

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

**Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева**

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А. Байконурова

**Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов**

Багаев Нуржан Багайулы

**Переработка отработанного титана методом электролиза
с получением диоксида титана (TiO_2)**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

6M070900 – «Металлургия»

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

УДК 669.295 (043)

На правах рукописи

Багаев Нуржан Багайулы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации

Переработка отработанного титана
методом электролиза с получением
диоксида титана (TiO₂)

Направление подготовки

06M070900 - «Металлургия»

Научный руководитель

кандидат технических наук

_____ Усольцева Г.А.

«03» июля 2020 г.

Рецензент

доктор технических наук,

_____ Квятковский С.А.

«03» июля 2020 г.

Нормоконтроль

кандидат технических наук

_____ Кобыратбекова С.С.

«08» июля 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой МПТиТСМ

доктор PhD., канд. техн. наук,

ассоциированный профессор

_____ Чепуштанова Т.А.

«09» июля 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А. Байконурова

Кафедра металлургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

6М070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой МПТиТСМ
доктор PhD., канд. техн. наук

_____ Т.А.Чепуштанова
«03» января 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской

Магистранту *Багаеву Нуржану Багайұлы*

Тема: Переработка отработанного титана методом электролиза с получением диоксида титана (TiO_2).

Утверждена Приказом ректора университета № 1784-м от «28» февраля 2019 г.

Срок сдачи законченной диссертации: «07» июля 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: методики исследований, теоретические сведения по проблеме переработки отработанного титана, лабораторный электролизер, образцы отработанного титана.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) критический анализ литературы по переработке отработанного титана и методам получения диоксида титана;

б) экспериментальная часть, в которой необходимо отразить:

– характеристику исходных материалов и реагентов;

– методы исследования;

– термодинамический анализ электрохимической системы $Ti-H_2O$ в присутствии анионов различной природы;

– изучение процесса электрохимической переработки отработанного титана с получением диоксида титана;

в) вопросы безопасности жизнедеятельности и охраны труда;

г) расчет экономической эффективности разработки.

Перечень графического материала: демонстрационный материал с результатами исследований на 20-25 слайдах.

Рекомендуемая основная литература: список из 40 источников.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	10.01.2020 г.	
Критический анализ литературы по переработке отработанного титана и методам получения диоксида титана	31.01.2020 г.	
Экспериментальная часть	15.04.2020 г.	
Вопросы безопасности жизнедеятельности и охраны труда	25.05.2020 г.	
Расчет экономической эффективности разработки	30.06.2020 г.	
Заключение	02.07.2020 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую
диссертацию с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Вопросы безопасности жизнедеятельности и охраны труда	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	30.06.2020 г.	
Расчет экономической эффективности разработки	Г.А. Усольцева, канд. техн. наук	02.07.2020 г.	
Нормоконтроль	С.С. Коныратбекова, канд. техн. наук	08.07.2020 г.	

Научный руководитель _____ Усольцева Г.А.

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Багаев Н.Б.

Дата «03» января 2020 г.

АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс 82 беттен, 4 бөлімнен, 32 суреттен, 14 кестеден, 52 әдебиет көздерінен, 2 қосымша тұрады.

Магистрлік диссертацияны орындау барысында зерттеу объектісі болып пайдаланылған титан, түп негізі әртүрлі электролиттер, титанның анодтық тотығу үдерісі және алынатын өнім – титанның гидратталған диоксиді саналды.

Жұмыстың мақсаты – түп негізі әртүрлі сулы электролиттердегі гидратталған диоксидін алумен пайдаланылған титанның анодтық тотығу үдерісін зерттеу.

Жұмыста екіншілей титан шикізаты, оны қайта өңдеу әдістері және титан диоксидін алу тәсілдері жайында әдебиет мағлұматтарына саралау жүргізілді. Талдамалы шолу гидратталған титан тотығын алумен анодтық тотығу жолымен пайдаланылған титанды қайта өңдеуге болатынын көрсетті. Бұған қоса, құрамында фтор иондары бар ерітінділерді қолданған кезде мұндай тотығудың болуы ықтимал.

Пурбе құрамында титаны бар жүйелерінің кестелерін саралауы су ерітінділерді қолданған кезде электрохимиялық қайта өңдеу үдерісінде әр түрлі деңгейде тотыққан титан тотықтары пайда болатынын көрсетті, үдерісті қышқыл электролиттерде қалай жүргізсе, сілтілі электролиттерде де солай жүргізуге болады. Анионның негізгі қасиеті ол анодтық тотығу кезінде су ерітінділерінен титанды табу нышандарына мүлдем әсер етпейді.

Аммоний хлоридінің тұз қышқылды ерітінділеріндегі пайдаланылған титанның анодтық тотығу үдерісі қуаттылығы 6 В артық анодта мүмкін екендігін зерттеу нәтижелері көрсетті. Керісінше жағдайда, титанның беті тотықтардың тығыз қабатымен жабылады және анод бейтараптанады. Анодта қуаттылығы 6 В-тан артық болған жағдайда 30 минут аралығында анодтың салмағы 14 % өзгереді.

Жұмыста аммоний хлоридінің тұз қышқылды ерітінділеріндегі титанның анодтық тотығуының механизмі ұсынылды. Титан катиондарының гидролизі нәтижесінде гидратталған титан тотығы пайда болатыны анықталды.

Аталған жұмыста пайдаланылған титанның анодтық тотығуы барысында мүмкін болатын зияндылық және қауіптілік саралауы келтірілген, экономикалық тиімділіктің есептеулері орындалған, құрастырылған технологияның тиімділігі аздығы көрсетілген.

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация изложена на 82 страницах, содержит 4 раздела, 32 рисунка, 14 таблиц, 52 источников литературы, 2 Приложения.

Объектами исследований при выполнении магистерской диссертации являлись отработанный титан, электролиты различной природы, процесс анодного окисления титана и получаемый продукт – гидратированный диоксид титана.

Цель работы – изучение процесса анодного окисления отработанного титана с получением его гидратированного диоксида в водных электролитах различной природы.

В работе приведен анализ литературных сведений о вторичном титановом сырье, методах его переработки и способах получения диоксида титана. Аналитический обзор показал, что переработка отработанного титана возможна путем анодного его окисления с получением гидратированного оксида титана. Причем наиболее вероятно такое окисление при использовании растворов, содержащих ионы фтора.

Анализ диаграмм Пурбе титансодержащих систем показал, что в процессе электрохимической переработки при использовании водных растворов могут образовываться оксиды титана с различной степенью его окисления, процесс можно проводить как в кислых, так и в щелочных электролитах. Природа аниона практически не влияет на форму нахождения титана в водных растворах при его анодном окислении.

Результаты исследований показали, что процесс анодного окисления отработанного титана в солянокислых растворах хлорида аммония возможен при потенциалах на аноде около 6 В, в противном случае поверхность титана покрывается плотным слоем оксидов и анод пассивируется. При потенциалах на аноде около 6 В изменение массы анода в течение 30 минут составляло более 14 %.

В работе предложен механизм анодного окисления титана в солянокислых растворах хлорида аммония, показано, что гидратированные оксиды титана образуются в результате гидролиза катионов титана.

В настоящей работе приведен анализ вредностей и опасностей, возможных в ходе анодного окисления отработанного титана, выполнены расчеты экономической эффективности, показано, что разработанная технология малорентабельна.

ANNOTATION

The thesis is presented on 82 pages, contains 4 sections, 32 figures, 14 tables, 52 literature sources, 2 applications.

The objects of research during this master's thesis were waste titanium, electrolytes of various nature, the process of anodic oxidation of titanium and the resulting product - hydrated titanium dioxide.

The purpose of this work is to study the process of anodic oxidation of waste titanium to obtain its hydrated dioxide in aqueous electrolytes of various nature.

This paper provides an analysis of the literature on secondary titanium raw materials, methods for their processing and methods for producing titanium dioxide. An analytical review showed that the processing of waste titanium is possible by its anodic oxidation to produce hydrated titanium oxide. Moreover, such oxidation is most likely when using solutions containing fluorine ions.

Analysis of Pourbaix diagrams of titanium-containing systems showed that in the process of electrochemical processing using aqueous solutions, titanium oxides with various degrees of oxidation can form, the process can be carried out both in acidic and alkaline electrolytes. The nature of the anion practically does not affect the form in which titanium is found in aqueous solutions during its anodic oxidation.

The research results showed that the process of anodic oxidation of waste titanium in hydrochloric acid solutions of ammonium chloride is possible at potentials at the anode of more than 6 V, otherwise the titanium surface is covered with a dense oxide layer and the anode is passivated. At potentials at the anode of more than 6 V, the yield of hydrated titanium oxide was more than 14 %.

The paper provides a mechanism of titanium anodic oxidation in hydrochloric acid solutions of ammonium chloride. It is shown that hydrated titanium oxides are formed as a result of hydrolysis of titanium cations.

This paper presents an analysis of the hazards and dangers that may occur during the anodic oxidation of waste titanium. Cost-effectiveness calculations have been performed, and they show that the process developed is not sufficiently profitable.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический анализ литературы по переработке отработанного титана и методам получения диоксида титана	12
1.1	Свойства титана и его диоксида	12
1.2	Методы переработки отработанного титана	16
1.3	Методы получения диоксида титана	19
2	Экспериментальная часть	25
2.1	Характеристика исходных материалов и реагентов	25
2.2	Методы исследований и анализа	29
2.3	Термодинамический анализ электрохимической системы Ti- H ₂ O в присутствии анионов различной природы	32
2.4	Поисковые исследования по анодному окислению титана	36
2.5	Изучение процесса электрохимической переработки отработанного титана с получением диоксида титана	43
2.6	Характеристика диоксида титана, полученного при анодном окислении отработанного титана	47
3	Расчет экономической эффективности разработки	53
4	Вопросы безопасности жизнедеятельности и охраны труда	58
4.1	Организация безопасности и охраны труда	58
4.2	Анализ опасных производственных и вредных профессиональных факторов	58
4.3	Меры безопасности при работе с вредными веществами	61
4.4	Санитарно – гигиенические мероприятия	63
4.5	Противопожарные мероприятия	64
	Заключение	66
	Список использованной литературы	68
	Приложение А. Дополнительные сведения	72
	Приложение Б. Оттиски публикации по теме диссертации	74

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы по переработке отработанного титана. В мировой практике для удовлетворения спроса потребителей на металлическую продукцию на долю вторичного металлосодержащего сырья приходится до 30-40 %, а иногда и более того. Это в полной мере относится к производству титана. Так, в настоящее время по мере роста объемов производства и потребления титана, отходы титановых слитков могут стать основным сырьем для титановой промышленности. Титан вторичный – это титан, произведенный из вторичного сырья, то есть из отходов, образовавшихся в производстве титана первичного (полученного из природного минерального сырья) и применении изделий из титана и его сплавов [1, 2].

Основным направлением переработки вторичного титана и отходов является их вовлечение в оборот при плавке на титан (до 70 %) и ферротитан (до 20 %). Около 11 % отходов направляется на экспорт и скапливается на предприятиях в качестве переходящих запасов. В химической промышленности некондиционные отходы (в основном стружка) используются для производства непигментного диоксида титана [2-5].

Страна, обладающая самым большим производственным потенциалом по диоксиду титана, – Китай (около 3 млн. т/год). Крупнейшими в мире его производителями являются следующие компании: DuPont Titanium Technologies (США), National Titanium Dioxide Co., Ltd. Cristal (Саудовская Аравия), Huntsman Pigments (США), Tronox, Inc. (США), Kronos Worldwide, Inc. (США), Sachtleben Chemie GmbH (Германия; 100 % акций принадлежат Rockwood Holding), Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. (Япония) [1-4].

Актуальность работы. Проблеме эффективного использования отходов титана и сплавов на его основе уделялось большое внимание с самого начала промышленного производства титана (50-е годы XX столетия). Актуальность этой проблемы объясняется тем, что при производстве губчатого титана и слитков титановых сплавов, а также при изготовлении из них полуфабрикатов и готовых изделий образуется значительное (до 80 % от исходной шихты) количество отходов этого дорогостоящего металла. 60-65 % всех образующихся отходов составляют кондиционные, которые могут быть вовлечены в шихту при производстве слитков серийных сплавов. На предприятиях – потребителях титановых полуфабрикатов – плохо организован сбор отходов, в результате титановые отходы смешиваются по маркам сплавов, загрязняются черными и цветными металлами, посторонними предметами [2-5].

Отходы титана и его сплавов образуются на всех стадиях производства, начиная с получения губчатого титана и заканчивая изготовлением изделий, а также в сфере применения изделий из титана (амортизационный лом) [1-4].

В настоящее время диоксид титана применяют как легирующий материал в производстве титановых сплавов для аэрокосмической

промышленности. Применение диоксида титана необходимо для доведения уровня кислорода в сплаве титана до требуемых величин. Кроме того, диоксид титана востребован при реализации каталитических процессов при производстве ряда органических веществ, а также разнообразных фотокаталитических и оптических процессах [3-6].

Цель работы – изучение процесса анодного окисления отработанного титана с получением его гидратированного диоксида в водных электролитах различной природы.

Задачи работы:

- критический анализ научной литературы по переработке отработанного титана и методам получения его диоксида;
- характеристика исходного отработанного титана;
- термодинамический анализ состояния титана в водных растворах с использованием диаграмм Пурбе в присутствии анионов различной природы;
- снятие и анализ поляризационных кривых анодного окисления титана;
- изучение влияния технологических факторов на процесс анодного окисления отработанного титана в водных электролитах;
- рассмотрение вопросов безопасности жизнедеятельности и охраны труда, связанных с выполнением магистерской диссертации;
- выполнение расчета экономической эффективности разработки.

Научная новизна работы состоит в том, что установлена возможность анодного окисления отработанного титана в солянокислом растворе хлорида аммония, основанная на том, что добавка соляной кислоты увеличивает электропроводность электролита. Образующийся гидратированный диоксид титана получался мелкодисперсным и однородным.

В ходе исследований получены новые научно-технические результаты:

- предложен механизм анодного окисления отработанного титана в солянокислом растворе хлорида аммония с добавкой небольшого количества глицерина, в результате которого при разрушении анода в электролите протекают процессы гидролиза с получением ассоциатов гидратированных оксидов титана различной степени окисления, которые в результате гидролиза переходят в гидратированный диоксид титана;
- показано, что степень анодного окисления отработанного титана зависит от концентрации соляной кислоты, хлорида аммония и потенциала на аноде;
- в результате анодного окисления отработанного титана был получен аморфный мелкодисперсный гидратированный диоксид титана, который после прокалки при 750-800 °С приобретает кристаллическую решетку рутила.

