

Балмаинов Михаил Александрович

**Процесс электрохимического синтеза
нанопорошков оксидов олова с использованием
переменного тока и его аппаратное обеспечение**

Специальность:

05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии института природных ресурсов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коробочкин В. В.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Сваровский А. Я.
доктор технических наук, профессор
Полтавцев В. И.

Ведущая организация – **Ангарская государственная техническая академия**, г. Ангарск

Защита состоится «5» декабря 2011 года в 14⁰⁰ на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, 2 корпус, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Автореферат разослан «3» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т. С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработка эффективных способов получения наноразмерных порошков оксидов металлов обусловлена расширяющейся сферой их применения в современных технологиях. Нанодисперсные оксиды металлов обеспечивают прогресс в производстве катализаторов, сорбентов, пигментов, керамических и композитных материалов, сенсорных датчиков. Это, в частности, относится и к производству оксидов олова, без использования которых невозможно представить современную промышленность.

Хорошо изученные методы синтеза оксидов олова, такие как: термические, газофазные, плазмохимические, осаждения из растворов и другие позволяют получать нанодисперсные порошки, но вместе с тем обладают и рядом недостатков. Так метод осаждения характеризуется образованием большого числа микропор, распылительным пиролизом получают продукт, состоящий только из SnO_2 и имеющий макропоры в интервале 75–300 нм. Те и другие отличаются крайне низким суммарным объёмом пор.

Улучшение качества оксидов олова за счёт увеличения дисперсности, удельной поверхности и объёма мезопор, а также регулирование состава оксидной системы SnO-SnO_2 в широком диапазоне является в настоящее время актуальной задачей.

Работа выполнена по теме «Изучение химических процессов, фазообразование и модифицирование в системах с участием наноразмерных дискретных и плёночных структур» в рамках тематического плана НИР по заданию министерства образования и науки Российской Федерации (1.4.09).

Цель работы

Разработка процесса получения нанопорошков оксидов олова на основе установления корреляционных зависимостей между параметрами электрохимического синтеза на переменном токе и характеристиками продукта и его аппаратурное обеспечение.

В соответствии с поставленной в диссертационной работе целью определены следующие задачи исследований:

- Выявить кинетические закономерности процесса окисления металлического олова электролизом на переменном токе.
- Установить влияние условий электролиза и температуры термообработки на фазовый состав продукта электрохимического окисления металлического олова.
- Установить зависимость характеристик пористой структуры (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, диаметр пор) и дисперсности полученных продуктов от плотности переменного тока частотой 50 Гц и концентрации раствора электролита.
- Выявить основные стадии образования нанодисперсных оксидов олова, синтезированных электролизом с использованием переменного тока.
- Разработать методику расчёта основных параметров процесса и аппаратурного обеспечения электрохимического окисления металлического олова и предложить технологическую схему.

Научная новизна

- Установлены зависимости скорости электрохимического окисления олова на переменном токе с частотой 50 Гц от параметров электролиза (плотность тока от 1 до 3 А/см², температуры в интервале 40–100 °С и концентрации хлорида натрия в растворе от 3 до 25 % мас.). На основе экспериментальных данных получено уравнение, описывающее скорость процесса.
- Определено влияние параметров электролиза (плотность тока от 1 до 3 А/см², температуры в интервале 40–100 °С и концентрации хлорида натрия в растворе от 3 до 25 % мас.) и температуры обработки на фазовый состав продуктов электролиза. Показано, что при электролизе в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. образуется преимущественно SnO₂; в растворе хлорида натрия с концентрацией 25 % мас. смесь оксидов SnO₂ и SnO.
- Определены стадии процесса электрохимического окисления олова, включающие образование оксидов олова II и IV в барьерном слое и гидроксидов олова II и IV в адсорбционном слое с чередующимися процессами растворения и кристаллизации. Установлено, что стадии синтеза SnO (*p*-тип проводимости) отличаются от стадий синтеза SnO₂ (*n*-тип проводимости).
- Установлены корреляционные зависимости между параметрами электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов олова и характеристиками пористой структуры продуктов. В растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. образуются продукты, имеющие условный диаметр частиц 16–31 нм и удельную площадь поверхности, которая возрастает с ростом плотности тока в интервале 1–3 А/см² с 28,7 до 52,1 м²/г. Максимальное значение $S_{уд}$ (87,4 м²/г) получено для продукта, синтезированного в растворе хлорида натрия с концентрацией 15 % мас. при плотности тока 3 А/см².

Практическая ценность

- Разработана аппаратурно-технологическая схема получения нанодисперсных порошков оксидов олова, позволяющая получать при плотности переменного тока 1 А/см², концентрации хлорида натрия 15 % мас. и температуре электролиза 100 °С, продукт с условным диаметром частиц 10–12 нм, имеющим площадь удельной поверхности 87,4 м²/г, суммарным объемом пор 0,209 см³/г и диаметром пор 12–20 нм.
- Разработана методика расчета основных параметров процесса электрохимического окисления металлического олова на переменном токе с частотой 50 Гц.
- Получены исходные данные для проектирования аппаратурно-технологической схемы получения нанодисперсных оксидов олова электрохимическим способом.

Практическая ценность подтверждается актом об использовании результатов исследований.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2008 г.), пятой международной науч-

но-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург 2008), на IX Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи (Москва 2009).

Публикации

Основные результаты опубликованы в 12 работах, в том числе 3 статьи в специализированных научных журналах ВАК, получен патент на изобретение №2428380 от 10.09.2011.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, приложения и списка литературы, включающего 135 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 8 таблиц и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и целесообразность решаемых в работе задач, кратко изложены цель и сущность выполненных исследований.

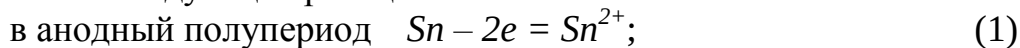
В **главе 1** рассмотрены физико-химические свойства оксидов олова, проведён анализ имеющихся литературных данных о существующих способах получения оксидов олова.

Учитывая опыт работы кафедры Общей химической технологии Томского политехнического университета в области электрохимического синтеза на переменном токе оксидов кадмия, цинка, титана, алюминия обоснована перспективность электрохимических методов для получения качественных оксидов олова. На основе современных представлений показана возможность получения нанодисперсных оксидов олова электрохимическим способом на переменном токе. Определены цель и основные задачи работы.

Глава 2 посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию факторов, влияющих на процесс электрохимического окисления оловянных электродов под действием переменного тока с образованием оксидов олова. Среди многих факторов, влияющих на процесс, наибольшее влияние оказывают плотность переменного тока, температура и состав электролита.

Исследование кинетики процесса получения фазовых оксидов олова электролизом на переменном токе проводилось по разработанной ранее оригинальной методике. Она позволяет определить скорость окисления олова при любых изменениях параметров процесса электролиза.

