

3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В. Зависимость структуры продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия от старения и условий термообработки // Высокие технологии в современной науке и технике: Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Томск, 2013. – Т. 2. – С. 143 – 145.
4. Усольцева Н.В. Моделирование условий карбонизации продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // 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. – Томск, 2013. – Т. 2. – С. 184 – 186.
5. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С. Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 116 – 124.
6. Bradu C., Frunza L., Mihalche N., Avramescu S.-M., Neață M., Udrea I. Removal of reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 96. – No. 3. – P. 548 – 556.
7. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. – Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. – 646 p.
8. Trujillano R., Holgado M.J., Pigazo F., Rives V. Preparation, physicochemical characterisation and magnetic properties of Cu–Al layered double hydroxides with CO_3^{2-} and anionic surfactants with different alkyl chains in the interlayer // Physica B. – 2006. – V. 373. – N 2. – P. 267 – 273.

НЕРАВНОВЕСНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ КАРБОНАТА НАТРИЯ

Н.В. Усольцева

Научный руководитель профессор В.В. Коробочкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Минеральные руды являются основным сырьем для получения металлов. Переработка медных руд главным образом проводится гидрометаллургическим и пирометаллургическим способами. Для переработки алюминиевых руд наибольшее распространение получил способ Байера, заключающийся в производстве оксида алюминия из руд с последующим его электролитическим восстановлением до металлического алюминия [8]. Используя литейные формы получают заготовки металлов в виде брусков, листов, прутков, которые используются для производства материалов различного назначения. Среди разнообразных путей использования металлов можно выделить их переработку в оксиды металлов.

Высокая потребность промышленности в оксидах металлов и неудовлетворительное качество природных оксидов (потребность в высокодисперсных особочистых оксидах) предопределили развитие способов получения оксидов металлов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям. К ним относят электрохимический, плазмохимический, электроимпульсный синтез, механохимическую активацию, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1, 5, 6]. Из указанных способов получения оксидов металлов особый интерес представляет электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока [2].

Основой многих катализаторов нефтехимии и нефтепереработки является оксид алюминия различных модификаций, который в сочетании с различными соединениями других металлов формирует эффективные катализаторы [7].

Неравновесное электрохимическое окисление металлов позволяет получать оксиды металлов, которые при контакте с атмосферным воздухом поглощают содержащийся в нем диоксид углерода. При существовании стабильных карбонатов происходит формирование соответствующих соединений. Для меди таким устойчивым соединением является гидрокарбонат меди $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. При атмосферной карбонизации продукта совместного электрохимического окисления меди и алюминия, состоящего из оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия (бемита) в растворе хлорида натрия, формируется соединение из класса слоистых двойных гидроксидов, в межслоевом пространстве которого располагаются карбонат-ионы [4].

Нестабильность процесса атмосферной карбонизации продукта электрохимического окисления металлов (слоистого двойного гидроксида на основе меди и алюминия) [9] предопределила целесообразность рассмотрения возможности проведения синтеза данного соединения в процессе электролиза в растворе карбоната натрия.

Электродные потенциалы реакций окисления меди с образованием гидрокарбонатов имеют значительно более положительные значения, чем потенциалы реакций окисления меди до оксидов меди. Таким образом, при проведении процесса электрохимического окисления меди в растворе карбоната натрия должно происходить формирование оксидов меди, а не гидрокарбонатов.

Исходя из этого, электрохимическое окисление металлов в растворе карбоната натрия проводилось с целью исследования возможности химического взаимодействия формирующейся оксидной системы с ионами раствора в процессе электролиза.

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия в растворе гидрокарбоната натрия с концентрациями 3 % мас. проводилось согласно методике, приведенной в [3]. Фазовый состав продукта электролиза определялся посредством рентгенофазового анализа, проводимого на приборе ДРОН-3М при

следующих условиях: CuK_α -излучение, $I = 25 \text{ мкА}$, $U = 35 \text{ кВ}$, скорость съемки $4 \text{ }^\circ/\text{мин}$, область сканирования углов (2θ) $10\text{--}70^\circ$.