Теоретическая и методологическая основы диссертационной работы. Настоящая диссертационная работа основана на теоретических знаниях электрохимических процессов и поведения титана при его коррозии и анодном окислении до гидратированного диоксида титана. При выполнении исследований по теме магистерской диссертации были разработаны методики

исследований, соблюдались техника безопасной работы с химическими реагентами различного типа, правила и принципы выполнения экспериментов по анодному растворению металлических материалов.

Практическая база выполнения магистерской диссертации. Магистерская диссертация выполнена с использованием оборудования и реактивов, составляющих материально-техническую базу исследовательских лабораторий кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Института металлургии и промышленной инженерии КазННТУ имени К.И. Сатпаева, научно-технического библиотечного фонда университета и на базе АО «УКТМК».

Обоснование необходимости выполнения магистерской диссертации. Принимая во внимание, что в процессе производства титановых слитков на АО «УКТМК» образуется значительное количество отходов титана в виде стружки, наплывов и кусков, переработка титана методом электролиза с получением диоксида титана является перспективным направлением, так как АО «УКТМК» при производстве титановых сплавов потребляет импортный диоксид титана. Данное направление позволит исключить накопление отходов на предприятии, обеспечить потребность в диоксиде титана и расширить номенклатуру производимой продукции.

1 Критический анализ литературы по переработке отработанного титана и методам получения диоксида титана

1.1 Свойства титана и его диоксида

Свойства титана. Титан – элемент IV побочной группы периодической системы Д.И. Менделеева, атомный номер 22 и атомная масса 47,90, плотность 4,51 г/см³, температура плавления 1668 °С, температура кипения 3280 °С, твердость в отожженном состоянии 71,5 НВ. Титан имеет высокую механическую прочность, жаропрочность, коррозионную стойкость. Чистый металл ковкий и хорошо поддается механической обработке давлением [5-10].

Содержание титана в земной коре 0,57 % масс. По распространенности в природе занимает 9 место, среди конструкционных металлов – 4 место после железа, алюминия и магния. В свободном виде не встречается, в основном находится в кислородных соединениях. Известно 67 минералов титана, в основном магматического происхождения. Наиболее важные минералы: рутил – TiO₂, ильменит – FeTiO₃, анатаз – TiO₂, брукит – TiO₂.

Природный титан состоит из смеси 5 стабильных изотопов: Ti⁴⁶ (7,99 %), Ti⁴⁷ (7,32 %), Ti⁴⁸ (73,99 %), Ti⁴⁹ (5,46 %), Ti⁵⁰ (5,25 %). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов составляет 5,6-10⁻⁴ барн. Известны несколько радиоактивных искусственных изотопов, например, ⁴⁵Ti (T_{1/2} = 3,09 ч), ⁵¹Ti (T_{1/2} = 5,79 мин) [5-10]. Существует две аллотропические модификации титана: низкотемпературная ГПУ α-модификация – до 882,5 °С, выше этой температуры β-титан имеет ОЦК решетку. При переходе α→β и при плавлении удельный объем металла несколько уменьшается. Чистейший иодидный титан обладает высокими пластическими свойствами при сравнительно низкой прочности.

Титан – химически активный металл. В то же время во многих агрессивных средах он обладает исключительно высоким сопротивлением коррозии, в большинстве случаев превышающим коррозионную стойкость нержавеющей сталей. Это объясняется образованием на поверхности металла плотной защитной пленки TiO₂. На воздухе металл устойчив. При нагревании до 400-600 °С он покрывается оксидной пленкой, затрудняющей дальнейшее окисление. При более высокой температуре одновременно с увеличением скорости окисления наблюдается растворение кислорода, что сильно снижает пластичность металла [5-10].

Титан стоек в тех средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку. Его коррозионную стойкость можно значительно повысить легированием. Титан склонен к коррозии под напряжением в присутствии хлористого натрия и других галоидов: он растрескивается при небольших напряжениях в интервале температур 215-550 °С. Это явление получило название солевой коррозии, при которой образуются острые надрезы и усталостные трещины. По коррозионной стойкости титан близок к

хромоникелевой быстрорежущей стали. Металл не корродирует в холодной и кипящей воде, отличается чрезвычайно высокой стойкостью в морской воде. Коррозию в HCl можно сильно снизить добавлением окислителей (HNO₃, KMnO₄, солей меди).

При достаточно высоких температурах титан активно взаимодействует с газами (H, N, O₂, CO₂, NH₃ и др.), а в расплавленном состоянии со всеми известными огнеупорными материалами. При сравнительно низких температурах титан абсорбирует чрезвычайно большие количества водорода (в десятки тысяч раз больше, чем железо и алюминий). Активное поглощение водорода титаном наблюдается при 300-400 °С, при котором образуются твердые растворы и гидриды. В отличие от кислорода и азота водород можно удалить из титана нагреванием в вакууме при 800-1000 °С. Выше 800-900 °С металл быстро поглощает азот и активно взаимодействует с углеродосодержащими газами.

С азотом и углеродом он образует твердые и тугоплавкие соединения - нитриды и карбид, при повышенных температурах реагирует с серой и сероводородом с образованием дисульфидов. С галогенами титан взаимодействует при 100-200 °С с образованием низкокипящих или легковозгоняющихся хлоридов, фторидов, иодидов [5-11]. Взаимодействие титана с различными реагентами представлено в таблице 1 [11].

Таблица 1 – Взаимодействие титана с водой и различными реагентами

Наименование реагента	Характеристика взаимодействия
Вода (пары воды)	T < 800 °С: $Ti + 2H_2O = TiO_2 + TiH_4$ T > 800 °С: $Ti + 2H_2O = TiO_2 + 2H_2$
HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , любые концентрации	Не растворяется
H ₂ SO ₄ , HCl, разбавленные	Не растворяется
H ₂ SO ₄ + HNO ₃ , концентрированные	Не растворяется
HCl + HNO ₃ , концентрированные	Не растворяется
Органические кислоты	Не растворяется
Растворы солей	Не растворяется
Морская вода	Не растворяется
Cl ₂ + H ₂ O	Не растворяется
HF, MeF + любые кислоты	Растворяется
H ₂ SO ₄ , HCl, концентрированные	Растворяется
Расплавы солей	Растворяется
Растворы щелочей до 50 %	Стоек при T < 50 °С
Растворы NaOH (> 40 %)	Разрушается при T > 80 °С
Расплавы NaOH и Na ₂ CO ₃	Растворяется

Свойства диоксида титана TiO₂. Чистый диоксид титана (TiO₂) - это бесцветное твердое кристаллическое вещество, имеющее несколько модификаций: анатаз, рутил, брукит, TiO₂ (B), TiO₂ (II), TiO₂ (H) [1-3]. Стоит

отметить, что первые три широко распространены в природе. TiO_2 (В), с моноклинной структурой также встречается в природе, но редко. TiO_2 (II) со структурой PbO_2 и TiO_2 (Н) со структурой голландита были получены искусственно из рутила в условиях высокого давления. Основой кристаллической структуры этих полиморфных модификаций являются октаэдры TiO_6 . При термической обработке анатаз и брукит переходят в рутил при температурах 400-1000 °С и ~750 °С, соответственно [7-12].

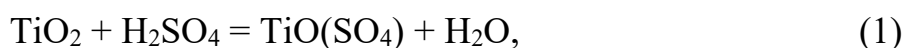
Область гомогенности этого оксида невелика, возможно существование фазы только с недостатком кислорода: $\text{TiO}_{1,98-2,0}$, кристаллическая решетка гексагональная; плотность 4,53 г/см³, температура плавления 1800 °С. В больших количествах диоксид титана является чрезвычайно эффективным белым пигментом, если он хорошо очищен. TiO_2 практически не поглощает никакого падающего света в видимой области спектра.

Свет или передается, или преломляется через кристалл или же отражается на поверхностях. Стехиометрический TiO_2 - белый порошок, он может терять кислород при интенсивном облучении солнечным светом или при нагревании, становясь серо-голубым. После прекращения действия света или при охлаждении кислород снова поглощается и оксид становится белым.

Рутильный диоксид примерно на 30 % лучше рассеивает свет (укрывистость), чем анатазный, поэтому последний используется гораздо реже. К тому же, анатаз менее атмосферостоек, чем рутил. Анатаз гораздо хуже работает в защите полимера (акрилата, пластмассы) от УФ лучей и приводит к фотокатализу и потере свойств полимера [7-12].

TiO_2 – это стабильное (самый стабильное из всех известных белых пигментов), нелетучее, нерастворимое в кислотах, щелочах и растворах при нормальных условиях вещество. Диоксид титана отличается высокой реакционной устойчивостью к различным соединениям, в том числе и к токсичным, содержащимся в воздушной среде. Из-за своей инертности, диоксид титана не токсичен и, в общем, считается очень безопасным веществом. Он может контактировать с продуктами в упаковке, а в определенных концентрациях его можно использовать и как пищевой краситель.

В растворах щелочей растворим незначительно. Рутил растворяется только в плавиковой кислоте, анатаз - в горячей концентрированной H_2SO_4 ; TiO_2 можно перевести в растворимое соединение сплавлением с гидросульфатом калия [11, 12]:



Гидраты диоксида титана. Титановые кислоты в зависимости от условий получения могут содержать различное количество воды. Водные растворы солей Ti^{4+} при нагревании легко гидролизуются с образованием

мелкокристаллического гидрата мета-титановой кислоты H_2TiO_3 или $\text{TiO}(\text{OH})_2$ [11, 12]:



H_2TiO_3 нерастворима в разбавленных минеральных кислотах и с трудом растворяется при нагревании с концентрированной H_2SO_4 .

Обработка на холоду солей Ti^{4+} водными растворами аммиака или щелочей приводит к выделению белого объемистого осадка $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или H_4TiO_4 :



Свежеосажденный осадок $\text{Ti}(\text{OH})_4$ растворим на холоду в минеральных кислотах. При продолжительном нахождении растворов на холоду или быстрее при нагревании орто-кислота переходит в мета-кислоту [11, 12]:



Обладая рядом уникальных свойств, TiO_2 находит широкое практическое применение. Диоксид титана применяется в гетерогенном катализе [13], в солнечных батареях для получения водорода и электрической энергии [14], как фотокатализатор [15].

Лучшее понимание и повышение каталитической активности является основной движущей силой изучения свойств диоксида титана. Из-за того, что большинство гетерогенных катализаторов состоят из маленьких металлических кластеров нанесенных на оксидную поверхность, было проведено много исследований, касающихся системы - металл на поверхности TiO_2 . Традиционно диоксид титана является компонентом в смешанном катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, который используется в реакциях селективного окисления [13].

Непосредственно сам диоксид титана не является подходящим держателем для металлического катализатора, но незначительная добавка TiO_2 к катализатору на основе металла может значительно увеличить его активность. На данный момент более интенсивно развивающейся областью применения диоксида титана является его фотокаталитическая активность. Применение фотокаталитических свойств диоксида титана достаточно широко - очистка сточных вод [15]; дезинфекция [16] (операционные комнаты); самоочищающиеся покрытия [17] (машинные ветровые стекла); защитные покрытия для мрамора (в частности для античных греческих скульптур [18]).

Диоксид титана является биосовместимым материалом, отторжение которого человеческим организмом практически не происходит, поэтому активно ведутся разработки в области создания имплантатов с покрытием из диоксида титана. Наиболее эффективными считаются пористые пленки

диоксида титана, с которыми происходит наиболее полное сцепление живых тканей и имплантата. Именно такие покрытия позволяют получать электрохимические методы синтеза [19].

1.2 Методы переработки отработанного титана

Отходы титана и его сплавов образуются на всех стадиях производства, начиная с получения губчатого титана и заканчивая изготовлением изделий, а также в сфере применения изделий из титана (амортизационный лом). Кроме того, довольно много скапливается титанового лома (отработанного титана) [1-4].

Основным направлением переработки отработанного титана, как было сказано во введении, является его переплавка с получением слитков серийных сплавов после предварительной обработки и сортировки сырья. Фактически при производстве слитков используется только 40 % общих ресурсов титановых отходов. Причинами этого являются медленные темпы внедрения гарнисажной плавки и разработки новых, прогрессивных способов плавки, позволяющих вовлекать в шихту 50 % и более титановых отходов [1-4].

На предприятиях – потребителях титановых полуфабрикатов – плохо организован сбор отходов, в результате титановые отходы смешиваются по маркам сплавов, загрязняются черными и цветными металлами, посторонними предметами.

Помарочный сбор и организация рациональной переработки титановых отходов в значительной мере затруднены большим количеством выпускаемых марок титановых сплавов. Отходы, не вовлекаемые в шихту при выплавке слитков титановых сплавов, перерабатываются на 70 % и 20 % ферротитан (около 30 % общих ресурсов отходов) и добавляются в шихту рудно-термических печей при выплавке титановых шлаков (12 % отходов). Около 11 % отходов направляется на экспорт и скапливается на предприятиях в качестве переходящих запасов [1-4, 20].

В химической промышленности некондиционные отходы (стружка) используются для производства непигментного диоксида титана [21].

В стадии разработки или освоения находится еще ряд направлений утилизации титановых отходов. Весьма перспективным является производство слитков и фасонных отливок из шихты на основе отходов титановых сплавов, а также изготовление титансодержащих технологических добавок для легирования сталей и сплавов [1-4, 19, 20].

Различными предприятиями разрабатываются: способ легирования стали титановой стружкой при разливе в изложницы; использование титановой стружки в производстве пигментного диоксида титана; использование отходов титановых сплавов для целей порошковой металлургии [1-4, 19, 20].

Главным направлением использования отходов титана и его сплавов является увеличение доли вовлекаемых в шихту отходов при выплавке

слитков, для чего необходимо ускорить проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в направлении разработки новых, прогрессивных способов выплавки слитков, позволяющих вовлекать в шихту повышенное количество отходов, таких как электронно-лучевая плавка [1-4, 19, 20].

Известны также электрохимические методы переработки вторичного титана с получением пористого оксида титана, однако в основном используют электролиты органического происхождения (например, электролиты на основе глицерина) и сернокислотные электролиты с использованием анодных импульсов, длительностью 1-50 мс и частотой до 500 Гц [22]. Особенностью электрохимических процессов является получение мелкодисперсного оксида титана, который не нуждается в высокотемпературной обработке и измельчении и может быть использован не только для получения пигментов, но и, благодаря его развитой поверхности, в производстве катализаторов [22, 23].

В настоящее время интерес представляет электрохимическое окисление вторичного титанового сырья с использованием водных растворов электролитов без использования импульсного тока.

Остановимся немного подробнее на таком методе переплавки титана, как вакуумная плавка. В связи с интенсивным взаимодействием расплавленного титана с кислородом и азотом воздуха технология плавки вторичного титана может протекать только в вакууме или в среде чистых инертных газов. Первоначально предполагалось, что наиболее приемлемой окажется вакуумная индукционная плавка в графитовом или керамическом тигле. Но от индукционной плавки пришлось отказаться, так как при применении графитового тигля металл загрязнялся углеродом, а при применении тигля из тугоплавких оксидов - кислородом, в результате чего недопустимо снижалась пластичность титана [1, 2, 4, 20].