Возможные реакции процесса окисления олова на переменном токе отличаются от постоянноточковых процессов тем, что электроды меняют свою поляризованность с заданной частотой (в данном случае с частотой, равной 50 Гц). На одном и том же электроде протекают процессы окисления и восстановления. Так как исходный электролит, представляющий собой раствор солей, вводимых для обеспечения электропроводности и электрохимически неспособных реагировать на электродах, имеет *pH* близкий к нейтральной среде, то на оловянных электродах протекают следующие реакции:

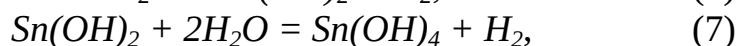
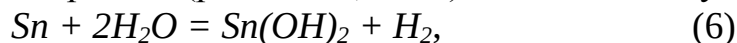




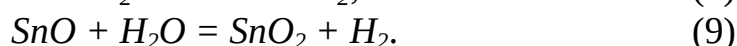
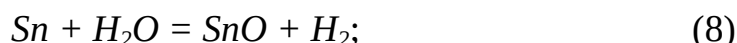
в катодный полупериод возможно протекание только одной реакции – восстановление водорода из воды:



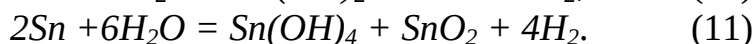
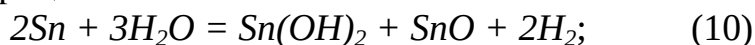
Тогда суммарный процесс (реакции 1, 2 и 5) выглядит следующим образом:



с учетом реакций (3), (4) и (5) суммарный процесс описывается уравнениями:



Следовательно, в результате электролиза должно происходить выделение водорода и образование смеси оксидов и гидроксидов олова (II и IV). Соотношение этих веществ (SnO , SnO_2 и $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$) в конечном продукте определяется параметрами процесса:



При этом гидроксид олова образуется в приэлектродном слое, а оксид – на поверхности электрода.

Используя уравнения (1–11) легко определить количество выделившегося водорода, эквивалентное количеству окисленного металла.

Исследования влияния плотности переменного тока, температуры, состава и концентрации электролита в растворе на скорость окисления оловянного электрода проводились на экспериментальной лабораторной установке (схема представлена на рис. 1), которая позволяет по изменению концентрации водорода в пространстве над раствором электролита, в сочетании с известным составом полученного продукта количественно характеризовать процесс окисления олова.

Принцип действия установки заключался в следующем. Оловянные электроды помещались в герметичную ячейку с раствором электролита и подключались к измерительно-управляющей цепи. В ячейку подавался азот, с необходимым расходом, который являлся носителем газообразных продуктов к детектору хроматографа. Для поддержания заданной температуры ячейка помещалась в термостат. Через равные промежутки времени в течение всего опыта анализировались пробы газа из ячейки. По полученным хроматограммам рассчитывалось содержание водорода в газе.

Расчёт количества выделившегося водорода в i -й отрезок времени проводился по формуле:

$$m_i^{\text{H}_2} = G_r \cdot n_{\text{H}_2} \cdot \rho_{\text{H}_2}^t \cdot \tau_i, \quad (12)$$

где $m_i^{\text{H}_2}$ – масса выделившегося водорода за i -й отрезок времени, г; G_r – общий расход газа, $\text{дм}^3/\text{с}$; n_{H_2} – относительное содержание водорода в газе; $\rho_{\text{H}_2}^t$ – плотность водорода при температуре газа и атмосферном давлении, $\text{г}/\text{дм}^3$; τ_i – интервал времени, с.

Масса прореагировавшего олова определялась по выражению:

$$m_i^{Sn} = \frac{M_{Sn}}{M_{H_2}} \cdot m_i^{H_2}, \quad (13)$$

где M_{Sn} , M_{H_2} – молекулярные массы олова и водорода; $m_i^{H_2}$ – масса выделившегося водорода, г.

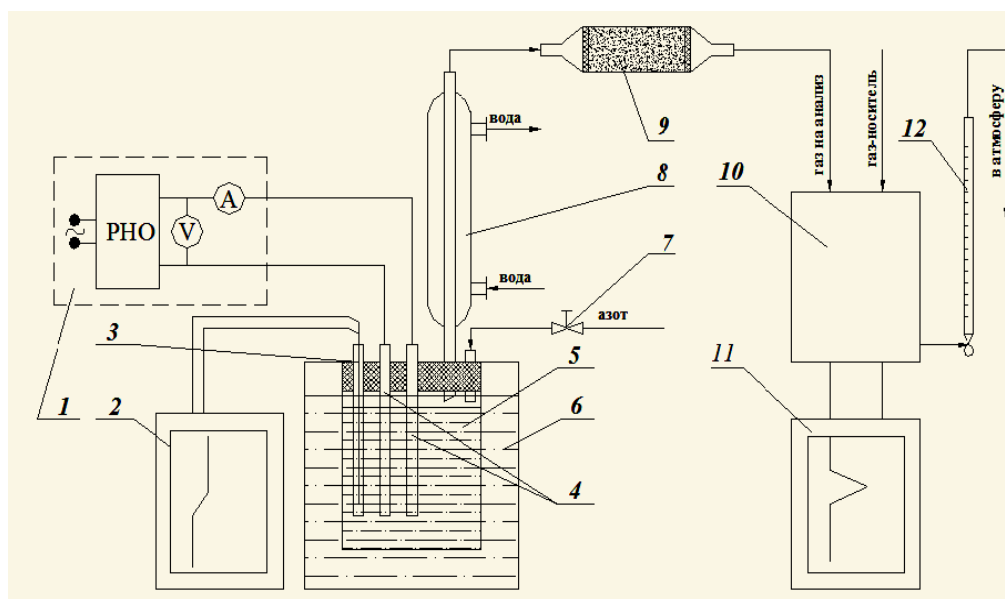


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения оксидов олова электролизом на переменном токе

1 – измерительно-управляющая цепь; 2 – прибор контроля и записи температуры; 3 – термопара; 4 – оловянные электроды; 5 – электрохимическая ячейка; 6 – термостат; 7 – вентиль; 8 – конденсатор; 9 – осушающая колонка; 10 – термостат колонок хроматографа; 11 – КСП-4; 12 – пенный расходомер

Скорость процесса окисления олова рассчитывалась по количеству окисленного металла в единицу времени, отнесённого к общей рабочей поверхности электродов:

$$q = \frac{m_{Sn}}{S \cdot \tau}, \quad (14)$$

где m_{Sn} – масса окисленного олова, г; S – рабочая поверхность электродов, см²; τ – время процесса, ч.

Важную роль в процессе окисления металлического олова играет электролит, правильный выбор которого является одним из определяющих факторов проведения электролиза. Учитывая химические свойства Sn и, что его оксидные соединения носят амфотерный характер, экспериментально апробированы в качестве электролита растворы солей $NaCl$, NH_4Cl , CH_3COONa .

Результаты экспериментов при параметрах электролиза: плотность тока 2 А/см² и температура электролита 100 °С представлены на рис. 2.

Полученные зависимости позволяют сделать заключение, что наиболее целесообразно с технологической и экономической точки зрения для синтеза оксидов олова использовать раствор $NaCl$, как наиболее сильный депассиватор.