Наблюдаемое очень низкое значение скорости окисления меди ($0,009 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$) и устойчивость меди при совместном окислении с алюминием объясняются формированием плотного слоя продуктов окисления на поверхности электродов, создающего значительное препятствие для протекания процесса.

Как известно, устойчивое окисление металла, то есть окисление без формирования плотного слоя продуктов окисления на поверхности металла, происходит в случае, когда пленка на поверхности металла частично растворяется. В нашем случае окисление меди происходит за счет гидроксид-ионов, концентрация которых не велика при проведении процесса в растворах с низкой концентрацией, следовательно, не достаточна для разрушения пленки продуктов окисления.

Высокое сопротивление плотной пленки на поверхности электродов требует приложения дополнительного напряжения на его преодоление. Это приводит к росту напряжения разложения, что при проведении процесса под действием переменного тока означает увеличение скорости изменения потенциала во времени.

Продукт окисления алюминия, так же, как и продукт совместного окисления меди и алюминия в растворе карбоната натрия представляет собой суспензию черного цвета, основная масса которой в течение суток превращается в гель белого цвета. На дне ячейки остается некоторое количество черных хлопьев, окраска которых не изменяется во времени. Темный цвет продукта окисления алюминия обусловлен повышенным поглощением падающего излучения вследствие формированием продукта с дефицитом кислорода в его структуре.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, как при индивидуальном окислении алюминия (рис. 1), так и при совместном его окислении с медью (рис. 2) формируется гидроксид алюминия со структурой байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$ и оксигидроксид алюминия AlOOH (бемит).

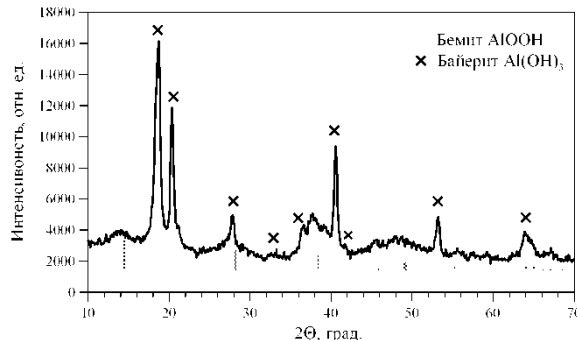


Рис. 1 Рентгенограмма продукта электрохимического окисления меди и алюминия в растворе карбоната натрия

Основная масса геля аккуратно сливалась в стакан, не представлялось возможным полностью отделить остатки геля от хлопьев, поскольку при разбавлении гель и хлопья оседают с одинаковой скоростью. Кроме того, хлопья сорбируются гелем и в дальнейшем не могут быть отделены.

Обе части продукта электролиза отмывались от ионов электролита. Следует отметить отсутствие пептизации осадков вплоть до завершения процесса отмывки. По-видимому, это обусловлено анизотропией формы агломератов (хлопья), а также гидрофобизацией поверхности частиц в условиях высокой нестационарности процесса электролиза.

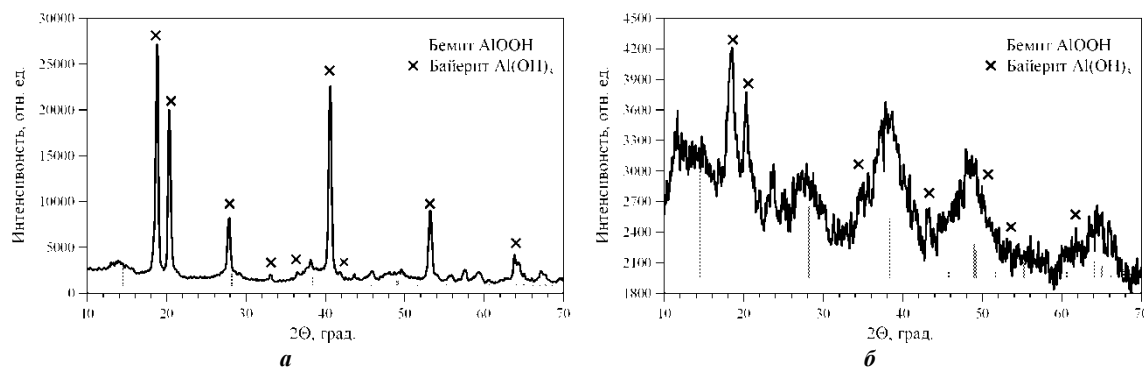


Рис. 2 Рентгенограмма продукта электрохимического окисления алюминия в растворе карбоната натрия
а – гель, б – хлопья