Вторым этапом была дуговая плавка титана в металлической водоохлаждаемой форме (изложнице). Однако дуговая плавка в атмосфере аргона или в вакууме с нерасходуемым вольфрамовым электродом тоже оказалась непригодной, так как не удалось предотвратить разрушение электрода и загрязнение металла частицами вольфрама или тугоплавкого сплава W-Ti, происходящее вследствие попадания брызг расплавленного титана на электрод. Частицы вольфрама не растворялись в титане, что приводило к появлению дефектов в готовых изделиях. Лучшие результаты были достигнуты при плавке с нерасходуемым графитовым электродом, но в этом случае наблюдалось общее повышение содержания углерода в металле.

Наиболее удачным с точки зрения качества металла оказалось применение расходуемого электрода, расплавляемого дугой непосредственно в металлической форме. Процесс ведут при 1800-2000 °С, в результате которого получают слиток длиной 2-3 м, диаметром до 1 м (рисунок 1).

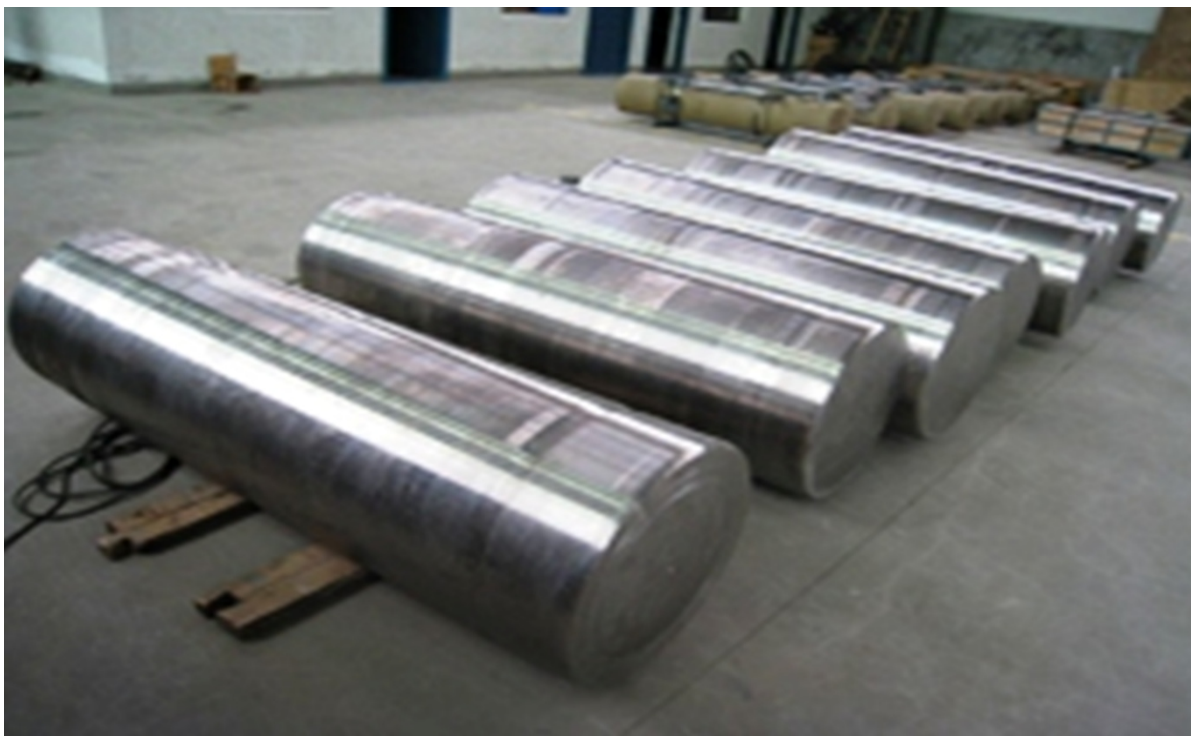


Рисунок 1 – Слитки титана, получаемые методом вакуумно-дугового переплава

Опробованные технологические варианты процесса отличались способами изготовления электрода и дополнительного введения шихты при плавке, конструкцией печи и атмосферой (вакуум или инертный газ) в печи, типом и устройством кристаллизатора. Но для всех вариантов характерными были два общих признака: во-первых, исключение возможности загрязнения металла материалом формы (тигля) и электрода и, во-вторых, одновременность и непрерывность процесса плавки и затвердевания слитка. Эти признаки и определили третий этап развития технологии плавки титана, который до настоящего времени остается основным в производстве слитков. Наиболее распространенная технология включает порционное легирование и прессование электродов большой длины из губки, отходов и легирующих компонентов; вакуумную дуговую плавку электрода в водоохлаждаемом кристаллизаторе и вторую плавку полученного слитка в кристаллизаторе большего диаметра в вакууме или среде инертных газов. Для чистого технического титана иногда ограничиваются однократной плавкой, обеспечивающей в нелегированном титане достаточную однородность слитка по содержанию примесей [1, 2, 20].

Благодаря совершенствованию технологии плавки, что привело к улучшению состава, структуры и свойств слитков, среднее содержание кислорода в сплавах понижено до 0,10 %, а азота до 0,03 %; в высокопрочных сплавах, где снижение содержания газовых примесей дает особо значительный эффект, средние значения содержания кислорода и азота равны соответственно 0,08 и 0,002 %. Содержание водорода в сплавах без

вакуумного отжига полуфабрикатов находится в пределах 0,010 %, а после вакуумного отжига 0,003 %. В дальнейшем основная задача сведется к поддержанию достигнутого уровня содержания примесей и его регулированию при повышении доли вводимых отходов и лишь для некоторых высоколегированных сплавов ответственного назначения - дальнейшему повышению чистоты по газовым примесям. Для других сплавов, возможно, наоборот, некоторое повышение содержания кислорода и других примесей с целью увеличения доли вовлекаемых в шихту отходов. Однако во всех случаях для повышения стабильности свойств полуфабрикатов целесообразно устанавливать достаточно жесткие допуски на отклонение в содержании примесей в отдельных плавках от среднего номинального значения [1, 2, 4, 20].

1.3 Методы получения диоксида титана

Пигменты диоксида титана существует в двух формах – анатазная и рутильная и производятся по двум технологическим схемам: сульфатный и хлорный способы. Обе, анатазная и рутильная формы диоксида титана, могут быть произведены любым из способов.

Сульфатный способ был внедрен в промышленность в 1931 г. для производства анатазной формы диоксида титана, а позже, в 1941 г. – для производства рутильной. В этом способе руда, содержащая титан (ильменит и др.), растворяется в серной кислоте, образуя растворы сульфатов титана, железа и других металлов (рисунок 2).

Затем, в ряде химических реакций, включающих в себя химическое восстановление, очистку, осаждение, промывание и кальцинацию, образуется базовый диоксид титана с необходимым размером частиц. Строение кристаллов (анатазная или рутильная форма) контролируется в процессе осаждения и кальцинации [6-9].

Хлорный способ был изобретен компанией DuPont в 1950 г. для производства рутильной формы диоксида титана. Этот способ включает в себя высокотемпературные фазовые реакции. Титансодержащая руда вступает в реакцию с хлорным газом при пониженном давлении, в результате чего образуется тетрахлорид титана $TiCl_4$ и примеси хлоридов других металлов, которые впоследствии удаляются. $TiCl_4$ высокой степени чистоты затем окисляют при высокой температуре, в результате чего образуется диоксид титана.

По сравнению с сульфатным хлоридный способ является более экологически чистым и совершенным благодаря возможности осуществлять процесс в непрерывном режиме, что предполагает полную автоматизации производства. Однако он избирателен к сырью, а в связи с использованием хлора и высоких температур требует применения коррозионностойкого оборудования [6-9].

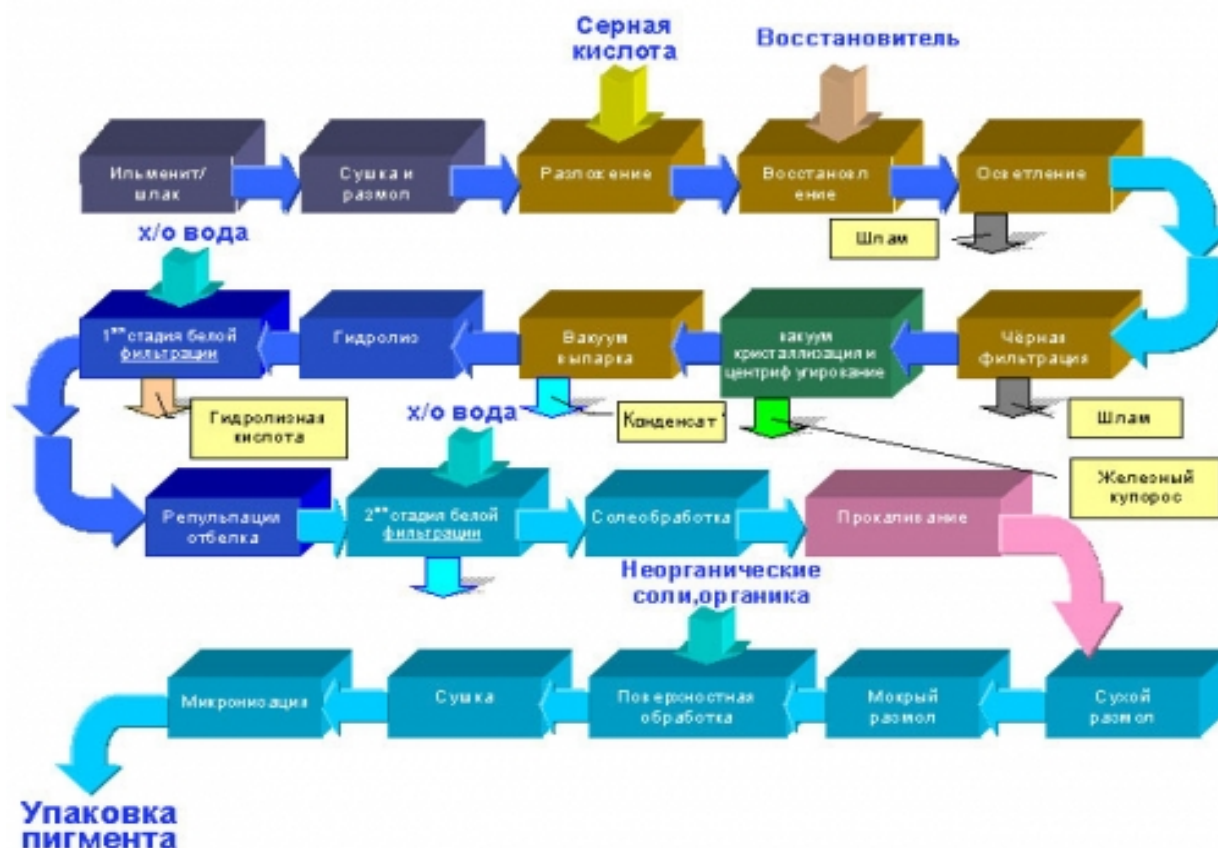


Рисунок 2 – Схема сульфатного метода получения диоксида титана

Получение диоксида титана из сфенового концентрата. В последнее время разработан и опробован ряд новых вариантов технологии, предусматривающих получение пигментных продуктов из сфена (рисунок 3).

В данном варианте твердую фазу суспензии отделяют от жидкой до наступления момента осаждения из нее соли титана. При этом в осадке остаются сульфат кальция, кремнезем (SiO_2) и неразложившиеся минералы, а жидкая фаза представляет собой титансодержащий раствор, пригодный для прямого выделения титановой соли – $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При термогидролизе раствора получается пигментный диоксид титана рутильной модификации высших марок. Маточный раствор после выделения соли полностью возвращается на сульфатизацию, вследствие чего существенно снижается расход серной кислоты (до 3,5-4,5 т на 1 т диоксида титана) [6-9].

Поскольку в настоящее время становится востребованным диоксид титана высокой дисперсности, то стоит остановиться на его методах получения. На сегодняшний день наночастицы TiO_2 получают с различной морфологией, в основном это нанотрубки, нанопровода, наностержни и мезопористые структуры [24]. В последние годы для получения наночастиц TiO_2 используют такие методы, как гидротермальный, сольвотермический, золь-гель, методы прямого окисления, химическое осаждение из паровой фазы (CVD), электроосаждение, сонохимический и микроволновой метод.

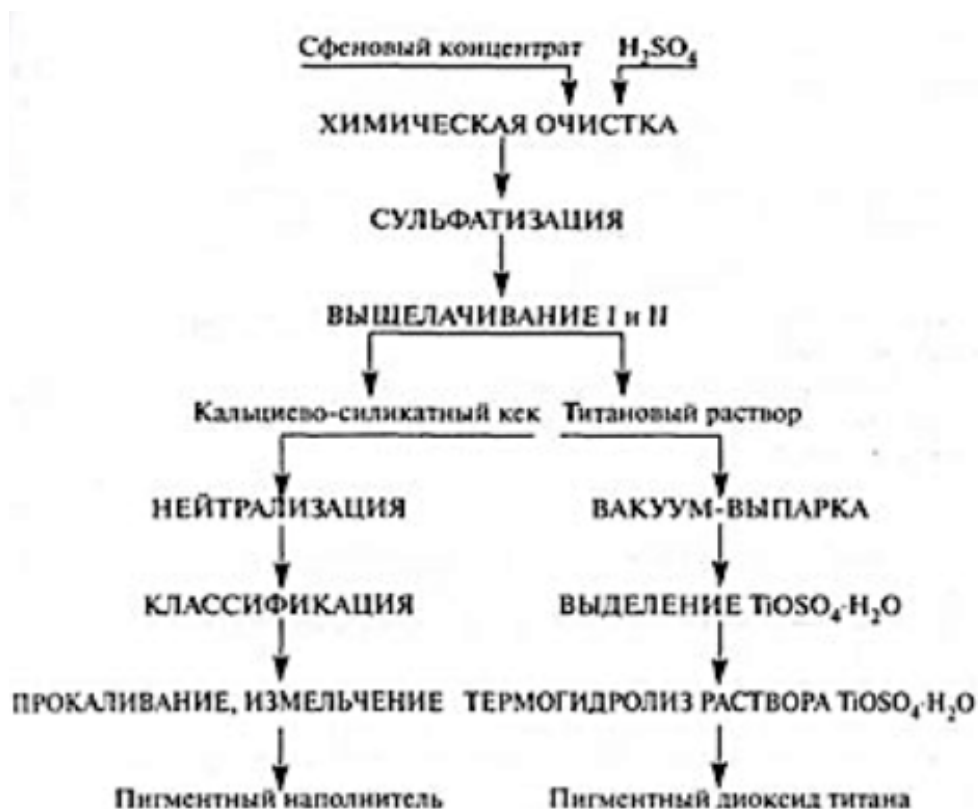


Рисунок 3 – Принципиальная схема переработки сфенового концентрата

Гидролиз титаносодержащих солей. Одним из наиболее популярных методов получения наноразмерных частиц TiO_2 является гидролиз титаносодержащих прекурсоров, например, TiCl_4 , алкоксидов титана или сульфата титанила [25]. Использование темплатов при гидролизе позволяет получать TiO_2 с мезопористой структурой, размер пор в которой будет определяться структурой темплата. В настоящее время в качестве темплатов используются сополимеры блочной структуры [26].