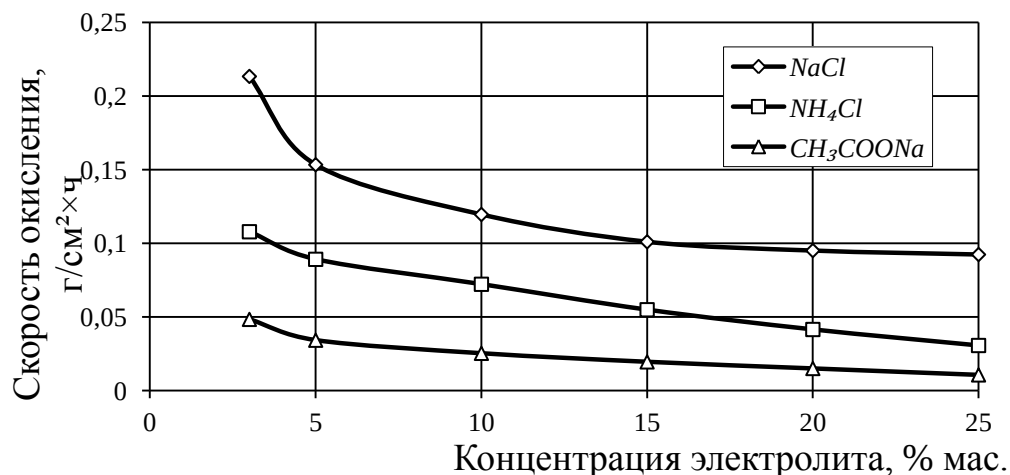


Рис. 2. Зависимости скорости окисления олова от концентрации электролитов NaCl , NH_4Cl , CH_3COONa в растворе при плотности тока 2 A/cm^2 и температуре 100°C

Для того, чтобы окончательно определиться с выбором электролита, были проведены эксперименты в растворах хлорида натрия различных концентраций при следующих условиях: плотность переменного синусоидального тока $1\text{--}3 \text{ A/cm}^2$, температура электролиза 100°C . Интервал плотностей тока обуславливается тем, что при плотности тока ниже 1 A/cm^2 скорость процесса низкая и не представляет практического интереса; при плотности тока выше 3 A/cm^2 происходит интенсивный разогрев раствора и его выкипание, что приводит к нарушению стабильного режима работы установки. Полученные результаты представлены на рис. 3.

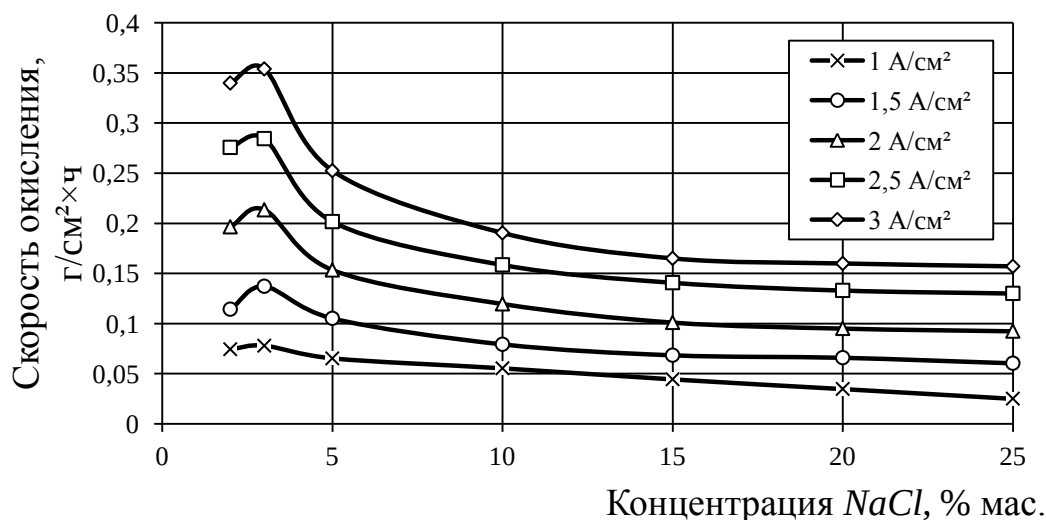


Рис. 3. Зависимости скорости окисления олова от концентрации электролита в растворе при различных плотностях тока и температуре 100°C

Из рис. 3 видно, что максимальная скорость окисления оловянных электродов достигается при концентрации хлорида натрия в растворе, равной 3% мас. С увеличением концентрации NaCl скорость уменьшается при всех значениях плотности переменного тока.

Влияние температуры электролиза и плотности переменного тока на скорость процесса изучалось в растворе хлорида натрия различной концентрации. Полученные зависимости приведены на рис. 4 и 5. Эксперименты, проведенные при плотности тока 1 A/cm^2 , показали, что с ростом температуры скорость про-

цесса увеличивается практически линейно (рис. 4), и наиболее высокий градиент достигается при концентрации хлорида натрия 3 % мас. В интервале 40–100 °С скорость возрастает более, чем в 7 раз.

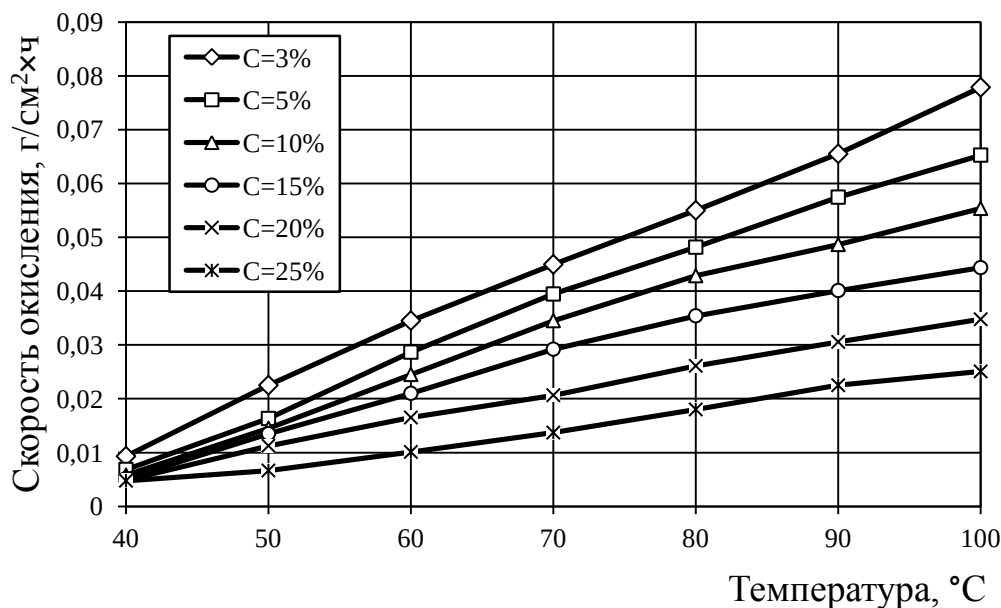


Рис. 4. Зависимости скорости окисления олова от температуры при плотности тока 1 А/см^2 и концентрации хлорида натрия в растворе 3 % мас.

Принимая во внимание то, что максимальная скорость процесса достигается при температуре 100°С, дальнейшие эксперименты по выявлению зависимости от плотности переменного тока проводились при данной температуре.