Гель представляет собой гидроксид алюминия со структурой байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$. Также небольшое количество оксигидроксида алюминия AlOOH (бемит) входит в состав образца (рис.2, а). Темный продукт (хлопья), состоит преимущественно из бемита. Кроме того, на рентгенограмме четко прописываются рефлексы

байерита (рис. 2, б). Нечеткие рефлексы бемита на всех рентгенограммах, простирающиеся на 4–6 2 θ , свидетельствуют о высокой дисперсности и дефектной структуре данного соединения.

Хорошая седиментация продукта электролиза в растворе карбоната натрия позволяет значительно сократить и упростить процесс выделения целевого продукта из раствора. Однако, высокая энергоёмкость процесса, экстремально низкая скорость окисления меди и формирование гидроксида меди байеритной структуры существенно ограничивают его применение.

Литература

1. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. – Москва, 2008. – Т. 77. – № 2. – С. 107 – 137.
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., 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.
4. 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.
5. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.
6. Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – Москва, 2004. – № 2. – С. 157 – 170.
7. Тренихин М. В., Козлов А. Г., Низовский А. И., Дроздов В. А., Лавренов, А. В. Бубнов А. В., Финевич В. П., Дуплякин В. К. Активированный алюминий: особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки // Российский химический журнал. – Москва, 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 126 – 132.
8. Троицкий И.А., Железнов В. А. Металлургия алюминия. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
9. Усольцева Н.В., Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Долинина А.С. Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. Химия. – Томск, 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 116–124.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО СОРБЕНТА МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

А.А. Шевченко

Научный руководитель доцент О.К. Семакина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Проблема комплексной утилизации осадков промывных вод, образующихся в больших количествах на Томском водозаборе, является одной из актуальных. Осадок оксида-гидроксида железа, выделенный в процессе деферризации подземной воды, по своим классификационным признакам относится к природно-техногенным материалам и является вторичным минеральным сырьем. Возможности применения осадков промывных вод различны. Железосодержащий осадок может быть использован, например, при создании строительных материалов различного технического назначения, при получении пигментов, красок и т.д.

Нами предложена возможность получения из него сорбента для очистки отработанных минеральных масел, которые представляют собой сырьевую базу для получения ценных нефтепродуктов при надлежащей переработке, а также для очистки сточных вод от фенола.

Действие сорбента основано на процессах адсорбции, т.е. поглощение вещества (адсорбата) поверхностью сорбента. Молекулы адсорбата испытывают притяжение со стороны поверхности сорбента и оседают на ней, покрывая эту поверхность слоем адсорбируемых молекул. При этом химической реакции не происходит, и адсорбированные молекулы сохраняют свою индивидуальность. Адсорбционные силы имеют ту же природу, что и силы межмолекулярного взаимодействия, и начинают проявляться при приближении молекул адсорбата к поверхности сорбента на расстояние, соизмеримое с размерами молекул. Поэтому наибольшей эффективностью обладают сорбенты, имеющие пористую структуру с размерами пор соизмеримыми с размерами молекул адсорбата.

Исследовалась возможность получения из осадка порошкообразного сорбента, но, не смотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью, использование его в порошкообразном виде достаточно проблематично: происходит пыление при засыпке в сорбционную колонку, вымывание тонкодисперсных частиц, уплотнение осадка и т.п.

Эффективная работа сорбентов в промышленных установках зависит не только от физико-химических свойств, но во многом она определяется их геометрической формой. Это становится понятным, если учесть, что геометрическая форма сорбентов существенно влияет на характер процессов массообмена в слое, а также на гидродинамическое сопротивление. Поэтому желательно использовать сорбент в виде гранул размером порядка 2–5 мм (таблетки, черенки, сфера) [1].

Гранулированные сорбенты должны обладать как высокой прочностью, необходимой для сохранения исходной формы гранул в процессах транспортировки и работы контактов, так и высокой пористостью и удельной поверхностью для обеспечения высокой активности.