Гидротермальный метод. Наночастицы TiO_2 могут быть получены высокотемпературным гидролизом различных прекурсоров, непосредственно в автоклаве, путем гидротермальной обработки [27]. Например, наноразмерные порошки TiO_2 , получают добавлением 0,5 М раствора бутилата титана в изопропанол в деионизированную воду ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}] = 150$). Затем проводят пептизацию при 70°C продолжительностью 1 ч в присутствии гидроокиси тетраалкиламмония [28].

Гидротермальный синтез, так же получил большое распространение для синтеза монодисперсных наночастиц TiO_2 . В [29] были получены наностержни TiO_2 путем гидротермальной обработки разбавленного раствора TiCl_4 в интервале температур 333-423 К и продолжительности синтеза 12 ч.

В работе [30] нанотрубки TiO_2 были синтезированы путем гидротермальной обработки коммерческого фотокатализатора марки P25 в 10 моль/л водном растворе NaOH при 130°C и 24 часах синтеза.

Сольвотермический синтез. Сольвотермический и гидротермальный метод практически идентичны, за исключением того, что в сольвотермическом методе используется неводный растворитель. Температура сольвотермического процесса может быть намного выше, так как некоторые органические растворители имеют более высокую температуру кипения. Обычно с помощью сольвотермического метода удается хорошо контролировать размер, форму и кристаллическую структуру получаемых наночастиц TiO_2 . Сольвотермический метод является универсальным способом синтеза различных наночастиц с узким распределением по размерам и дисперсности. С помощью сольвотермического метода могут быть получены наночастицы TiO_2 с характерным размером менее 5 нм [31].

Золь-гель метод. Наноразмерные частицы TiO_2 синтезируют золь-гель методом с помощью гидролиза прекурсоров титана. В качестве прекурсора используются алкоксид титана или тетрагидроксититан. На первой стадии золь-гель процесса проводят гидролиз прекурсора титана (IV) с последующей поликонденсацией, что приводит к образованию коллоидного раствора - золя частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нанометров.

Развитию цепи связей $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ способствует низкое содержание воды (низкий уровень гидролиза) и избыток алкоксида титана в реакционной смеси. Формирование цепей приводит к образованию трехмерного полимерного скелета с ближней степенью упорядоченности. Высокая скорость гидролиза способствует образованию $\text{Ti}(\text{OH})_4$, что обрывает развитие скелета из $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ [32]. Присутствие большого количества групп $\text{Ti} - \text{OH}$ и недостаточное развитие трехмерного полимерного скелета приводит к неплотной упаковке частиц.

Химическое осаждение из газовой фазы или пара (англ. Chemical vapour deposition (CVD)) - метод получения тонких пленок или порошков при помощи высокотемпературных реакций разложения и/или взаимодействия газообразных прекурсоров на подложке (получение пленок) или в объеме реактора (получение порошков) [33].

На сегодняшний день установлено, что природа подложки влияет на размер и распределение кристаллов в пленках TiO_2 [34]. В работе [35] получены пленки TiO_2 при 300-750 °C, с использованием тетраизопропоксида титана в качестве прекурсора.

Сонохимический метод. Применение ультразвука в процессе получения наночастиц TiO_2 оказывает значительное влияние на размер получаемых частиц. Сонохимический подход делится на два направления. Первое - это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц. Второе - это диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов. С помощью сонохимического подхода были получены нанотрубки TiO_2 с диаметром 18 нм и длиной десятки микрон. Гранулы TiO_2 растворяли в 10 М растворе NaOH при температуре 25 °C в условиях интенсивного перемешивания [36]. Затем желтоватый раствор подвергали воздействию

ультразвуком в ванне (40 кГц, 350 Вт) в течение 2 часов при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученный осадок центрифугировали, промывали и сушили при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Микроволновой синтез – обработка диэлектрического материала высокочастотным электромагнитным излучением. Для воздействия на материал используют микроволны с диапазоном частот от 900 до 245 МГц.

Микроволновое излучение применяется для получения различных наноструктурированных материалов TiO_2 [37]. Например, в работе [38] были синтезированы нанотрубки TiO_2 с различной полиморфной структурой (анатаз, рутил или смешанные фазы), при этом кристаллическая структура определялась мощностью воздействия микроволн.

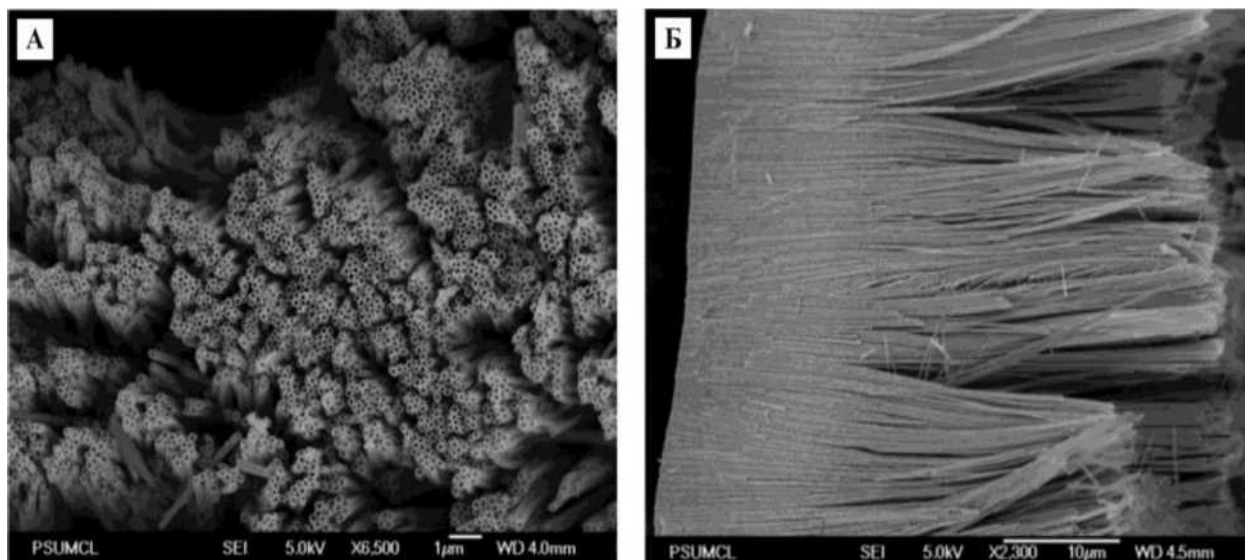
Метод химического окисления титана. Наноструктурированные покрытия TiO_2 могут быть получены путем окисления металлического титана с использованием различных химических окислителей. В работе [39] были получены наностержни TiO_2 окислением металлической пластины титана перекисью водорода. Окисление титана осуществляли путем выдержки в 30 мас. % растворе H_2O_2 при 353 К в течение 72 часов. Авторы установили, что с помощью добавления неорганических солей NaX ($\text{X}=\text{F}^-$, Cl^- и SO_4^{2-}), можно управлять кристаллической структурой TiO_2 . Добавление F^- и SO_4^{2-} способствует образованию чистого анатаза, в то время как добавление Cl^- приводит к формированию рутила.

Метод электрохимического окисления титана. Впервые о формировании при помощи метода анодной поляризации титана пленок оксида титана с пористой поверхностью сообщили Звilling (Zwilling) и коллеги. Они проводили синтезы во фторидном электролите. В 2001 г. Граймс (Grimes) и сотрудники впервые опубликовали материал, в котором было сообщено о возможности формирования однородных массивов нанотрубок оксида титана [40]. Синтезы проводили с использованием анодной поляризации титановой фольги во фтороводородном (HF) электролите.

Для анодного окисления титановой фольги при комнатной температуре и потенциалах, лежащих в пределах от 3 В до 20 В, в электролитах на основе фтороводородной кислоты (водный раствор 0,5 масс. % HF) [40-43] было обнаружено, что при низких потенциалах окисления пористая пленка аналогична пористым слоям Al_2O_3 [44, 45].

При увеличении значений потенциала окисления, при которых проводился синтез, до 10 В и выше получали трубчатые структуры, с толщинами слоев диоксида титана, не превышающих 500-600 нм. Позже варьируя кислотность и концентрацию электролита, при использовании фторидных растворов со значением pH 5,5, эта же группа ученых смогла синтезировать массивы нанотрубок длиной до 6,4 мкм [46]. Также авторы впервые пришли к выводу, что определяющим фактором как скорости формирования массивов наноразмерных трубок анодного окисления титана, так и скорости растворения полученного оксида, является состав электролита, в котором проводят синтез. По мнению авторов [46], главную роль в формировании массивов наноразмерных трубок имеют фторид-ионы, находящиеся в составе фторидных электролитов [45].

Анодное окисление титана во фторидсодержащем электролите позволяет получать наноструктурированные покрытия, состоящие из нанотрубок TiO_2 , параметрами которых можно управлять, варьируя условия окисления [46-49]. В связи с тем, что такие покрытия с длиной нанотрубок свыше 1 мкм обладают низкой адгезией, их применение пока весьма ограничено. Авторы работы [50] предположили, что плохая адгезия связана с низкой плотностью упаковки нанотрубок (рисунок 4).



а – поверхность, б – скол

Рисунок 4 – Микрофотографии покрытия TiO_2 , полученного анодированием титана во фторидсодержащем электролите [50]

Выводы по разделу 1:

- основным методом переработки отработанного титана в настоящее время является вакуумно-дуговой и электронно-лучевой переплав;
- альтернативным методом переработки отработанного титана может явиться электрохимическое окисление отработанного титана, в результате которого можно получать наноразмерный диоксид титана;
- среди электролитов, используемых для анодного окисления следует отметить фторсодержащие и органические, которые способствуют более активному переводу титана водный раствор;
- основной причиной образования диоксида титана в водной фазе является гидролиз соединений титана, образующихся в процессе его электрохимического окисления.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика исходных материалов и реагентов

Объектами исследований при выполнении магистерской диссертации являлись отработанный титан, электролиты различной природы, процесс анодного окисления титана и получаемый продукт – гидратированный диоксид титана.

В качестве исходного материала для анода служили отработанный титан, предварительно нарезанный в виде пластинок размером 30x50 мм. Элементный состав отработанного титана был получен методом рентгенофлюоресцентного анализа, выполненного на спектрометре фирмы «Bruker» (таблица 2, рисунок А.1).

Таблица 2 – Элементный состав отработанного титана

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
Ti	99,417	Cr	0,029	Ni	0,008
Al	0,315	V	0,020	Co	0,003
Fe	0,112	Ta	0,019	Cu	0,002
Mn	0,066	Zr	0,009	Итого	100,00

Как видим, в результатах анализа отсутствует кислород, поскольку метод не позволяет его определить. Титан же обычно покрыт оксидной пленкой, поэтому кислород в его составе обязательно должен иметься.

Пластинки отработанного титана были покрыты раковинами, изъедены питтинговой коррозией, имели цвета побежалости. Микрофотографии поверхности отработанного титана перед его анодным окислением были выполнены в отраженном и поляризованном свете на микроскопе фирмы «Olympus» и представлены на рисунках 5 и 6. Поверхность пластинок перед снятием микрофотографий предварительно не обрабатывалась.

Для фильтрования электролита использовали бумажные фильтры средней пористости («желтая лента») и плотные («синяя лента»).

В качестве электролитов использовали растворы, характеристика которых приведена в таблице 3. Растворы серной, соляной кислоты и едкого натра применяли только во время поисковых исследований. Основную часть исследований проводили с использованием электролитов на основе хлорида аммония и соляной кислоты. Все используемые реактивы имели чистоту, соответствующую марке «х.ч.».

Электролиты для выполнения исследований по теме магистерской диссертации готовили с использованием дистиллированной воды, полученной в условиях КазННТУ и АО «УКТМК».

