

## С е к ц и я 13

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ОСВОЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Подсекция 3.

## ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

### ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА СКОРОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

И. А. Алексенко

Научные руководители доцент Д. А. Горлушко, ассистент Н. В. Усольцева  
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

В настоящее время большое значение в современной науке и технике уделяется высокодисперсным порошкам на основе оксидов металлов. Применение их настолько широко, что охватывает практически все отрасли производства, в том числе производство катализаторов, носителей катализаторов, сорбентов, изготовление стекла и керамики, лаков и красок, огнеупоров, наполнителей полимеров и т.д. [2].

Одним из таких материалов является оксид титана. Данный оксид получают из титана – одного из наиболее распространенных в природе элементов. Несмотря на то, что этот металл открыли еще в 1791 г., его использование как самостоятельного конструкционного материала и основы сплавов начались лишь во второй половине XX века после успехов, достигнутых в области металлургии химически активных металлов и сплавов [9].

Существует огромное количество методов получения порошков оксидов металлов, базирующихся на газофазном, плазмохимическом, термическом и других процессах. Развиваются детонационный синтез и электровзрывы. Наиболее хорошо изученными являются методы, основанные на осаждении из растворов солей и последующего гидролиза, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов в виде гелей, обладающих высокой дисперсностью и развитой пористой структурой [2].

Оксид титана можно получать различными методами. Между собой они отличаются различными значениями чистоты полученного вещества, производительности, энергозатратности и т.п. Существует два метода применяемых в промышленности: сернокислый и хлорный. Подавляющее большинство методов получения оксида титана (плазмохимический [7], золь-гель метод [6], электровзрыв [1]) на данном этапе разработки являются лабораторными и требуют некоторой адаптации для применения в крупномасштабном производстве.

В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза нанопорошков оксидов металлов, одним из которых является электрохимический синтез на переменном токе. Основное преимущество данного способа – возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность [2].

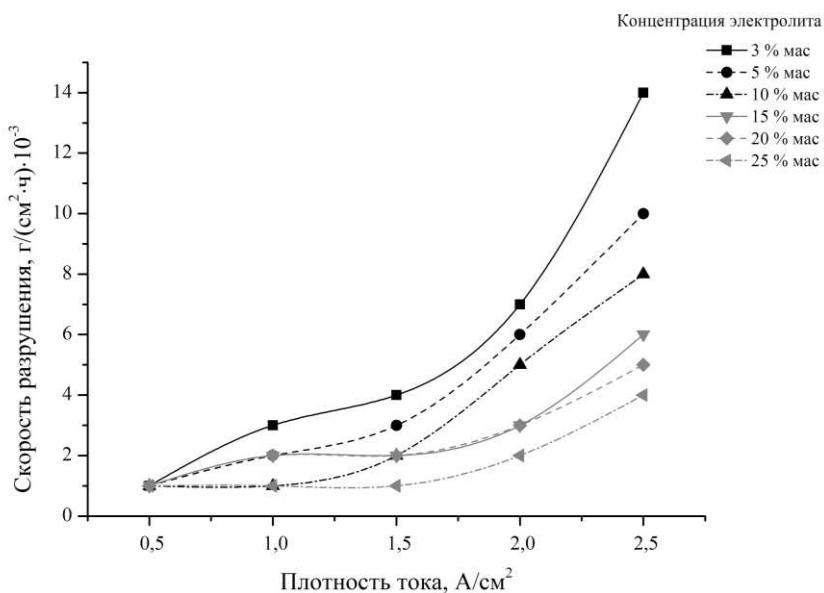
Основными параметрами, влияющими на электрохимическое окисление металлов с использованием тока промышленной частоты, являются плотность тока, концентрация и природа электролита, температура [2]. В представленной работе рассмотрено влияние плотности тока и концентрации электролита на скорость электрохимического разрушения титана под действием тока промышленной частоты.

Проводилась серия экспериментов, в ходе которых были определены зависимости скорости электрохимического разрушения от концентрации электролита и плотности тока. Эксперименты проводились при постоянной температуре (95 °C). В качестве электролита выступал хлорид натрия (NaCl). Концентрация электролита варьировалась от 3 до 25 % мас., плотность тока – от 0,5 до 2,5 A/cm<sup>2</sup>. Скорость разрушения титана определялась по убыли массы электродов весовым методом, описанном в [8]. Исследования кинетики электрохимического синтеза оксидов олова с использованием переменного тока промышленной частоты проводились согласно методике, изложенной в [5].

Исследования кинетики разрушения титана проводились в интервале плотностей тока от 0,5 до 2,5 A/cm<sup>2</sup>. Это обусловлено тем, что при плотности тока 0,5 A/cm<sup>2</sup> электрохимическое окисление многих металлов под действием переменного тока, как показали предыдущие исследования [2], протекает с низкой скоростью, вследствие чего проведение процесса при плотности тока менее 0,5 A/cm<sup>2</sup> является нецелесообразным. При плотности тока равной 2,5 A/cm<sup>2</sup> наблюдается быстрый разогрев электролита, это требует в ряде случаев интенсивного охлаждения системы во избежание повышения ее температуры до температуры кипения раствора.

С целью определения зависимости скорости разрушения титана под действием переменного тока от концентрации раствора электролита проводились эксперименты, в которых использовались растворы, содержащие от 3 до 25 % мас. хлорида натрия.

По результатам исследования был построен график зависимости скорости разрушения титана от плотности тока при различных концентрациях электролита (рис. 1).



