

Литература

1. Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Янсон У.М. Исследование возможности извлечения редких элементов из черносланцевых пород. Москва: ГИАБ, № 4. – 2015. – 124 с.
2. Балахонова А.С. Рениевое оруденение диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Ленинградская область): Дис. ... канд. мед. наук. – СПб, 2014. – 125 с.
3. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – М., 2010. – №5. – С. 19 – 23.
4. Шмирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. – М.: Кучково поле, 2010. – С. 29 – 40
5. Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Степанова В. В. Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексобразователей на флотационные свойства платины // ФТГТРПИ. – 2008. – №3.
6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев Л.: Наука, 1988. – 272 с.

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ****Е.В. Попова, А.М. Устюгов, Н.В. Усольцева****Научные руководители ст. преподаватель Н.В. Усольцева, профессор В.В. Коробочкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

Несмотря на наличие широкого спектра областей применения оксидов металлов, промышленное использование природных оксидов металлов ограничивается их фазовой неоднородностью, полидисперсностью и низкой реакционной способностью. Таким образом, природные соединения металлов, в частности, оксиды металлов можно рассматривать как исходное сырье для получения материалов с характеристиками, необходимыми для их промышленного использования.

Известно, что неравновесные условия в процессе синтеза способствуют формированию высокодисперсных продуктов [1, 2]. Проведение электролиза в неравновесных условиях позволяют получать оксиды металлов [3, 4] и оксидные системы [5, 6], характеризующиеся высокой дисперсностью, развитой пористой структурой и низким содержанием примесей. Высокоразвитая пористая структура оксида алюминия обуславливает его широкое применение в различных каталитических и сорбционных процессах. Для повышения эффективности данных процессов синтезируют материалы на основе оксида алюминия, содержащие оксиды других металлов, в частности, оксид никеля [7, 8].

Оксидная система $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть использован как носитель кислорода в процессе горения топлива [8]. Отсутствие прямого контакта между топливом и воздухом, используемым при горении, предотвращает возможность предотвращения выделения CO_2 в атмосферу с непрореагировавшим кислородом воздуха, то есть позволяет избежать негативного воздействия на окружающую среду. Установлено, что объемный катализатор $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуется большей активностью и селективностью при парциальном окислении метана в синтез-газ, чем нанесенный катализатор вследствие того, что никель распределен не только на поверхности носителя, но и в его каркасе [9]. При этом содержание Ni в образце оказывает влияние как на конверсию метана, так и на количество образующегося углерода [10].

Данная работа направлена на исследование возможности получения никель-алюминиевой оксидной системы при совместном электрохимическом окислении никеля и алюминия под действием переменного тока.

В качестве электродов использовались пластины из никеля марки Н-0 по ГОСТ 849-2008 и алюминия марки А-0 по ГОСТ 11069-2001. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока с растворимыми электродами проводилось в растворах хлорида натрия («ч.д.а.») с концентрациями 3, 15 и 25 % мас. Выбор электролита обусловлен тем, что хлорид натрия в наибольшей степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к электролитам: высокая электропроводность раствора, инертность к металлическим никелю и алюминию, а также к оксидам данных металлов. Фазовый состав образцов определялся рентгенофазовым анализом (РФА), проводимым с помощью дифрактометра ДРОН 3М в следующих условиях: $S_{\text{иКд}}$ -излучение ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), $I = 25 \text{ мкА}$, $U = 35 \text{ кВ}$, скорость съемки $4 \theta/\text{мин}$, область сканирования углов (2θ) $10-70^\circ$. База данных PDF 2 использовалась для определения фазового состава.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, представленным на рис. 1, продукты индивидуального окисления никеля и алюминия в растворе с концентрацией 15 % мас. и при плотности тока $1,5 \text{ А/см}^2$, обеспечивающей протекание процесса окисления металлов с наибольшей скоростью, состоят из безводного ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, JSPDS 14-0117) и гидратированного ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JSPDS 22-0444) гидроксидов никеля, оксигидроксидов никеля (NiOOH , JSPDS 06-0075), $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}$, JSPDS 40-1179) и оксигидроксида алюминия (бемит AlOOH , JSPDS 17-0940), соответственно. Широкие нечеткие пики бемит свидетельствуют о том, что при переменноточковом окислении алюминия формируется слабокристаллизованное соединение с дефектной структурой.