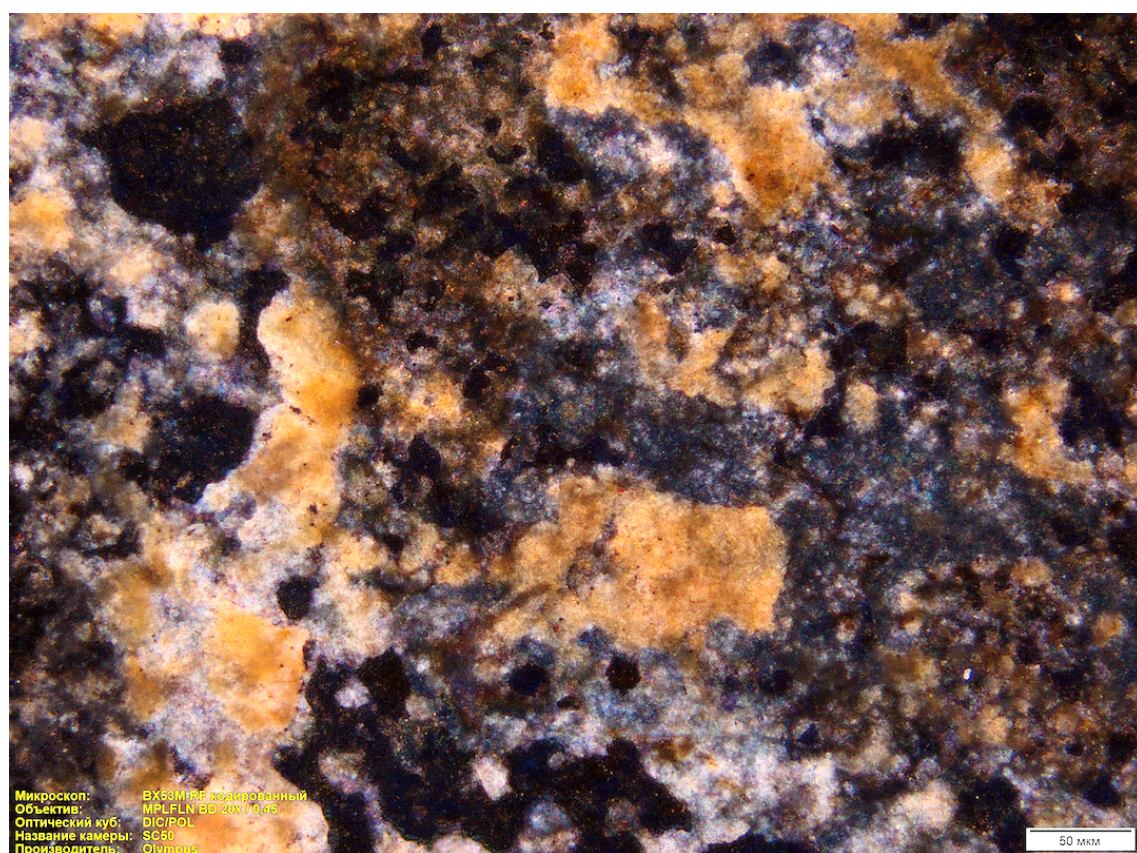
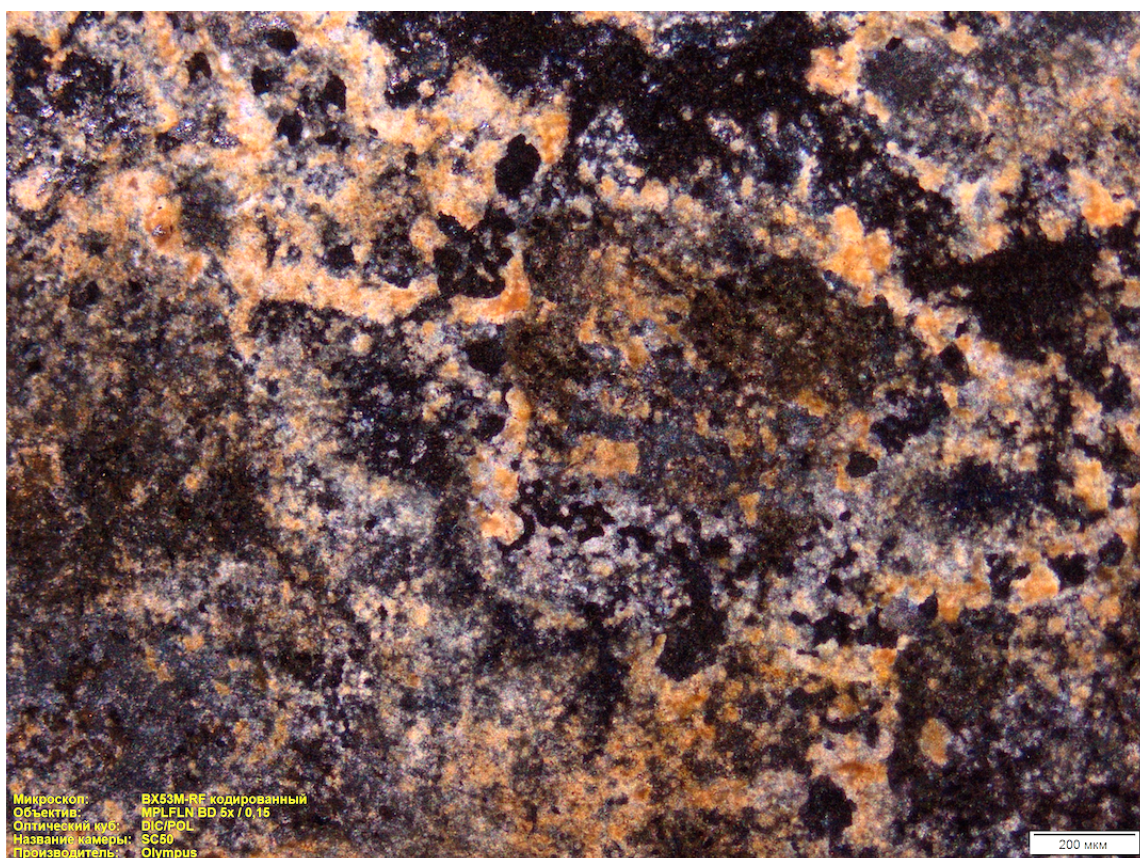


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности пластинки отработанного титана в поляризованном свете при разном увеличении

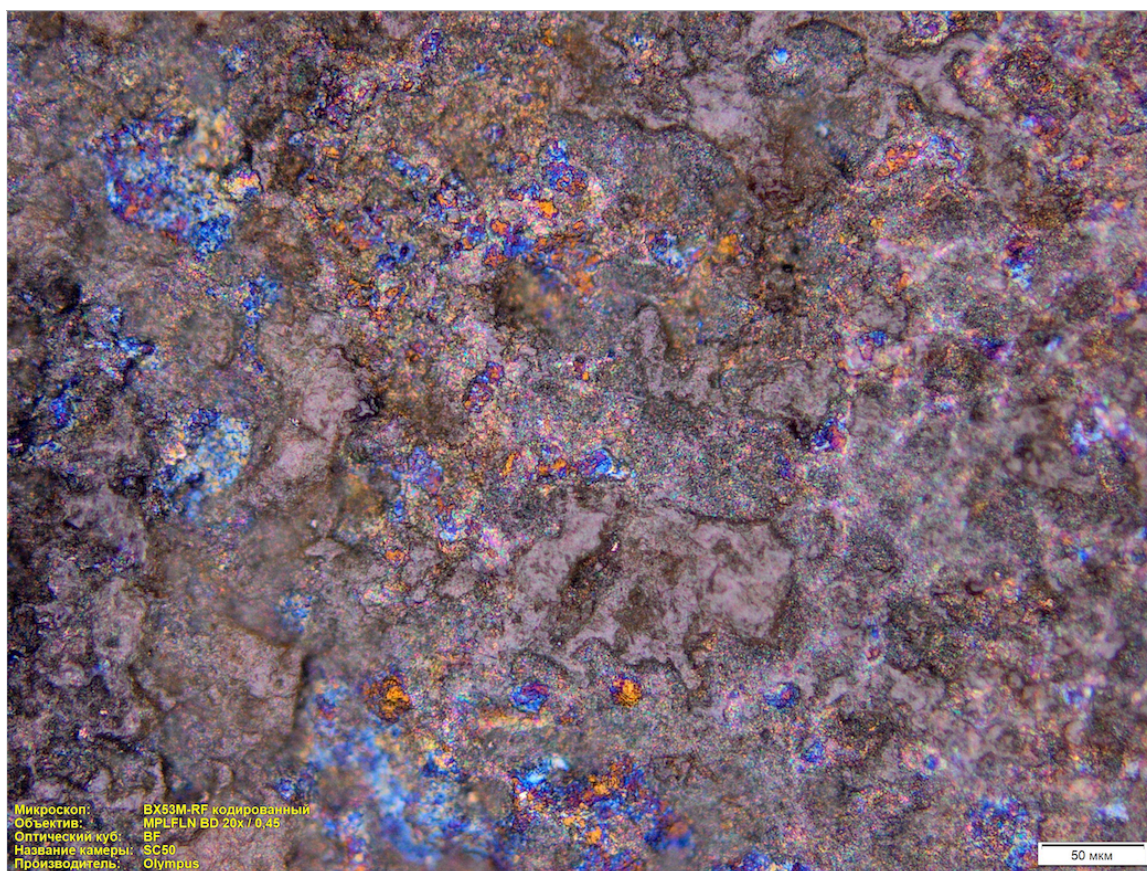
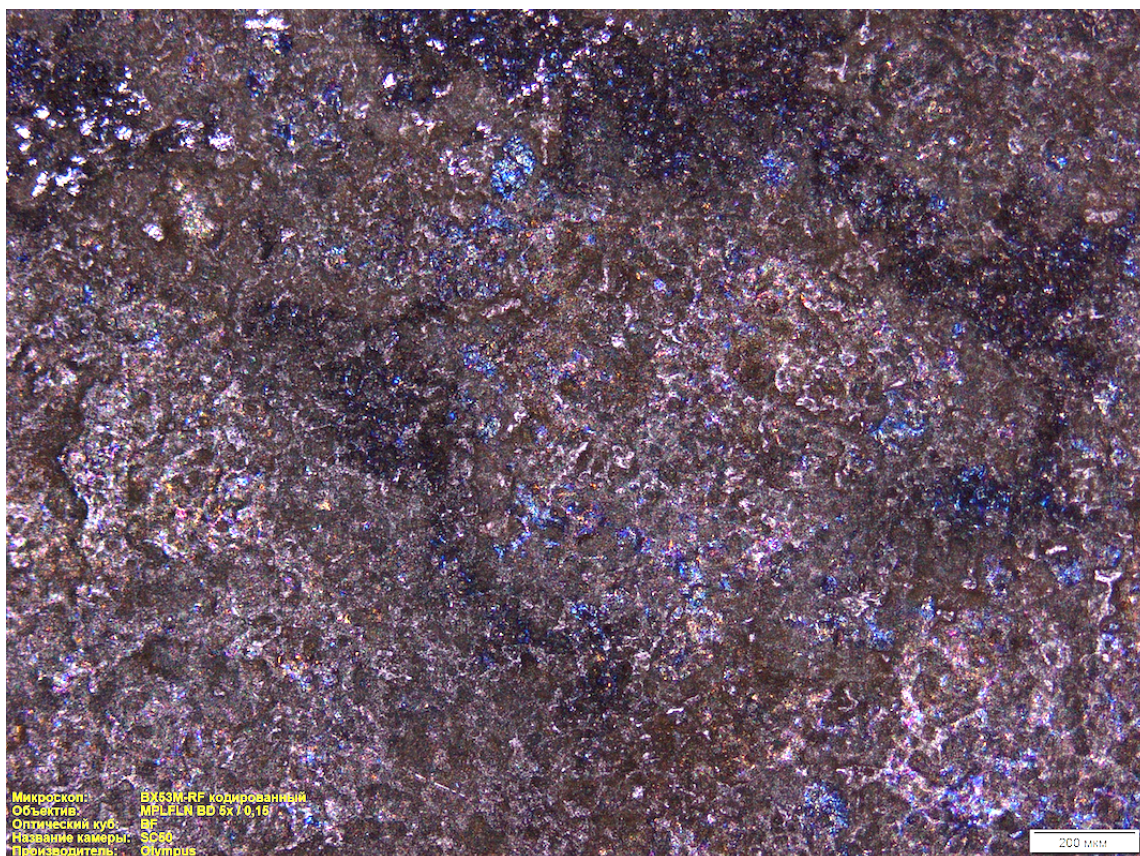


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности пластинки отработанного титана в отраженном свете при разном увеличении

Таблица 3 – Характеристика электролитов, использованных при выполнении исследований

Наименование раствора		Компоненты раствора	Содержание компонентов	Плотность раствора, г/см ³
1	Сернокислый раствор	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	10 г/л H_2SO_4	1,0052
			30 г/л H_2SO_4	1,0184
			50 г/л H_2SO_4	1,0382
2	Солянокислый раствор	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	10 г/л HCl	1,0030
			30 г/л HCl	1,0132
			50 г/л HCl	1,0225
3	Раствор гидроксида натрия	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	10 г/л NaOH	1,0095
			30 г/л NaOH	1,0316
			50 г/л NaOH	1,0522
4	Раствор хлорида аммония	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	10 г/л NH_4Cl	1,0010
			30 г/л NH_4Cl	1,0080
			50 г/л NH_4Cl	1,0132
5	Смешанный растворы серии 1	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	10 г/л NH_4Cl + 10 г/л HCl	1,0033
			30 г/л NH_4Cl + 10 г/л HCl	1,0036
			50 г/л NH_4Cl + 10 г/л HCl	1,0042
			30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl	1,0144
			30 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl	1,0238
			50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl	1,0324
6	Смешанные растворы серии 2	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{глицерин}$	30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl + 5 г/л глицерина	1,0146
			30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl + 10 г/л глицерина	1,0151
			30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl + 20 г/л глицерина	1,0156
			30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl + 50 г/л глицерина	1,0167
			50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl + 20 г/л глицерина	1,0336
			50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl + 50 г/л глицерина	1,0352

Полученные растворы хранили в маркированных в соответствии с таблицей 3 темных склянках с плотно закручивающейся крышкой в вытяжном шкафу.

В качестве катода использовали пластинки из нержавеющей стали марки 17X18H9.

2.2 Методы исследований и анализа

При выполнении работы применяли следующие методы исследований и анализа:

- рентгенофлуоресцентный метод;
- электронной микроскопии;
- инфракрасной спектроскопии;
- рентгенофазовый анализ;
- электрохимический (анодное окисление).

Элементный состав отработанного титана проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра компании Bruker.

Электронные микрофотографии с высоким разрешением (увеличение до 400000) получали с помощью микроскопа модели JEOL JSM-6510 LV (Япония) при напряжении 10-20 кВ. Микрофотографии в поляризованном и отраженном свете получали на микроскопе марки «Olympus».

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов (гидратированного и прокаленного диоксида титана) проводили с использованием прибора ДРОН-3М. Режим снятия рентгенограмм: $\text{CuK } \alpha$ -излучение при длине волны $\lambda = 1,5418 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ в диапазоне $2\theta = 10-80^\circ$ при 20-25 °С. Идентификацию фаз и описание полученных рентгенограмм производили на основании картотеки для РФА «JCPDS-ICDD».

ИК-спектрометрический анализ выполняли в диапазоне волновых чисел от 350 до 4000 см^{-1} с разрешением до 16 см^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре компании Shimadzu IRTracer-100.

Построение диаграмм Пурбе и расчет термодинамических данных производили с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

Поляризационные кривые процесса анодного окисления титана снимали с помощью электрохимического комплекса ЭХК-1012 (ООО ИП "Тетран", РФ) без перемешивания электролита в интервале потенциалов на аноде от минус 1 до 4 В (рисунок 7). Длительность получения каждой поляризационной кривой составляла 5-10 минут. Анодом служила пластинка из отработанного титана размером 30x50 мм, в качестве катода использовали пластинки из платины такого же размера. Измерительным электродом служил хлорид-серебряный электрод. Во время снятия анодных поляризационных кривых перемешивание электролита не осуществляли. Электролитическая ячейка, используемая при снятии поляризационных кривых приведена на рисунке 8.

Анодное окисление отработанного титана в водных растворах проводили в лабораторном электролизере в термостатированных условиях в интервале температур 18-27 °С. Установка для анодного окисления титана в водных растворах в собранном виде представлена на рисунке 9.

В ее состав входили:

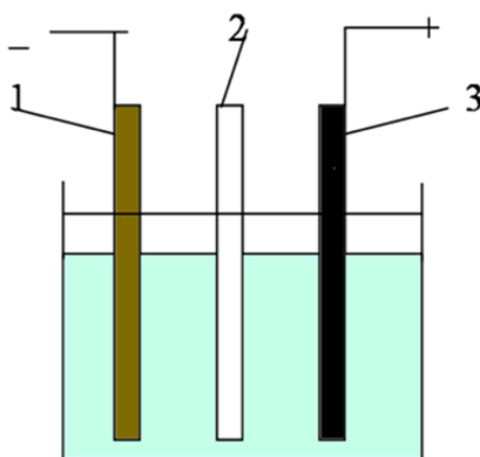
- источник постоянного тока «НУКС-20А» (1);

– электролитическая ячейка для анодного окисления отработанного титана была термостатированной за счет циркуляции холодной воды в рубашке ячейки, в ней использовали катод из нержавеющей стали марки 17X18N9 (вспомогательный электрод) размером 30x50 мм и анод из отработанного титана (2);

– для циркуляции электролита использовали перистальтический насос, обеспечивающий скорость циркуляции электролита 9-10 л/ч (3).