*Рис. 1 Зависимость скорости разрушения титана от плотности тока*

Установлено, что при прочих равных условиях увеличение плотности тока приводит к увеличению скорости разрушения титана. Полученные однозначные зависимости скорости от плотности тока были ожидаемы, причем не только по тому, что аналогичные зависимости были получены при электрохимическом окислении других металлов под действием переменного тока [2-4]. Как известно, плотность тока представляет собой количество электричества, проходящего через единицу поверхности электрода, прямо пропорциональное в соответствии с первым законом Фарадея массе прореагированного вещества, в данном случае — массе окисленного титана. Таким образом, увеличение плотности тока приводит к увеличению количества электричества, проходящего через рабочую поверхность электродов, что в свою очередь должно сопровождаться увеличением потери массы.

Также стоит отметить, что при увеличении концентрации раствора электролита от 3 до 25 % мас. скорость разрушения титана уменьшается. Увеличение концентрации сопровождается снижением скорости, которая достигает минимального значения при концентрации раствора электролита равной 25 % мас.

#### Выводы

1. Показан метод электрохимического окисления на переменном токе для получения оксида титана.
2. Исследована зависимость скорости разрушения титана от плотности тока при различных концентрациях хлорида натрия.
3. Установлено, что с ростом плотности тока наблюдается увеличение скорости разрушения титановых электродов.

#### Литература

1. Доровский В.М., Елесин Л.А. и др. Исследование продуктов электровзрыва титановых фольг с помощью электронного микроскопа // Прикладная физика. — Москва, 2006. — № 4. — С. 28 — 34.
2. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: Дис. ... докт. техн. наук. — Томск, 2004. — 273 с.
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. — Москва, 2011. — № 4. — С. 89 — 93.
4. 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. Химия. — Томск, 2010. — Т. 317. — № 3. — С. 13 — 16.

5. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – Москва, 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20 – 23.
6. Матюшов В.Ф., Толстов А.Л., Лебедев Е.В., Головань С.В. Нанокомпозиты на основе диоксида титана и поликариатов // Полимерный журнал. – Киев, 2012. – Т. 34. – № 1. – С. 7–15.
7. Пономарев Д.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов  $TiO_2$  и  $xTiO_2 + ySiO_3$ , полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 103–106.
8. Розенфельд И.Л., Жиганова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний. – М.: Металлургия, 1966. – 347 с.
9. Рябцев А. Д. и др. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава // Современная электрометаллургия. – Киев, 2007. – № 3. – С. 3 – 6.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
КАДМИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ**

**И.В. Ботянова, А.С. Долинина**

Научный руководитель доцент Д.А. Горлушко

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

В настоящее время широкое применение находят нанопорошки оксидов металлов, в том числе и оксиды кадмия.

Оксид кадмия используют в качестве материала электродов. Он входит в состав смазочных масел и шихты для получения специальных стекол. Оксид кадмия катализирует ряд реакций гидрогенизации и дегидрогенизации, так же он применяется в гальваностегии, является одним из исходных компонентов для синтеза термостабилизаторов ПВХ, входит в состав серебряных сплавов, люминесцентных покрытий, полупроводников и глазурей для стекла и керамики [7].

Основная часть промышленного потребления кадмия приходится на кадмевые защитные покрытия, предохраняющие металлы от коррозии. Эти покрытия имеют значительное преимущество перед никелевыми, цинковыми или оловянными, т.к. не отслаиваются от деталей при деформации [9]. Кадмевые покрытия в некоторых случаях превосходят все остальные: при защите от морской воды, для деталей, работающих в закрытых помещениях с высокой влажностью, для защиты электроконтактов [6].

Известно несколько способов получения высокодисперсных порошков оксидов металлов, такие как плазмохимический синтез, метод осаждения, золь-гель метод, метод восстановления и термического разложения, электрохимический метод.

В последнее время получило развитие новое перспективное направление синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов – электролиз с использованием переменного тока. Направленный электрохимический синтез является одним из удобных и доступных путей формирования нанодисперсных порошков. Использование электролиза – экологически чистого и дешевого процесса – позволяет создать новые материалы с заданными физико-химическими характеристиками [3, 8].

Данная работа посвящена исследованию скорости окисления кадмия при электролизе переменным током в растворе  $NH_4Cl$ .

Исследование кинетики электрохимического окисления кадмия с использованием переменного тока промышленной частоты проводилось согласно методике, изложенной в [5]. 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 [4]. Были проведены опыты электрохимического окисления кадмия в растворе хлорида аммония при различных концентрациях (3, 5, 10, 15, 20 и 25% мас.) и плотности тока 2 A /  $cm^2$ . Температура проведения процесса поддерживалась постоянная и равна 100 °C. При проведении исследований в качестве объектов были использованы кадмий марки Кд0 ГОСТ 1467-93 [2] (материал электродов) и хлорид аммония ГОСТ 4233-77 [1] (растворы электролита). Полученные данные сравнили с данными электрохимического окисления кадмия совместно с медными электродами при аналогичных условиях, результаты представлены в таблице 1.

Исследования показали, что скорость окисления кадмия в растворах хлоридов аммония возрастает с уменьшением концентрации электролита до 3 % мас. включительно и уменьшается с увеличением концентрации до 25 % мас. Такая же зависимость наблюдается и у кадмия совместно с медными электродами при аналогичных условиях электрохимического синтеза. Наибольшая интенсификация процесса достигается при концентрации 3 % мас. (рис. 1).

Скорость окисления кадмия при электрохимическом окислении совместно с медными электродами в растворах хлоридов аммония, при плотности тока 2 A /  $cm^2$  и температуре 100 °C, в два раза выше, чем при электрохимическом окислении кадмьевых электродов при аналогичных условиях. Максимальная скорость окисления кадмия при электрохимическом окислении совместно с медными электродами достигается в растворах хлоридов аммония при концентрации 3 % мас. и равна 0,1301 g /  $cm^2 \cdot \text{ч}$ .