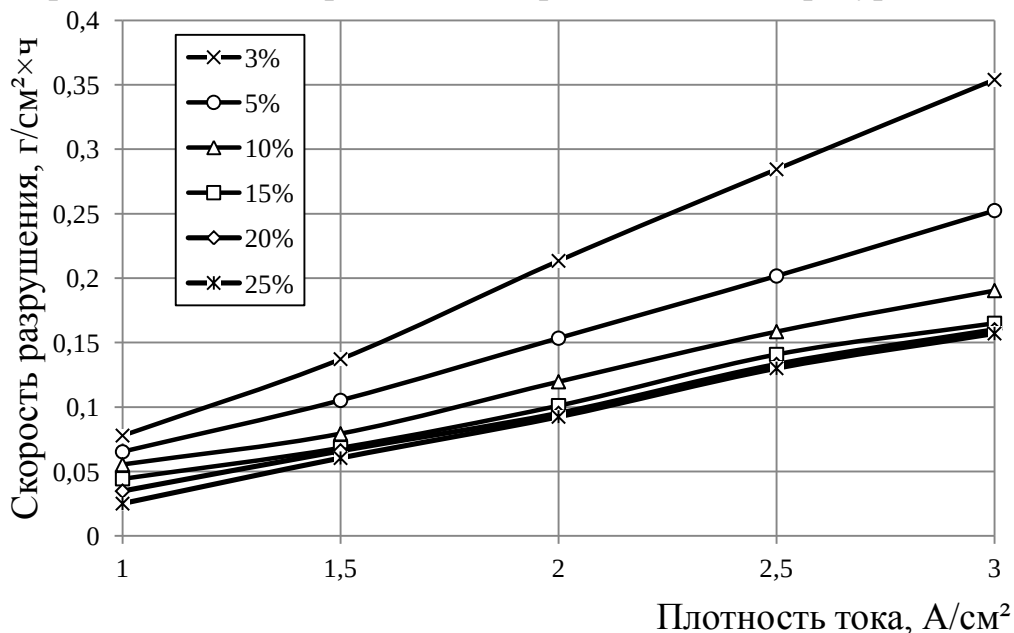


Рис. 5. Зависимости скорости окисления олова от плотности тока при различной концентрации хлорида натрия

Из литературных данных известно, что наибольшее интенсифицирующее действие на электрохимические процессы оказывает плотность тока. Этот параметр увеличивает скорость процессов электрохимического окисления в несколько раз.

Исследования показали, что скорость окисления олова под действием электролиза на переменном токе (рис. 5) возрастает в интервале плотности тока 1–

3 А/см² в 4–5 раз при всех значениях концентраций *NaCl* в растворе. Наибольшая интенсификация процесса достигается при концентрации электролита 3 % мас.

Из рис.5 видно, что все кривые в координатах *q–i* подчиняются одному закону. Уравнение, описывающее характер кривых, имеет вид:

$$q = q_x + q_1 \cdot i^n \quad (15)$$

где *i* – плотность переменного тока, А/см²; *q_x* – скорость химического процесса; *q₁*, *n* – коэффициенты, которые в неявном виде отражают влияние концентрации электролита.

На основании положений двухслойной теории можно ожидать, что процесс электрохимического окисления олова на переменном токе контролируется диффузией ионов через барьерный слой. Проверка этого предположения показала, что кажущаяся энергия активации процесса электрохимического окисления олова при различных концентрациях электролита имеют следующие значения:

Концентрация <i>NaCl</i> , % мас.	3	5	10	15	20	25
<i>E_a</i> , кДж/моль	18,6	18,0	17,8	17,0	20,0	20,0

Следовательно, процесс электрохимического окисления олова протекает в диффузионной области.

Глава 3 посвящена исследованию фазового состава и пористой структуры продуктов, полученных электролизом на переменном токе металлического олова. Синтезированные в ходе процесса, отмытые от электролита и высушенные продукты подвергались рентгенофазовому анализу (РФА) на приборе ДРОН-3М. РФА показал, что продукты¹, полученные в растворах *NaCl* с концентрацией 3% мас., преимущественно содержат *SnO₂* (рис. 6 а), в то время как при использовании растворов хлорида натрия с концентрацией 25 % мас. в состав продуктов синтеза входит смесь оксидов *SnO* и *SnO₂* (рис. 6 б).

ТГ образцов, полученных в растворе *NaCl* с концентрацией 3% мас. (рис. 7 а), указывает только на потерю массы, и характер кривых ТГ практически одинаков. В целом незначительная потеря массы свидетельствует о присутствии в составе продуктов 1–2 в небольшом количестве гидроксида олова (IV).

Образцы, полученные в растворе *NaCl* с концентрацией 25% мас., имеют сложный вид кривой ТГ (рис. 7 б). До температуры 370–430 °С протекают процессы дегидратации и кривая показывает уменьшение массы образцов. После указанной температуры наблюдается прирост массы образцов, вплоть до 720°С. Это свидетельствует о протекании процессов окисления *SnO* при прогреве на воздухе.

Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связаны с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности (*S_{yд}*), суммарный объем пор (*V_Σ*) и условный диаметр пор (*d_{пор}*), на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

¹ Здесь и далее цифрами обозначены номера образцов из табл. 1

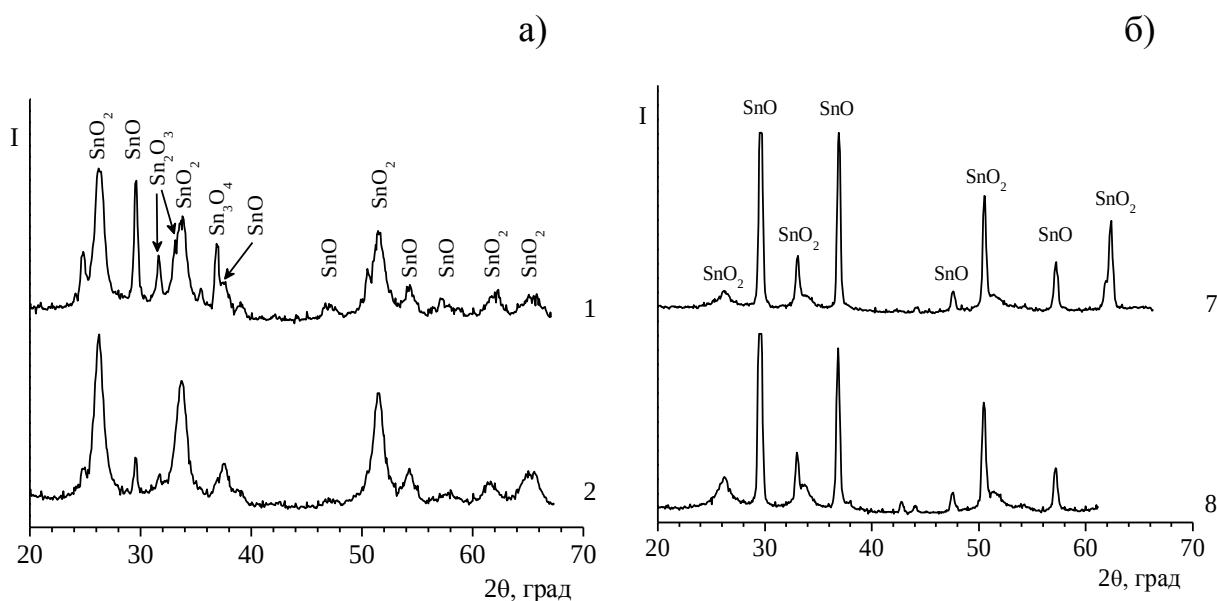


Рис. 6 Рентгеновские дифрактограммы образцов продуктов, полученных в растворе $NaCl$ концентрацией 3 % мас. (а) и 25 % мас. (б), при плотности тока (1–1,0; 2–3,0; 7–2,0; 8–2,5 A/cm^2)

Результаты РФА подтверждаются данными дифференциально-термического анализа (рис. 7).