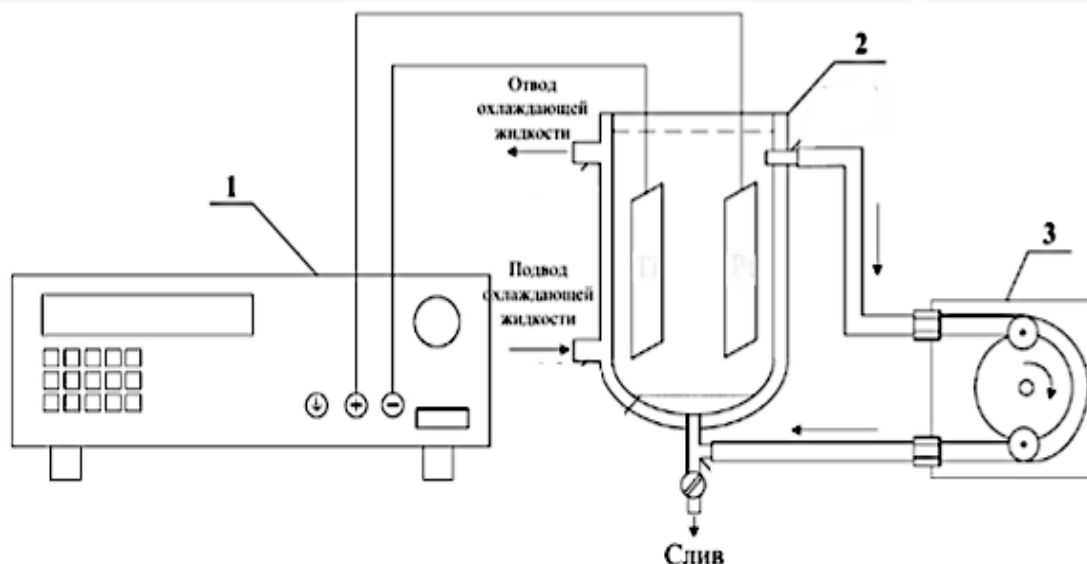
Рисунок 7 – Электрохимический комплекс ЭХК-1012



1 – платиновый катод (вспомогательный электрод); 2 – хлорид-серебряный электрод (электрод сравнения); 3 – титановый анод (рабочий электрод)

Рисунок 8 – Электрохимическая ячейка для снятия поляризационных кривых

Дополнительно использовали иономер «И-160», который служил для измерения потенциалов на катоде и аноде, и цифровой мультиметр «DT832» производства КНР для измерения напряжения и силы тока на электролитической ванне.



1 – источник тока; 2 – проточно-циркуляционная электрохимическая ячейка;
3 – перистальтический насос для обеспечения циркуляции электролита

Рисунок 9 – Схема установки для анодного окисления отработанного титана

Анодное окисление отработанного титана проводили в гальваностатическом режиме при продолжительности процесса 10-60 минут. Скорость анодного окисления отработанного титана (W , г/(см²*мин)) оценивали по изменению массы титанового анода во времени по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (6)$$

где m_1 – масса титанового анода перед его анодным окислением, г;

m_2 – масса анода по окончании анодного окисления титанового анода, г;

t – продолжительность опыта, мин;

S – рабочая площадь титанового анода, см².

Высушивание аморфной фазы гидратированного диоксида титана, полученного в ходе анодного окисления отработанного титана, проводили в сушильном шкафу SNOI при температуре 105 °С. Дальнейшее прокаливание высушенного диоксида титана осуществляли в муфельной печи ПМ-1700 в интервале температур 700-800 °С.

2.3 Термодинамический анализ электрохимической системы Ti-H₂O в присутствии анионов различной природы

Для оценки термодинамической вероятности процесса окисления титана в водных растворах был выполнен термодинамический анализ реакций окисления титана (таблица 4), протекающих в водной фазе при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, и получены диаграммы Eh-pH (рисунки 10-14).

Таблица 4 – Результаты термодинамического анализа реакций окисления титана в водной фазе при температуре 20 °С (на 1 моль Ti)

Реакция		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль•К)	ΔG , кДж/моль
1	$\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2$	-372,77	142,09	-414,43
2	$\text{Ti} + 9/5\text{H}_2\text{O} = 1/5\text{Ti}_5\text{O}_9 + 9/5\text{H}_2$	-357,50	129,33	-395,32
3	$\text{Ti} + 11/6\text{H}_2\text{O} = 1/6\text{Ti}_6\text{O}_{11} + 11/6\text{H}_2$	-432,13	131,67	-398,71
4	$\text{Ti} + 15/8\text{H}_2\text{O} = 1/8\text{Ti}_8\text{O}_{15} + 15/8\text{H}_2$	-363,34	134,53	-402,77
5	$\text{Ti} + 17/9\text{H}_2\text{O} = 1/9\text{Ti}_9\text{O}_{17} + 17/9\text{H}_2$	-364,39	135,47	-404,10
6	$\text{Ti} + 1,9\text{H}_2\text{O} = 0,1\text{Ti}_{10}\text{O}_{19} + 1,9\text{H}_2$	-365,22	136,22	-405,15
7	$\text{Ti} + 1,95\text{H}_2\text{O} = 0,05\text{Ti}_{20}\text{O}_{39} + 1,95\text{H}_2$	-368,98	139,50	-409,87

Как следует из таблицы 4, все приведенные реакции термодинамически вероятны и имеют один порядок. С другой стороны, известно, что титан является стойким во многих водных средах. Это объясняется тем, что на воздухе на поверхности титана образуется прочная оксидная пленка, которая и является защитной для самого металла [5].

В процессах электролиза такая пленка тоже может оказывать влияние на окисление титана. Но при воздействии электрического тока оксидная пленка будет разрушаться быстрее, поэтому анодное окисление титана может оказаться вполне реальным процессом. Более полная картина возможного окисления титана в водной среде представлена на диаграммах Eh-pH. Чтобы проследить возможное влияние анионов и катионов на состояние титана в водной фазе, выполнили диаграммы Eh-pH при 25 °С для систем Ti-H₂O, Ti-Cl-H₂O, Ti-S-H₂O и Ti-Cl-Na-H₂O (рисунки 11-14).

Как следует из рисунков 11-13, во всем интервале pH образуются оксиды титана разной стехиометрии, причем в области окислительного потенциала ($E_h > 0\text{ В}$), наиболее вероятно образование оксида титана (IV) – TiO₂. Природа аниона на состояние титана в водных растворах влияния не оказывает.

Наличие в системе катионов натрия (рисунок 14) влечет за собой образование в щелочных растворах нерастворимых титанатов натрия различного состава, что при анодном окислении титана должно приводить к пассивации анода.

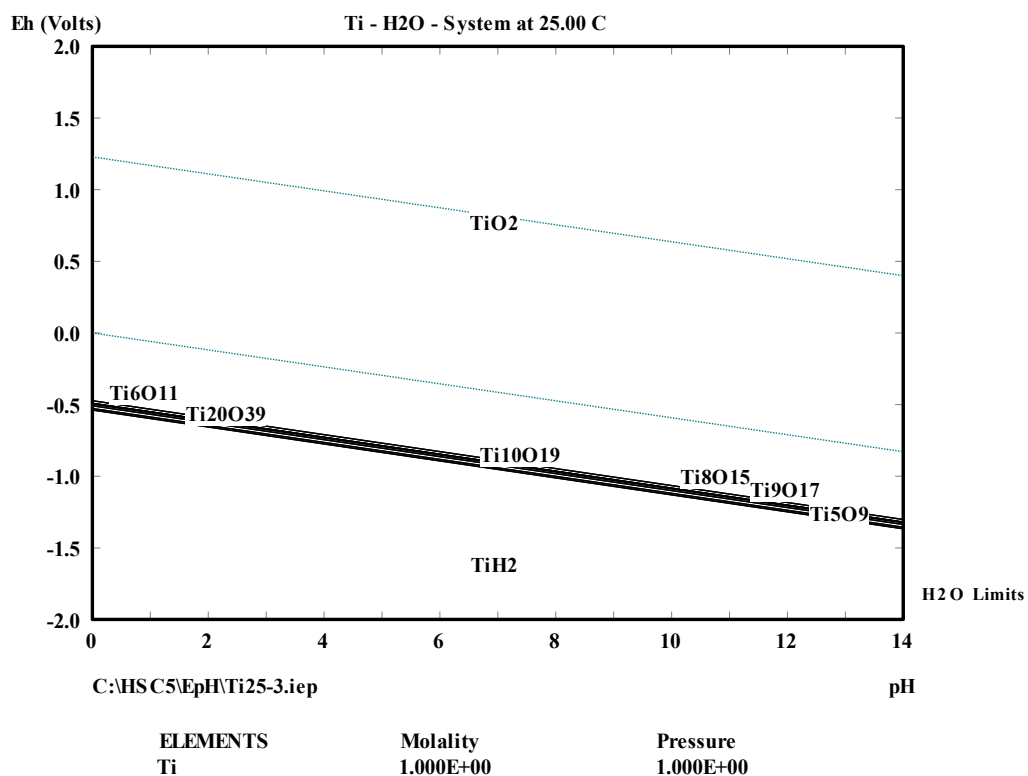


Рисунок 10 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-H₂O при 25 °C

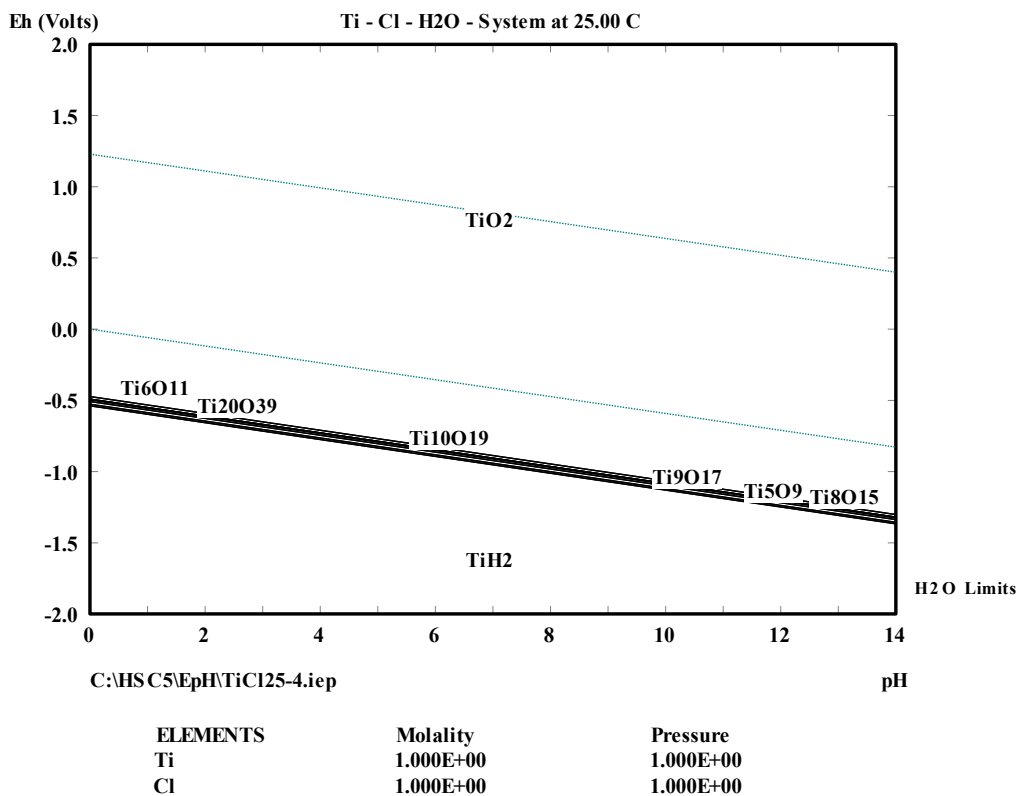


Рисунок 11 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-Cl-H₂O при 25 °C