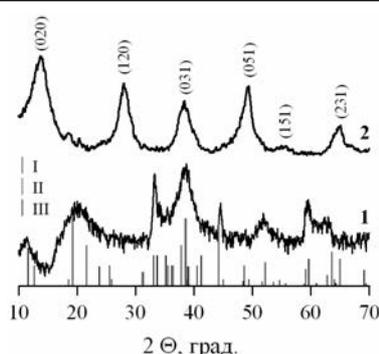


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов индивидуального электрохимического окисления никеля (1) и алюминия (2) в растворе хлорида натрия с концентрацией 15 % мас. при плотности тока 1,5 А / см² (I – Ni(OH)₂, II – Ni₂O₃·H₂O, III – Ni(OH)₂ · H₂O)

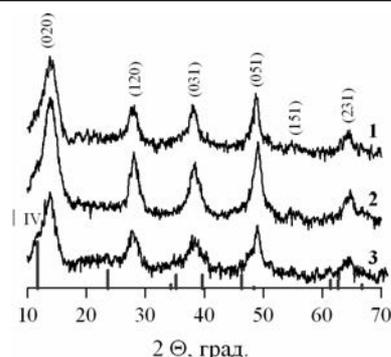


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов совместного электрохимического окисления никеля и алюминия в растворах хлорида натрия с концентрациями 3 (1), 15 (2) и 25 (3) % мас. при плотности тока 1,5 А / см² (IV – Ni₅Al₄O₁₁ · 18H₂O)

Поскольку скорость окисления алюминия значительно превышает скорость окисления никеля, состав образцов, полученных при совместном электрохимическом окислении металлов, представлен преимущественно продуктами окисления алюминия. Помимо никель- и алюминий-содержащих фаз, входящих в состав продуктов индивидуального окисления металлов, формируется гидрат никель-алюминиевого оксида (Ni₅Al₄O₁₁ · 18H₂O, JCPDS 22-0452); содержания гидрата и оксигидроксидов никеля возрастают по мере увеличения концентрации раствора электролита, использованного для проведения электрохимического окисления металлов (рис. 2).

Независимо от фазового состава никель- и алюминий-содержащих соединений при термообработке формируются оксиды никеля NiO и алюминия Al₂O₃ [11]. Таким образом, для определения состава продуктов окисления изменения масс электродов пересчитывали на указанные оксиды. Содержание оксида никеля в оксидной системе возрастает в 2-4 раза при увеличении концентрации от 3 до 25 % мас. и в 2-6 раз при изменении плотности тока от 0,5 до 1,5 А / см² (рис. 3).

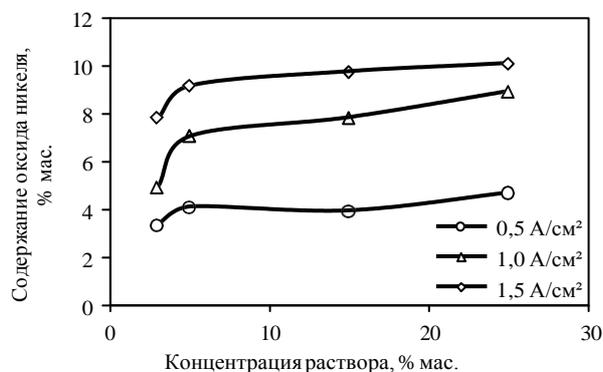


Рис. 3. Зависимость содержания оксида никеля в никель-алюминиевой оксидной системе от концентрации раствора хлорида натрия

Таким образом, варьирование в указанных пределах условий проведения процесса совместного электрохимического окисления никеля и алюминия позволяет получать оксидную систему с содержанием оксида никеля от 3 до 10 мас. %.

Литература

1. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – Москва, 2004. – № 2. – С. 157 – 170.
2. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
3. Коробочкин В.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А., Усольцева Н.В. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2010. – Т. 317. – №3. – С.13 – 16.
4. Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Бочкарёва В.В. Фазовый состав и пористая структура нанодисперсных оксидов олова, полученных электрохимическим синтезом на переменном токе // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 10. – С. 1071 – 1077.