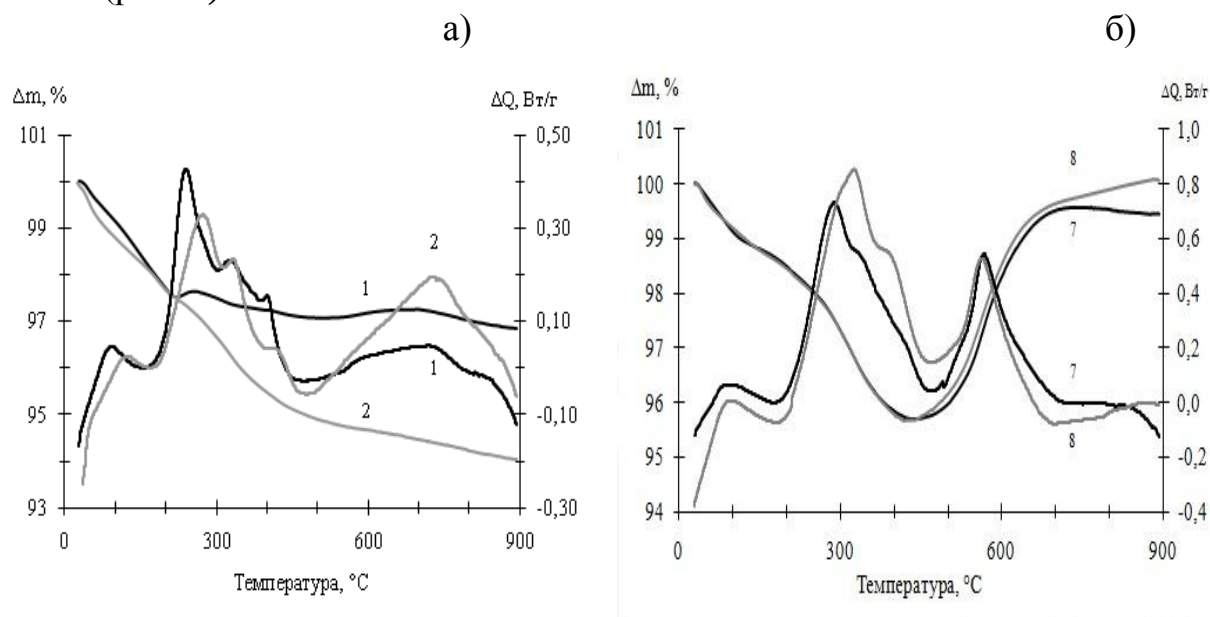


Рис. 7. Кривые ДТА образцов продуктов, полученных в растворе $NaCl$ с концентрацией 3% мас. (а) и 25% мас. (б), при плотности тока (1–1,0; 2–3,0; 7–2,0; 8–2,5 A/cm^2)

Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics. В качестве газа для определения характеристик пористой структуры использовался азот, как общепринятый стандартный адсорбат.

Исследованиями установлено, что характеристики пористой структуры оксидов олова зависят от условий электролиза. В первую очередь это касается из-

менения плотности переменного тока и концентрации электролита – параметров, оказывающих наибольшее влияние на скорость процессов.

В табл. 1 приведены значения удельной площади поверхности сухих продуктов электролиза олова, полученных при различных значениях параметров синтеза.

Таблица 1

Характеристики порошков оксидов олова, полученных при различных условиях электрохимического синтеза

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, % мас.	Плотность тока, А/см ²	$S_{уд}$, м ² /г	Средний условный диаметр частиц, нм	
				измеренный по данным ЭМ	рассчитанный по формуле
1	3	1,0	28,7	-	31
2	3	3,0	52,1	18	16
3	5	3,0	70,5	5	12
4	15	1,0	65,2	15	13
5	15	2,5	77,4	15	11
6	20	3,0	42,0	-	20
7	25	2,0	27,8	-	31
8	25	2,5	30,9	-	28
9	3	2,0	35,5	20	24
10	3	1,5	33,0	-	27
11	3	2,5	37,3	29	25
12	5	1,0	32,5	-	27
13	5	1,5	34,4	-	25
14	5	2,0	39,9	-	21
15	5	2,5	58,1	-	15
16	10	3,0	51,1	-	16
17	15	1,5	67,7	-	12
18	15	2,0	69,6	-	12
19	15	3,0	87,4	12	10
20	25	1,0	16,8	38	52
21	25	1,5	25,7	-	32
22	25	3,0	38,3	24	21

Из табл. 1 следует, что полученные продукты электролиза олова обладают развитой поверхностью. При этом наибольшие значения приходятся на образцы, полученные при электролизе в растворах *NaCl* с концентрацией от 5 до 15 % мас. Зависимость $S_{уд}$ от плотности тока (i) при различных концентрациях *NaCl* приведены на рис. 8.

Из рис. 8 видно, что с ростом плотности тока в исследуемом интервале значение удельной площади поверхности возрастает. Максимальные значения $S_{уд}$ характерны для образцов, синтезированных в растворе *NaCl* с концентрацией 15 % мас. По нашему мнению, это обусловлено большей дефектностью структу-

ры оксидных и гидроксидных слоев, которые образуются в результате конкуренции двух механизмов синтеза: гидроксидного и анионного.

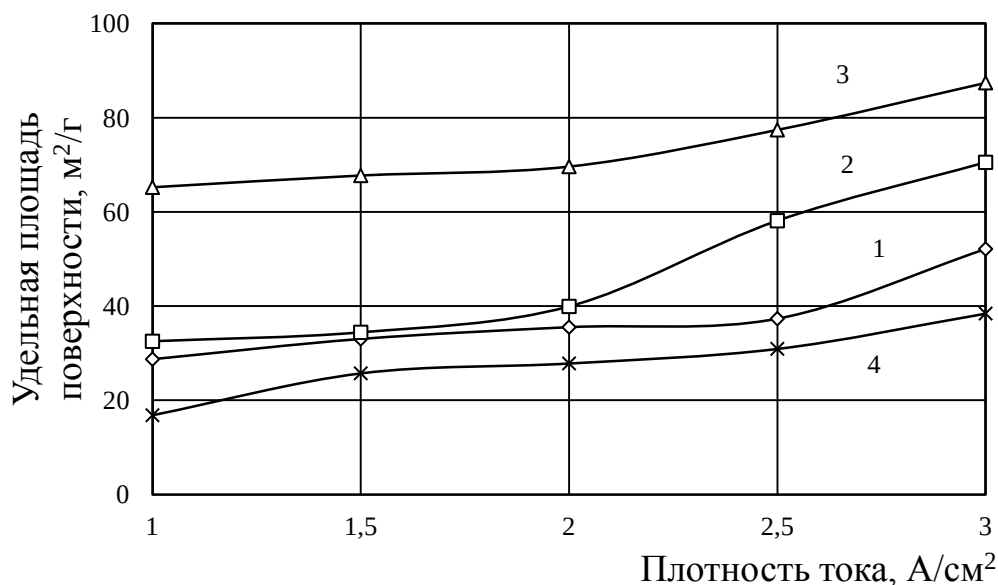


Рис. 8. Зависимость удельной площади поверхности продуктов от плотности тока (концентрация $NaCl$: 1–3; 2–5; 3–15; 4–25 % мас.)

Более детальные исследования пористой структуры, представленные в табл. 2, показывают, что полученные продукты обладают значительным суммарным объемом пор от 0,07 до 0,25 см³/г. При этом среднее значение диаметра пор варьирует в небольшом интервале 10–19 нм. Вместе с тем для продуктов, синтезированных в растворах $NaCl$ с концентрациями 5 и 15 % мас., объем микропор (V_{μ}), которые, как правило, вносят наибольший вклад в значения $S_{уд}$, в 4–10 раз меньше по сравнению с объёмом микропор образцов, полученных в растворах $NaCl$ с концентрациями 3 и 25 % мас.