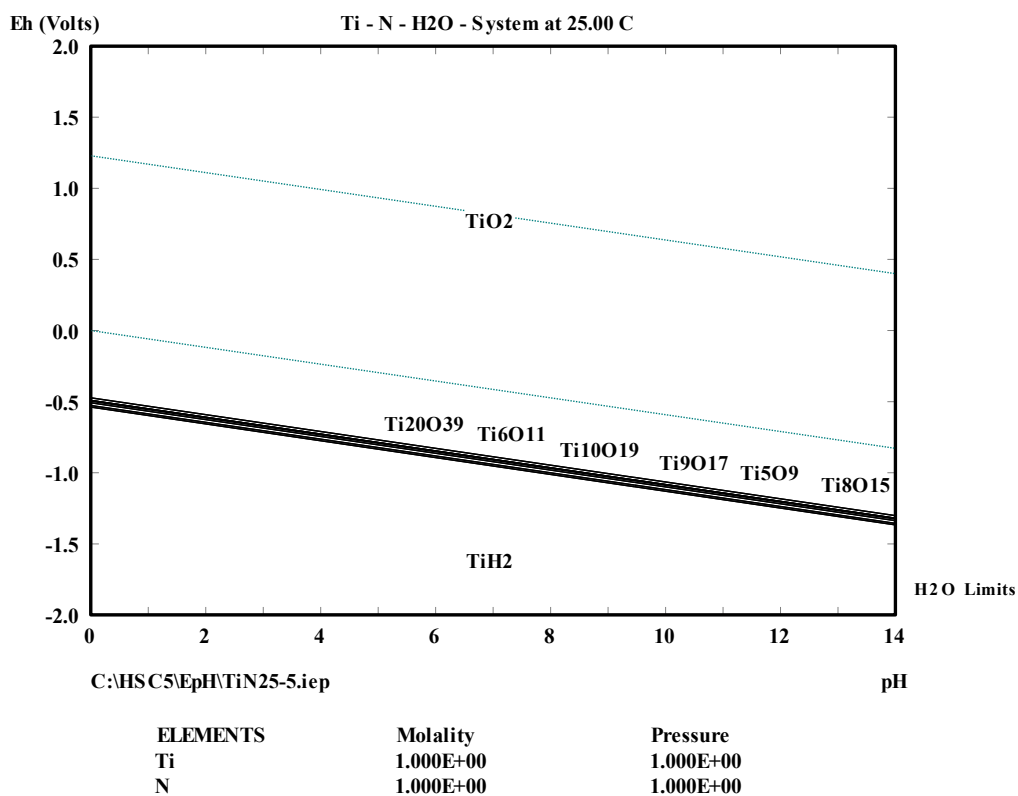


Рисунок 12 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-N-H₂O при 25 °C

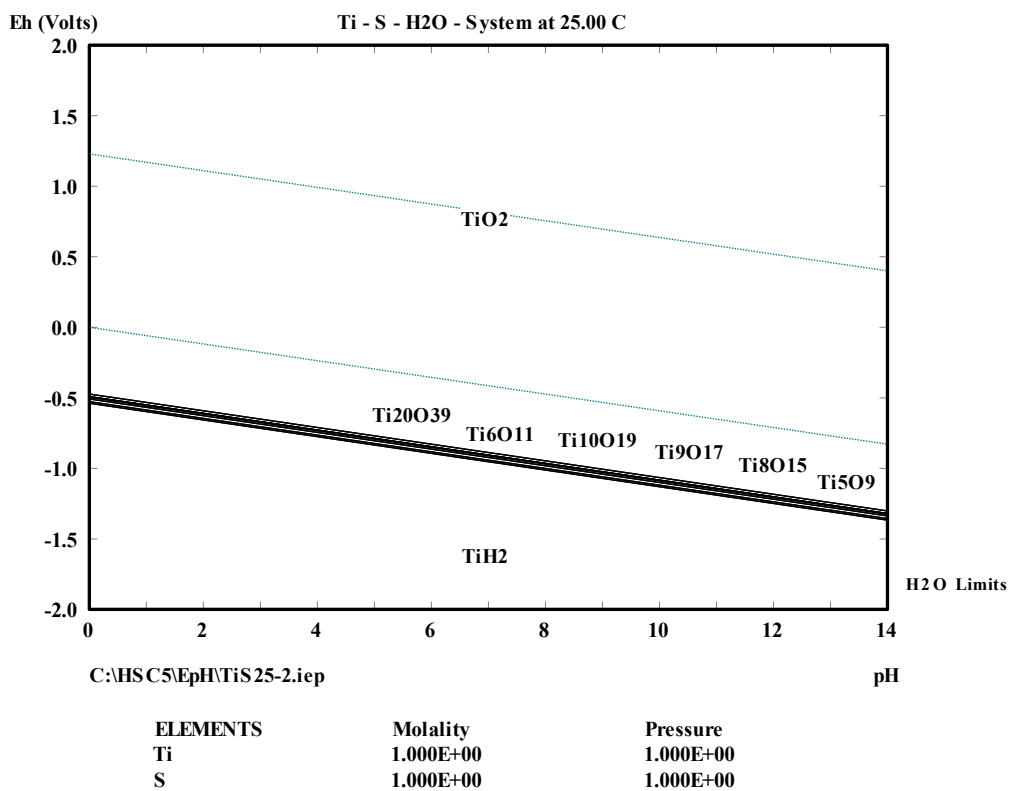


Рисунок 13 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-S-H₂O при 25 °C

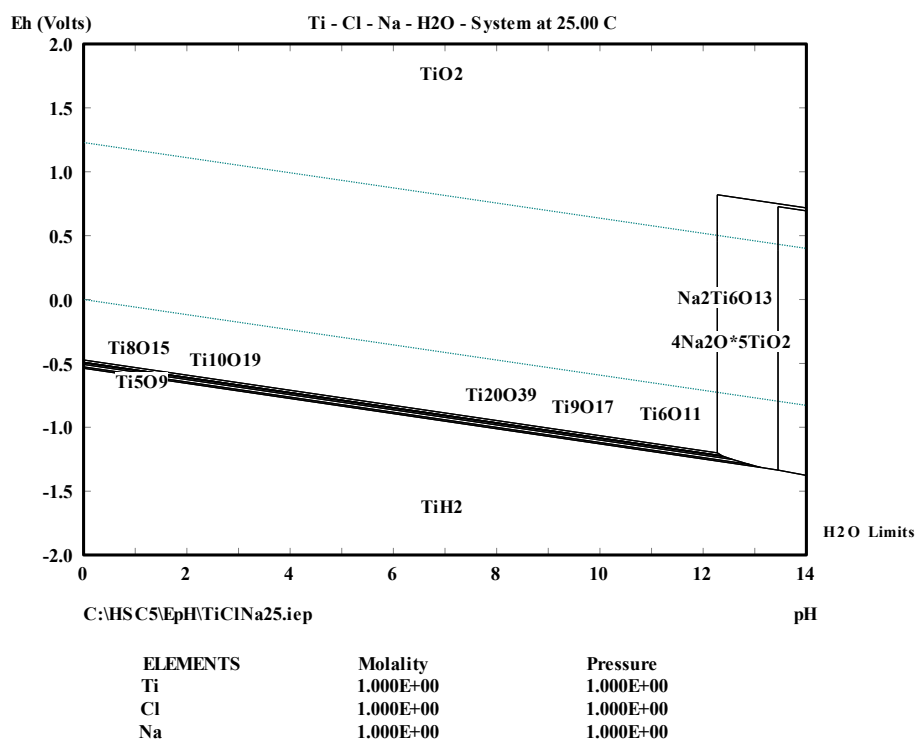
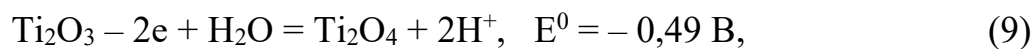
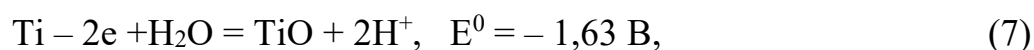


Рисунок 14 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-Cl-Na-H₂O при 25 °C

Известно, что образующиеся на поверхности анода оксиды титана рыхлые и пористые, поэтому обеспечение хорошего перемешивания должно способствовать глубокому анодному окислению металла с образованием сложных оксидов, постепенно переходящих в процессе анодного окисления в оксид титана (IV) – TiO₂ [22, 23].

При анодном окислении титана возможны следующие электрохимические реакции:



Как следует из реакций (7-10), все они приводят к образованию различных оксидов титана, что говорит о возможности проведения анодного окисления отработанного титана и получения порошкового диоксида титана.

Таким образом, термодинамический анализ систем, возможных при анодном окислении вторичного титана, показывает, что в водной среде возможно образование различных оксидов титана, наиболее устойчивым из которых является высший оксид титана (IV) – TiO₂. Наличие в водной фазе анионов различной природы не должно оказывать влияния на формы нахождения титана в водных средах. Наличие катиона натрия может

приводить к образованию нерастворимых титанатов различного состава, которые могут вызывать пассивацию анода. В случае образования рыхлых оксидных пленок титана, обеспечение активного перемешивания должно способствовать электрохимическому окислению титана и образованию оксидов сложного состава с дальнейшим их переходом в форму TiO_2 .

2.4 Поисковые исследования по анодному окислению отработанного титана в электролитах различной природы

Поисковые исследования по анодному окислению титана проводили при использовании электролитов, указанных в таблице 3. Потенциалы на аноде варьировали в интервале от 1 до 6 В. Силу тока старались сохранить равной около 0,5 А. Продолжительность анодного окисления во всех поисковых опытах составляла 30 минут. До начала опытов и после их проведения анод взвешивали на технических весах. В каждом опыте для исключения ошибки брали новый образец анода. О степени изменения массы анода и скорости анодного окисления отработанного титана судили по изменению массы анода. Поисковые исследования проводили без циркуляции электролита.

Анодное окисление отработанного титана в сернокислых растворах. Наблюдения показали, что анод покрывается слоем пузырьков, на аноде появляется сначала белесый осадок, через 20 минут он становится почти синим. По окончании анодного окисления выяснилось, что образуемый осадок покрывал весь анод и снимался с него при механическом воздействии. В результате анодного окисления титана часть продукта переходила в водную фазу и была похожа по описанию [51] на гидратированный диоксид титана, имеющего формулу $TiO_2 \cdot nH_2O$ ($TiO(OH)_2$). Результаты, полученные в ходе анодного окисления титана в сернокислых растворах представлены в таблице 5 и на рисунке 15.

Таблица 5 – Экспериментальные данные по анодному окислению титана в сернокислых растворах

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
10 г/л H ₂ SO ₄				
1,1	68,75	66,08	0,00695	3,88
3,2	69,02	66,21	0,00731	4,07
5,8	68,93	67,79	0,00297	1,65
30 г/л H ₂ SO ₄				
1,0	68,53	65,81	0,00708	3,97

Продолжение таблицы 5

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
3,1	69,08	66,03	0,00794	4,42
5,9	69,20	67,54	0,00432	2,40
50 г/л H ₂ SO ₄				
1,2	69,22	66,97	0,00586	3,25
2,9	69,17	66,93	0,00583	3,24
6,0	68,94	67,84	0,00286	1,60
Примечание: продолжительность экспериментов – 30 минут; средняя рабочая площадь титанового анода (погруженная часть) 12,8 см ² .				

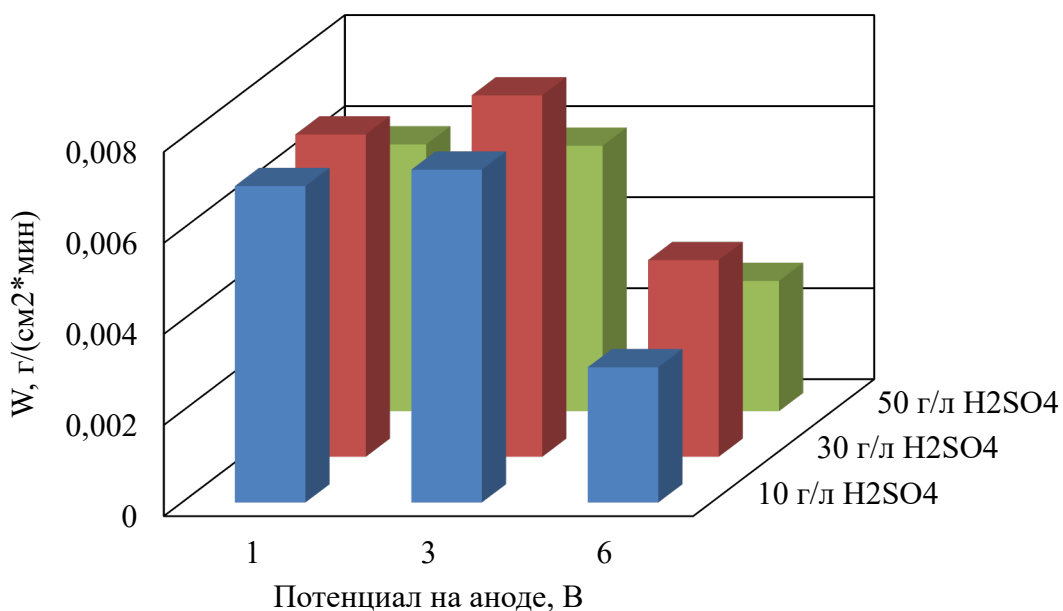


Рисунок 15 – Влияние потенциала анода и концентрации серной кислоты на степень анодного окисления отработанного титана

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,00794 г/(см²*мин) приходится на концентрацию серной кислоты 30 г/л и потенциал на аноде около 3 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 4,42 %.

Анодное окисление отработанного титана в солянокислых растворах. Наблюдения показали, что анод также покрывается слоем пузырьков, но ощутим запах хлора. Сначала на аноде появляется белесый осадок, через 10 минут он становится бежевым и через 30 минут приобретает синеватый

оттенек. Образующийся осадок покрывал всю рабочую площадь анода и снимался с него при механическом воздействии легче, чем в случае использования сернокислого электролита. В результате анодного окисления титана часть продукта также переходила в водную фазу, после непродолжительного стояния электролита продукт осаждался на дно электролитической ячейки. По внешнему виду также был похож на гидратированный диоксид титана.

Результаты, полученные в ходе анодного окисления титана в солянокислых растворах представлены в таблице 6 и на рисунке 16.

Таблица 6 – Экспериментальные данные по анодному окислению титана в солянокислых растворах

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
10 г/л HCl				
1,2	68,65	65,74	0,00757	4,24
3,0	68,81	65,21	0,00937	5,23
5,9	68,72	65,18	0,00922	5,15
30 г/л HCl				
1,1	68,44	65,62	0,00734	4,12
3,1	68,93	65,04	0,01013	5,64
5,8	69,01	64,98	0,01049	5,84
50 г/л HCl				
1,1	68,76	65,82	0,00766	4,28
3,0	68,95	65,12	0,00997	5,55
6,0	68,77	64,86	0,01018	5,69
Примечание: продолжительность экспериментов – 30 минут; средняя рабочая площадь титанового анода (погруженная часть) 12,8 см ² .				

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,01049 г/(см²*мин) приходится на концентрацию соляной кислоты 30 г/л и потенциал на аноде около 6 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 5,84 %. В то же время видно, что характер анодного окисления несколько иной по сравнению с анодным окислением с использованием сернокислого электролита:

- тенденция к снижению показателей при повышении концентрации кислоты до 50 г/л выражена значительно слабее;
- максимум скорости анодного окисления в изученных условиях приходится на большую величину потенциала.

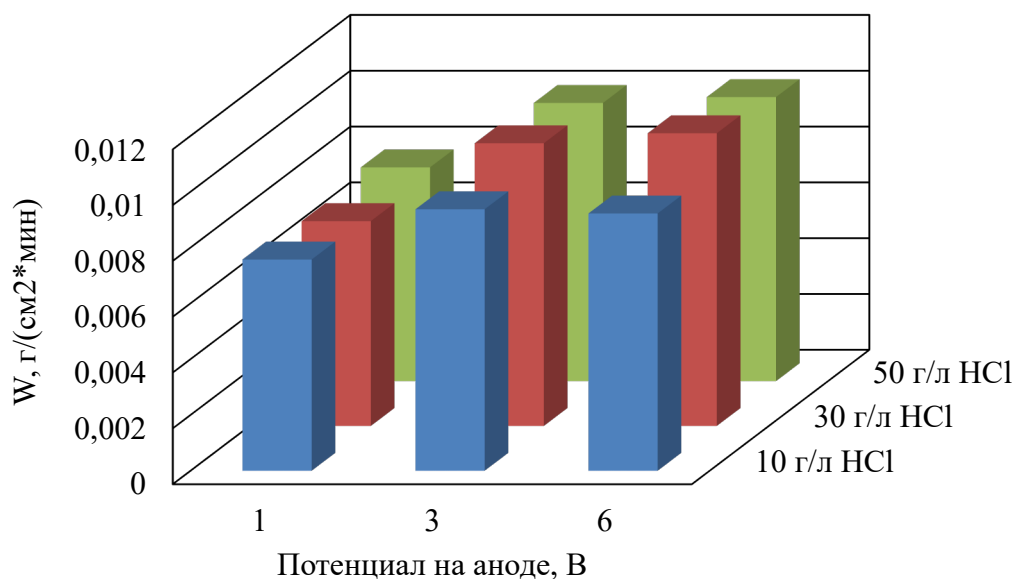


Рисунок 16 – Влияние потенциала анода и концентрации соляной кислоты на степень анодного окисления отработанного титана

Анодное окисление отработанного титана в растворах гидроксида натрия. Наблюдения показали, что анод мало покрывается слоем пузырьков. Сначала на аноде появляется белесый осадок, через 10 минут он становился бежевым и оставался таким до конца испытаний. Осадок покрывал всю рабочую площадь анода и снимался с него при механическом воздействии примерно так же, как в случае анодного окисления титана в сернокислом электролите. Очень малая часть продукта переходила в водную фазу, продукт осаждался на дно электролитической ячейки только на следующий день. По внешнему виду также был похож на гидратированный диоксид титана.