5. Долинина А.С., Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А. Исследования фазового состава продуктов электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония // Перспективные материалы. – 2014. – №5. – С. 77 – 80.
6. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59 – 63.
7. Enger B.Ch., Lødeng R., Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 346. – Is. 1–2. – P. 1 – 27.
8. Gayán P., Dueso C., Abad A., Adanez Ju., Diego L.F., Garcia-Labiano F. $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition–precipitation methods // Fuel. – 2009. – V. 88. – Is. 6. – P. 1016 – 1023.
9. Horiguchia Ju., Kobayashya Ya., Kobayashya S., Yamazakia Yu., Omataa K., Nagaob D., Konnob M., Yamadac M. Mesoporous $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for high pressure partial oxidation of methane to syngas // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 392. – 86 – 92.
10. Huang X., Sun N., Xue G., Wang Ch., Zhan H., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sunc Yu. Effect of pore geometries on the catalytic properties of $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in CH_4 reforming of methane // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 21090 – 21098.
11. Lazić M.M., Hadnađev M.S., Vročković B.S., Obadović D.Ž., Kiss E.E. Influence of excess sodium ions on the specific surface area formation in a $\text{NiO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by different methods // Science of Sintering. – 2008. – V. 40. – Is. 2. – P. 175 – 184.

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЕ МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ

А.И. Прима, Н.В. Войтенко

Научный руководитель доцент А.С. Юдин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение

В горнодобывающей промышленности существует ряд производственных процессов, связанных с разрушением негабаритов горных пород, откола породы от массива, бурение скважин при проходке выработки, дробление и измельчение породы при обогащении руды и т.д. Для выполнения такого рода задач обычно используются взрывчатые вещества (ВВ) и механические способы разрушения [4]. Несмотря на широкий ряд достоинств традиционных методов разрушения, все они имеют свои недостатки. Например, применение взрывчатых веществ экологически небезопасно и требует эвакуации персонала из зоны возможного поражения, что приводит к остановке других работ. От сейсмического воздействия взрыва могут быть повреждены коммуникации, оборудование и строения. Механическое оборудование подвержено значительному износу, что нередко приводит к преждевременной поломке или необходимости дорогостоящего ремонта рабочего инструмента. Одним из наиболее важных факторов является то, что структура горных пород и бетона обладает высоким сопротивлением к сдавливающим воздействиям, поэтому механическое воздействие не всегда приносит желаемый результат. По этим причинам возрастает актуальность поиска альтернативных способов разрушения, обладающих высокой эффективностью и низкими удельными энергозатратами при разрушении. Многочисленные исследования, проводимые различными научными центрами в крупных странах, неоднократно демонстрировали достоинства электроразрядной технологии для разрушения твердых материалов [5-7].

Электроразрядные методы разрушения горных пород

Электрический разряд в сравнении с ВВ имеет неоспоримое достоинство, это возможность контролировать энерговыделение в разрядном контуре, так как подвод энергии в канал разряда происходит от емкости накопителя, и может регулироваться в широких пределах по величине и во времени, создавая оптимальные условия нагружения твердого тела в зависимости от его природы и размера разрушаемых фрагментов. Многие известные исследователи неоднократно отмечали, что по энергетической эффективности, применительно к таким процессам как бурение, резание, снятие поверхностного слоя и т.д., электроимпульсный способ заметно предпочтительнее большинства других способов разрушения [3, 5, 6].

Необходимым условием развития процесса разрушения является передача некоторого количества энергии разрушаемой среде от внешних источников. В основе электроразрядного способа разрушения лежит использование энергии, выделяемой в плазменном канале электрического разряда при протекании через него мощного импульса тока. Фундаментально, можно выделить электрогидравлический метод разрушения, предложенный Л.А. Юткиным [8], суть которого отражена на рис. 1а, и электродинамический метод разрушения, он был зарегистрирован как научное открытие А.А. Воробьевым, Г.А. Воробьевым и А.Т. Чепиковым, в основе метода лежит электрический пробой твердого тела с использованием высокого импульсного напряжения, соответствующего по амплитуде электрической прочности породы, как показано на рис. 1б [5, 6].

При реализации электродинамического разрушения, или как его еще называют электроимпульсного способа разрушения, требуется создать особые условия для пробоя, которые бы гарантировали сквозной электрический пробой твердого тела и исключали возможность электрического разряда по его поверхности. На импульсном напряжении, в диапазоне времени воздействия менее 10^{-6} с электрическая прочность горных пород становится ниже прочности диэлектрической жидкости, а при временах импульса напряжения менее 10^{-7} с ниже прочности технической воды. Требуемое условие для соотношения пробивных напряжений сквозного пробоя