Таблица 2

Характеристики пористой структуры оксидов олова, синтезированных при различных условиях электрохимического процесса

Номер образца	Концентрация хлорида натрия, % мас.	Плотность тока, А/см ²	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	$d_{пор}$, нм
2	3	3,0	52,1	0,2508	0,0069	19,2
3	5	3,0	70,5	0,1877	0,0006	10,6
4	15	1,0	65,2	0,2089	0,0012	12,8
8	25	3,0	30,9	0,1035	0,0044	13,3
20	25	1,0	16,8	0,0738	0,0033	17,5

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что свежие, отмытые от электролита продукты, представляющие собой суспензию, характеризуются ажурными разупорядоченными структурами, напоминающими свитые в косы волокна (рис. 9 а). Высушенные продукты синтеза (рис. 9 б) (час-

тицы собранные в агрегаты различной формы), напоминают фрагменты, содержащие цепи и кольца, которые состоят из частиц, с условным диаметром 10–52 нм.

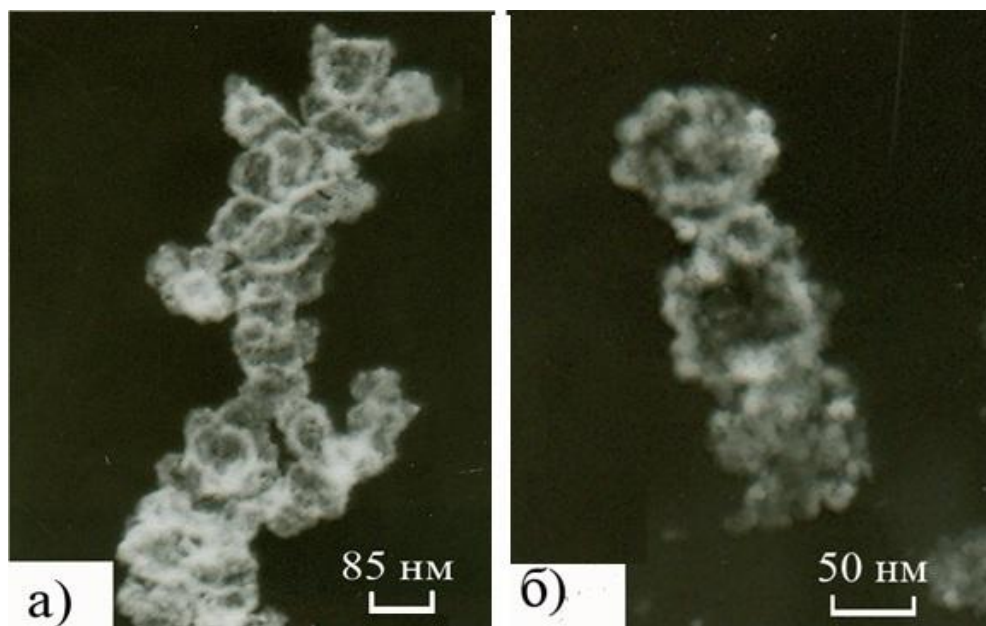


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки продукта электролиза отмытого от электролита (а) и высушенного при 110 °С (б)

Из электронных микроснимков видно, что принципиального различия в форме частиц нет, однако средний условный диаметр частиц продуктов, полученных в растворах $NaCl$ с концентрацией 3 и 25 % мас., больше, чем для синтезированных в растворе с концентрацией 15 % мас.

Размеры частиц, измеренные методом статистической выборки по данным ЭМА, приведены в табл. 1.

Установленные кинетические закономерности электрохимического синтеза, исследования кристаллической структуры, фазового состава, определения и расчета характеристик структуры продуктов электролиза олова позволили на основе типа проводимости образующегося оксидного слоя предложить последовательность стадий процесса, приведенную на рис. 10.

Краткое описание к стадиям процесса приведено в таблице 3.

В **главе 4** приведена методика расчёта параметров процесса и аппарата электрохимического окисления металлического олова.

Общая рабочая поверхность электродов ($S_{об}$), необходимая для обеспечения заданной производительности (Π), определяется следующим образом:

$$S_{об} = \frac{\Pi}{C \cdot q}, \quad (16)$$

где Π – производительность по оксиду олова, кг/с; q – скорость процесса, кг/(м²·с); $S_{об}$ – общая рабочая поверхность электродов, м²;

$C = x^{SnO} \cdot C^{SnO} + x^{Sn(OH)_2} \cdot C^{Sn(OH)_2} + x^{SnO_2} \cdot C^{SnO_2} + x^{Sn(OH)_4} \cdot C^{Sn(OH)_4}$ – безразмерный коэффициент, учитывающий образование оксидных соединений из металлического олова. Здесь x^{SnO} , x^{SnO_2} , $x^{Sn(OH)_2}$, $x^{Sn(OH)_4}$ – массовые доли оксида и

гидроксида олова (II, IV) соответственно; $C^{SnO} = 1,134$, $C^{SnO_2} = 1,269$, $C^{Sn(OH)_2} = 1,286$, $C^{Sn(OH)_4} = 1,571$ – коэффициенты перевода металлического олова в оксид и гидроксид соответственно.

Рассчитать общее количество электродов (n) при известной рабочей поверхности одного из них ($S_k = \frac{S_{об}}{(n-1)}$), с учётом предлагаемого промышленностью сортамента, можно по выражению:

$$n = \frac{\Pi}{C \cdot q \cdot S_k} + 1, \quad (17)$$

Важную роль в поддержании стабильного стационарного режима электролиза играет постоянство концентрации раствора электролита. Расход воды (G^{H_2O} , кг/с) в процессе электрохимического окисления металлического олова, согласно уравнениям (1–11), выражается следующим образом:

$$G^{H_2O} = \frac{n \cdot M_{H_2O}}{m \cdot M_{Sn}} \cdot q \cdot S_{об}, \quad (18)$$

где, M_{H_2O}, M_{Sn} – молекулярные массы воды и олова соответственно, кг/кмоль.

В этой же главе приведён расчёт расхода энергии, потребляемой установкой в стационарном режиме работы. В результате определено количество тепла, которое необходимо отводить для поддержания оптимальной температуры процесса. Получено выражение для расхода охлаждающей воды через значения основных параметров процесса при периодическом режиме работы:

$$G_{хл} = \frac{\frac{\Pi}{C} \cdot \left[\frac{(1-\eta) \cdot i^2 \cdot a_4}{2 \cdot \aleph_t \cdot q} - \frac{n \cdot M_{H_2O}}{m \cdot M_{Sn}} \cdot c_p^{H_2O} \cdot (t_{онм} - t_{H_2O}^{нг}) \right] - G^{H_2} \cdot c_p^{H_2} \cdot t_{онм}}{1,05 \cdot c_p^{H_2O} \cdot (t_{\kappa} - t_{н})} - \left[\frac{\frac{m_{эл} \cdot c_p^{эл} \cdot (t_{онм} - t_{эл}^{н})}{\tau_{рэл}} + G_{нап} \cdot c_p^{H_2O} \cdot (2 \cdot t_{онм} - t_{H_2O}^{\kappa})}{1,05 \cdot c_p^{H_2O} \cdot (t_{\kappa} - t_{н})} \right], \quad (19)$$

где $G_{хл}$ – расход охлаждающей воды, кг/с; $G_{нап}$ – расход испаряющейся воды, кг/с; $m_{эл}$ – масса раствора электролита, кг; $\tau_{рэл}$ – время разогрева раствора электролита, ч; $c_p^{H_2O}$ – удельная теплоёмкость воды, Дж/(кг·К); $c_p^{H_2}$ – удельная теплоёмкость водорода, Дж/(кг·К); $c_p^{эл}$ – удельная теплоёмкость раствора электролита, Дж/(кг·К); G^{H_2} – расход водорода, кг/с; $t_{онм}$ – температура процесса, °С; $t_{эл}^{н}$ – начальная температура раствора электролита, °С; $t_{н}^{нг}$ – начальная температура подаваемой воды, °С; $t_{н}$ и t_{κ} – начальная и конечная температуры охлаждающей воды, °С; $\aleph_t$ – удельная электропроводность (Ом·м)⁻¹; a_4 – межэлектродное расстояние, м.

