können zwei Nucleophile anodisch an eine Doppelbindung addiert werden. Solche Reaktionen sind üblicherweise nur mehrstufig möglich. In der indirekten Elektrolyse wird das Elektron von einem Mediator übertragen, der anschließend wieder elektrochemisch aktiviert wird. Auf diesem Wege können selektive Oxidations- bzw. Reduktionsmittel elektrochemisch regeneriert und damit katalytisch eingesetzt werden [25].

Die organische Elektrosynthese findet Anwendung im Labor und im technischen Maßstab. Letzteres etwa in der Produktion von bis zu 300.000 t Adipodinitril pro Jahr bei der kathodischen Hydrodimerisierung von Acrylnitril. An C,C-Verknüpfungen sind unter anderem beschrieben die Hydrodimerisierung von elektronenarmen Olefinen oder die Kupplung von Carbonylverbindungen zu Pinakolen an der Kathode, die Dehydrodimerisierung elektronenreicher Olefine oder Aromaten oder die decarboxylierende Kupplung von substituierten Alkylresten in Carbonsäuren (Kolbe Elektrolyse) an der Anode. Bei den Funktionsgruppenumwandlungen sind zu nennen: Einstufige anodische Substitutionen von aliphatischen wie aromatischen CH-Bindungen durch eine Reihe von Nucleophilen oder die kathodische trans-Hydrierung von Doppelbindungen. Die Potentialselektivität kathodischer Eliminierungen und Spaltungen wird zur gezielten Deblockierung in der Schutzgruppenchemie genutzt. Metallorganische Verbindungen

werden zugänglich durch kathodische Reduktion von Alkylhalogeniden oder durch anodische Oxidation von Grignardverbindungen, wobei das Elektrodenmetall mit den elektrochemisch erzeugten Radikalen reagiert.

Die Ausrüstung für die organische Elektrosynthese einfach und preiswert. In einer Becherglaszelle werden durch einen Teflonstopfen die Stromzuführungen für Anode und Kathode, die Luggin-Kapillare (Elektrolytbrücke zwischen Arbeits- und Referenzelektrode in potentialkontrollierten Elektrolysen) und ein Thermometer gehalten. Als Elektroden werden Graphit- oder Glaskohlenstoffscheiben, dünne Platinfolien, die durch einen Teflonrahmen gestützt werden, auf Graphit abgeschiedenes Bleidioxid oder ein Stahlblech verwendet. Als Stromquelle dient für stromkontrollierte Elektrolysen ein Netzgerät oder zwei Autobatterien. Für spannungskontrollierte Elektrolysen stellt man per Hand am Gleichstromnetzgerät das Potential zwischen einer Referenzelektrode und der Arbeitselektrode ein oder man benutzt bequemer aber etwas teurer einen Potentiostaten. Über Ausrüstung, praktisches Vorgehen und Reaktionsmöglichkeiten gibt es aktuelle Literatur, die nahezu jede Frage beantwortet [82].

Schlußfolgerung

Die Primärliteratur ist durchgearbeitet, die Produktionsweisen von Cadmiumoxiden und die Anwendung von Cadmium sind untersucht, es war außerdem die organische Elektrosynthese betrachtet.

Es wurde ein sehr giftiges, chemisches Element Cadmium untersucht. Cadmium ist ein weißes, silbrig glänzendes, relativ weiches, hämmerbares, an der Luft matt werdendes, dehnbares, duktiles, walzbares und ziehbares Metall.

Cadmium kommt in Zink-, Blei- und Kupfererzen und als Greenockit (CdS) und Otavit (CdCO_3) vor. In Industriegebieten, in denen bei der Schmelze und Raffinierung von Zink, Blei und Kupfer Rauchgase entstehen, kann sich das Cd in Form von CdO in der Umgebung auf Böden niederschlagen.

Cadmium ist aus der Technik nicht mehr wegzudenken. In der kurzen Liste der Anwendung von Cadmium stehen: Farben, Elektrotechnik, Korrosionsschutz, Legierungen, Kerntechnik, Katalysatoren, Kunststoffstabilisatoren, Leuchttechnik.

Cadmiumoxid ist eine chemische Verbindung des Cadmiums und gehört zu den Oxiden. Cadmiumoxid kann man durch die Oxidation von Cadmiumdampf mit Sauerstoff oder von Cadmiumschmelzen mit anderen Oxidationsmitteln zu gewinnen. Es wird mit roter Flamme als brauner Rauch beim starken Erhitzen von Cadmium an der Luft entstanden.

Cadmiumoxid wird bei der Produktion von Leuchtstoffen im Oszilloskop, Halbleitern, Silberlegierungen und Batterien, Selenfotodioden, als Katalysator in der chemischen Industrie und in einigen anderen Bereichen verwendet.