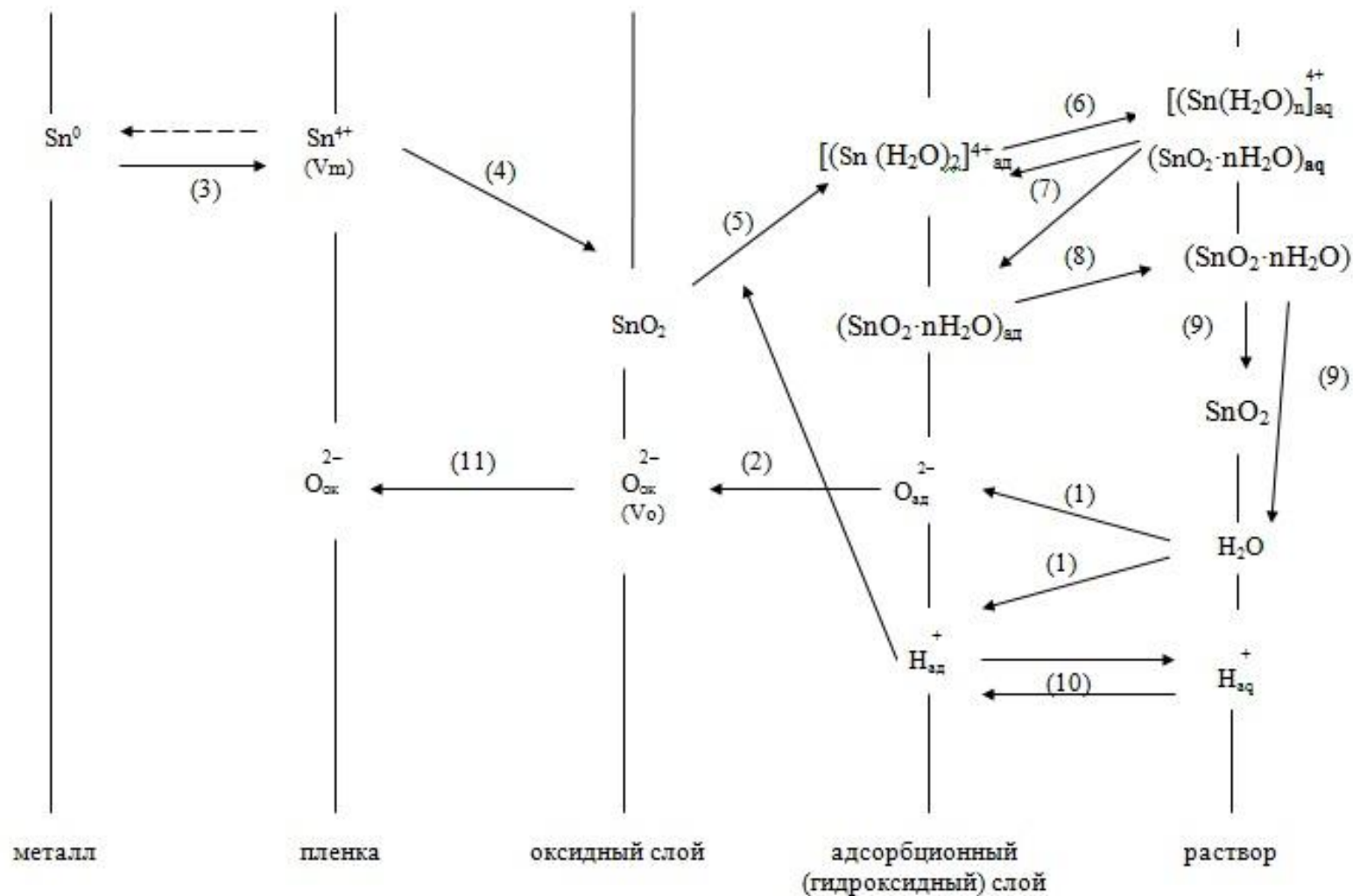


Рис. 10. Стадии электрохимического синтеза оксида олова (IV), относящегося к n -типу проводимости (1– адсорбция и диссоциация молекул воды; 2– перемещение кислородных вакансий; 3– окисление металлического Sn ; 4– образование оксидной фазы; 5– гидрирование оксидной фазы; 6– ионизация комплексных соединений; 7– кристаллизация оксидной фазы; 8– образование $\text{Sn}(\text{OH})_4$; 9– дегидратация $\text{Sn}(\text{OH})_4$; 10– равновесный обмен ионов H^+ ; 11–перенос аниона через плёнку)

На основе проведённых расчётов, с учётом технологических особенностей процесса, предложена аппаратурно-технологическая схема получения оксидов олова, позволяющая реализовать поставленные цели. Аппаратурно-технологическая схема, приведённая на рис. 11, включает в себя аппарат для подготовки раствора электролита, электролизёр для получения оксидов олова, фильтровальный аппарат, сушильную камеру и измельчитель. Достоинством данной схемы является то, что она легко вписывается в уже существующие производства.

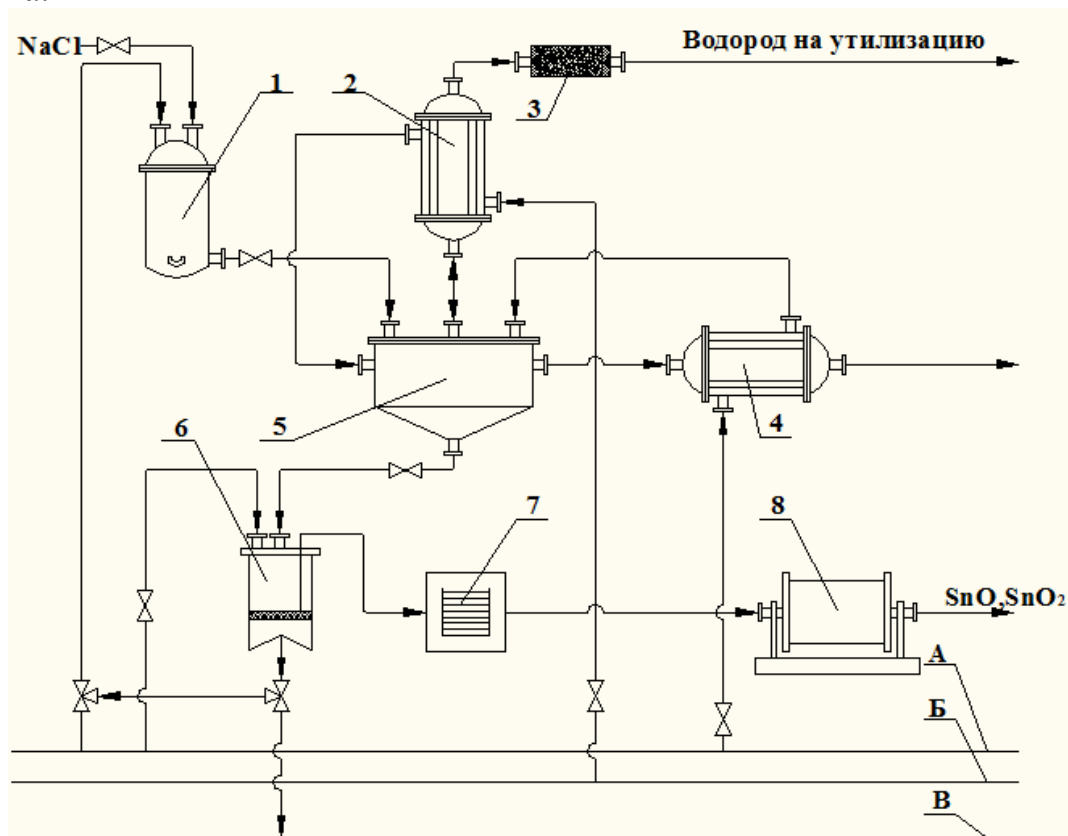


Рис. 11. Аппаратурно-технологическая схема электрохимического синтеза оксидов олова с использованием переменного тока

А – вода дистиллированная; Б – вода техническая; В – технологические стоки.

1 – аппарат для подготовки раствора электролита; 2 – конденсатор; 3 – осушающая колонка; 4 – подогреватель; 5 – электролизёр; 6 – нутч-фильтр; 7 – сушильный шкаф; 8 – мельница.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Технологический процесс электрохимического окисления металлического олова с применением переменного электрического тока промышленной частоты позволяет получать нанопорошки оксидов олова с условным диаметром частиц 5–52 нм и удельной площадью поверхности 16,8 – 87,4 м²/г.
2. Скорость электрохимического окисления металлического олова на переменном токе увеличивается с ростом плотности тока в интервале 1–3 А/см², температуры от 40 до 100 °С и уменьшается с ростом концентрации NaCl в диапазоне 3–25 % мас. Получено уравнение, описывающее изменение скорости окисления олова в зависимости от плотности тока.

3. При получении оксидов олова электрохимическим способом в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. образуется преимущественно SnO_2 ; в растворе хлорида натрия с концентрацией 25 % мас. смесь оксидов SnO_2 и SnO .
4. Основные стадии процесса электрохимического окисления олова, включают образование оксидов олова II и IV в барьерном слое и гидроксидов олова II и IV в адсорбционном слое с чередующимися процессами растворения и кристаллизации. Стадии синтеза SnO (p -тип проводимости) отличаются от стадий синтеза SnO_2 (n -тип проводимости).
5. Влияние плотности тока, концентрации NaCl в растворе и температуры обработки на дисперсность и характеристики пористой структуры продуктов электролиза олова на переменном токе заключается в следующем:
 - с увеличением плотности тока от 1 до 3 А/см² удельная площадь поверхности возрастает с 28,7 до 87,2 м²/г, а суммарный объем пор с 0,156 до 0,238 см³/г.
 - при увеличении концентрации NaCl в растворе с 3 до 15 % мас. ($i=3,0$ А/см²) удельная площадь поверхности увеличивается с 52,1 до 87,4 м²/г, суммарный объем пор варьирует в интервале от 0,188 до 0,251 см³/г, условный диаметр частиц уменьшается с 16 до 10 нм.
 - увеличение содержания аморфного SnO в составе продукта сдвигает начало фазового перехода SnO в SnO_2 в область более низких температур с 420 до 360 °С.
6. Параметры процесса для получения наноразмерных порошков оксидов олова, обладающих различными эксплуатационными свойствами:
 - для достижения высокой скорости окисления металлического олова при отсутствии строгих требований к характеристикам пористой структуры процесс следует проводить при $i=3$ А/см²; $t=100$ °С; $C_{\text{NaCl}}=3$ % мас.
 - для получения продуктов с показателями пористой структуры, удовлетворяющим требованиям, предъявляемым к сорбентам и катализаторам, необходимо электрохимическое окисление олова вести при концентрациях NaCl в электролите 15 % мас.
7. Методика расчёта основных параметров процесса электрохимического окисления металлического олова, учитывающая состав продуктов, образующихся при различных режимах, позволила предложить аппаратурно-технологическую схему получения нанопорошков оксидов олова электрохимическим способом.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Усольцева Н.В. Особенности фазового состава продуктов электрохимического окисления олова на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – Химия. – С. 17–19.
2. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – Химия – С. 13–16.
3. Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Усольцева Н.В., Бочкарева В.В. Кинетика процесса электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов олова на переменном токе // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 4 – С. 89–93.
4. Патент №2428380 С1 Российская Федерация. МПК C01G19/02, B82B1/00. Способ получения диоксида олова / М. А. Балмашнов, В. В. Коробочкин, Д. А. Горлушко, Н. В. Усольцева, В. В. Бочкарева. Опубл. 10.09.2011. Бюл. №25.
5. Балмашнов М.А., Коробочкин В.В., Горлушко Д.А. Кинетика электрохимического синтеза нанодисперсного оксида олова //Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование: Сборник трудов пятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» – Санкт-Петербург, 28–30 апреля 2008. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2008. – С. 153–155 (3).
6. Коробочкин В.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А., Андриянов А.Г., Савин К.Н. Электрохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов //Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование: Сборник трудов пятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» – Санкт-Петербург, 28–30 апреля 2008. – Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2008. – С. 218–219 (2).
7. Балмашнов М.А., Кузнецова А.В. Кинетика электрохимического синтеза нанодисперсного оксида олова в растворах хлорида натрия //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов – Томск, ТПУ, 14–16 мая 2008. – Томск: Изд. ТПУ, 2008. – С. 7–8.
8. Балмашнов М.А., Кузнецова А.В. Кинетика электрохимического синтезаоксида олова в растворах хлорида аммония //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов – Томск, ТПУ, 13–15 мая 2009. – Томск: Изд. ТПУ, 2009. – С. 35.
9. Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез нанокристаллической медь-алюминевой оксидной системы на переменном токе промышленной частоты. //Сборник тезисов докладов участников Второго международного

конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий. – Москва, 6–8 октября 2009. – Москва:, 2009. – С. 666–667.

10. Усольцева Н.В., Балмашнов М.А., Иртегов Ю.А. Синтез нанокристаллических продуктов в системе $Cu-Al-O$ электролизом на переменном токе промышленной частоты. //Всероссийская молодежная выставка-конкурс прикладных исследований, изобретений и инноваций. – Саратов, 27–28 октября 2009г.. – Саратов: Издательство Саратовского университета, 2009. – С. 129.
11. Балмашнов М.А., Синтез нанодисперсных оксидов электролизом на переменном токе. // Материалы IX Всероссийской выставки научно-технического творчества молодежи. Москва,:ВВЦ, 2009. – С. 90.
12. Богодяж Ю.Е., Репина Д.А., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. Разрушение меди в растворах хлоридов при действии переменного тока // Материалы 1-й Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011 - С. 35-37.
13. Бочкарева В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А., Коробочкин В.В. Влияние параметров процесса на скорость электрохимического окисления металлического олова с помощью переменного тока // Материалы 1-й Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии, 26-29 Апреля 2011. - Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011 - С. 37-40.