Результаты, полученные в ходе анодного окисления титана в солянокислых растворах представлены в таблице 7 и на рисунке 17.

Таблица 7 – Экспериментальные данные по анодному окислению титана в растворах гидроксида натрия

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см²*мин)	Степень изменения массы анода, %
10 г/л NaOH				
1,2	69,04	67,86	0,00307	1,71
3,0	68,92	67,82	0,00286	1,60
5,9	69,12	67,94	0,00307	1,71
30 г/л NaOH				
1,1	68,87	67,57	0,00339	1,89

Продолжение таблицы 7

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
3,1	68,96	67,62	0,00349	1,94
5,8	69,07	67,71	0,00354	1,97
50 г/л NaOH				
1,1	68,84	67,79	0,00273	1,56
3,0	69,03	67,95	0,00281	1,56
6,0	68,96	67,88	0,00281	1,57
Примечание: продолжительность экспериментов – 30 минут; средняя рабочая площадь титанового анода (погруженная часть) 12,8 см ² .				

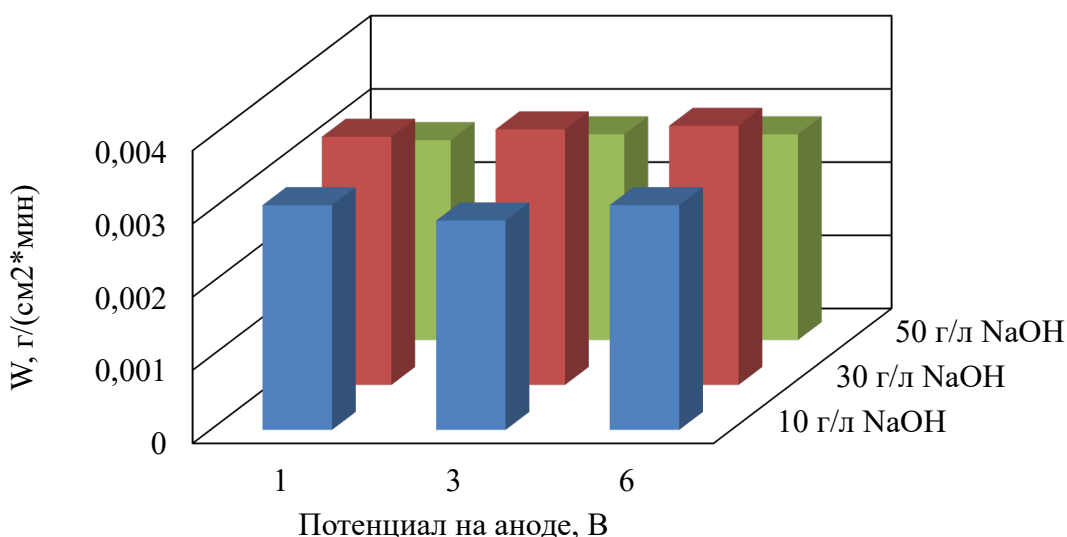


Рисунок 17 – Влияние потенциала анода и концентрации гидроксида натрия на степень анодного окисления отработанного титана

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,00354 г/(см²*мин)) приходится на концентрацию гидроксида натрия 30 г/л и потенциал на аноде около 6 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 1,97 %. Характер анодного окисления титана мало зависит как от концентрации гидроксида натрия, так и от потенциала на аноде.

Анодное окисление отработанного титана в растворах хлорида аммония. Наблюдения показали, что анод сначала покрывается слоем пузырьков, затем процесс анодного окисления сопровождается активным отделением этих пузырьков с поверхности анода. Уже к 10 минутам проведения электролиза ощущался запах хлора. В начальный момент времени

на аноде осадка не видно, через 10 минут появлялся бежевый осадок и к завершению испытаний он имел сиреневый оттенок. Осадок покрывал всю рабочую площадь анода и снимался с него очень легко. Значительная часть продукта попадала в водную фазу и электролит становился похожим на гелеобразную массу, цвет которой менялся в процессе электролиза от белого до почти фиолетового. Полученный электролит оставляли на 2-3 часа, после чего цвет электролита становился бежевым. Полное отстаивание продукта происходило только через 6 часов. Продукт белого цвета получался мелкодисперсным, поэтому фильтровали электролит через 5 слоев бумажного фильтра «синяя лента» под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

Результаты, полученные в ходе анодного окисления титана в растворах хлорида аммония представлены в таблице 8 и на рисунке 18.

Таблица 8 – Экспериментальные данные по анодному окислению титана в растворах хлорида аммония

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
10 г/л NH ₄ Cl				
1,2	69,14	64,36	0,01245	6,91
3,0	68,75	63,82	0,01284	7,17
5,9	68,91	62,83	0,01583	8,82
30 г/л NH ₄ Cl				
1,1	68,77	62,67	0,01589	8,87
3,1	68,93	62,02	0,01799	10,02
5,8	68,99	61,88	0,01852	10,31
50 г/л NH ₄ Cl				
1,1	69,04	61,32	0,02010	11,18
3,0	69,13	61,08	0,02096	11,64
6,0	68,85	60,66	0,02133	11,90
Примечание: продолжительность экспериментов – 30 минут; средняя рабочая площадь титанового анода (погруженная часть) 12,8 см ² .				

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,02133 г/(см²*мин) приходится на концентрацию хлорида аммония 50 г/л и потенциал на аноде около 6 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 11,90 %. Характер анодного окисления титана зависит как от концентрации хлорида аммония, так и от потенциала на аноде – рост величин этих параметров вызывает повышение скорости анодного окисления и изменения массы анода.

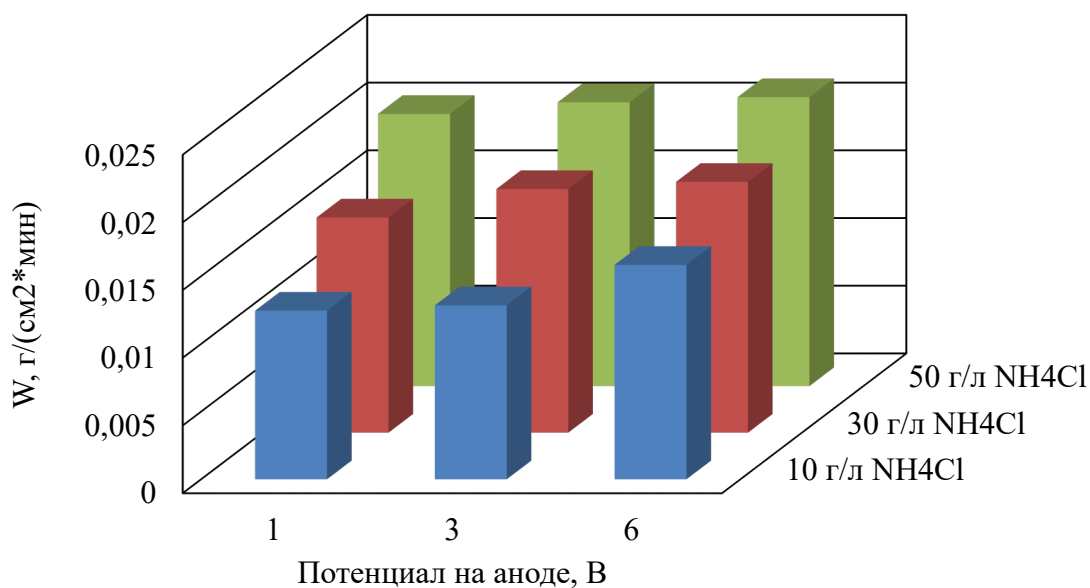


Рисунок 18 – Влияние потенциала анода и концентрации хлорида аммония на степень анодного окисления отработанного титана

Для окончательного выбора состава электролита для дальнейших исследований выполнили свод экспериментальных данных в диаграмме на рисунке 19, в котором фигурируют максимальные скорости анодного окисления титана.

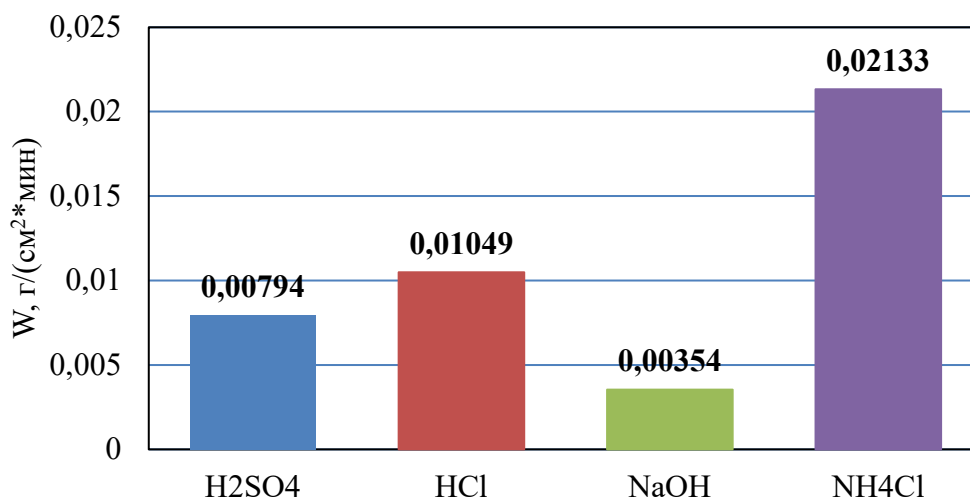


Рисунок 19 – Влияние природы электролита на скорость анодного окисления титана

Полученные в ходе поисковых исследований данные позволили сделать выбор электролитов для дальнейшего изучения процесса анодного окисления титана. Было решено опробовать смешанные электролиты, содержащие соляную кислоту и хлорид аммония.

2.5 Изучение процесса анодного окисления отработанного титана при использовании электролита, содержащего хлорид аммония и соляную кислоту

Анодное окисление отработанного титана в смешанных растворах хлорида аммония и соляной кислоты. Анодное окисление титана проходило во всех случаях очень активно, сопровождается выделением хлора. Большая часть продукта переходит в состав электролита и представляет собой гелеобразную массу, цвет которой менялся в процессе электролиза от белого до почти фиолетового. Продукт с поверхности анода снимался легко. Полное отстаивание полученного осадка происходило только через 6 часов. Осадок был белого цвета, получался мелкодисперсным, поэтому фильтровали электролит через 5 слоев бумажного фильтра «синяя лента» под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

Результаты, полученные в ходе анодного окисления титана в смешанных растворах хлорида аммония и соляной кислоты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Экспериментальные данные по анодному окислению титана в смешанных растворах хлорида аммония и соляной кислоты

Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
10 г/л NH ₄ Cl + 10 г/л HCl				
1,2	69,07	63,54	0,01440	8,01
3,0	68,85	63,32	0,01440	8,03
5,9	68,96	62,61	0,01654	9,21
30 г/л NH ₄ Cl + 10 г/л HCl				
1,1	68,67	62,41	0,01630	9,12
3,1	68,84	61,77	0,01841	10,27
5,8	68,79	61,48	0,01904	10,63
50 г/л NH ₄ Cl + 10 г/л HCl				
1,1	68,90	61,02	0,02052	11,44
3,0	69,06	60,87	0,02133	11,86
6,0	68,91	60,51	0,02188	12,19
30 г/л NH ₄ Cl + 30 г/л HCl				
1,1	68,81	62,11	0,01745	9,74
3,0	68,92	61,23	0,02003	11,16
6,0	68,88	61,01	0,02049	11,43
30 г/л NH ₄ Cl + 50 г/л HCl				
1,1	69,09	61,75	0,01911	10,62
3,0	69,11	61,03	0,02104	11,69

Продолжение таблицы 9

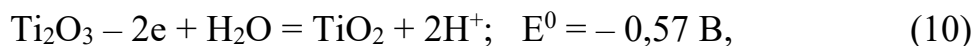
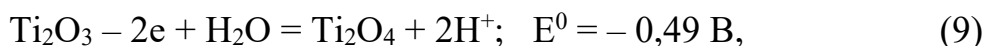
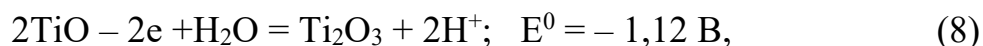
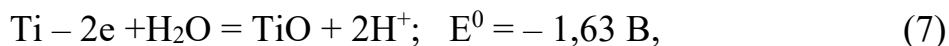
Потенциал на аноде, В	Начальная масса анода, г	Конечная масса анода, г	Скорость окисления анода, г/(см ² *мин)	Степень изменения массы анода, %
6,0	69,02	60,79	0,02143	11,92
50 г/л NH ₄ Cl + 50 г/л HCl				
1,1	69,18	60,22	0,02333	12,95
3,0	69,10	59,69	0,02451	13,62
6,0	68,71	58,81	0,02578	14,41
Примечание: продолжительность экспериментов – 30 минут; средняя рабочая площадь титанового анода (погруженная часть) 12,8 см ² .				

Полученные данные позволяют сделать вывод, что максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,02578 г/(см²*мин) приходится на концентрацию хлорида аммония 50 г/л и потенциал на аноде около 6 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 14,41 %. Характер анодного окисления титана зависит как от концентрации реагентов, так и от потенциала на аноде.

Чтобы уточнить механизм анодного окисления титана были сняты поляризационные кривые. Снятие кривых при помещении в смешанный раствор хлорида аммония и соляной кислоты (50 г/л NH₄Cl + 50 г/л HCl) пластинок отработанного титана выполняли следующим образом:

- кривую на рисунке 20 сняли при помещении анода без предварительной очистки;
- кривую на рисунке 21 снимали после предварительной выдержки титанового анода в электролите в течение 2 часов;
- кривую на рисунке 22 снимали при использовании анода, поверхность которого была предварительно очищена с помощью наждачной бумаги.

Возможные электрохимические реакции:



Во всех случаях наблюдали образование оксидных пленок титана, но в каждом случае они были разными: в первом случае они были белого цвета, во втором случае – желтовато-синего цвета, в третьем – получались плотные осадки синего цвета. Это позволило сделать вывод о том, что предварительной

обработки анода не требуется, но следует исключать длительный контакт анода с раствором без наложения электрического тока.

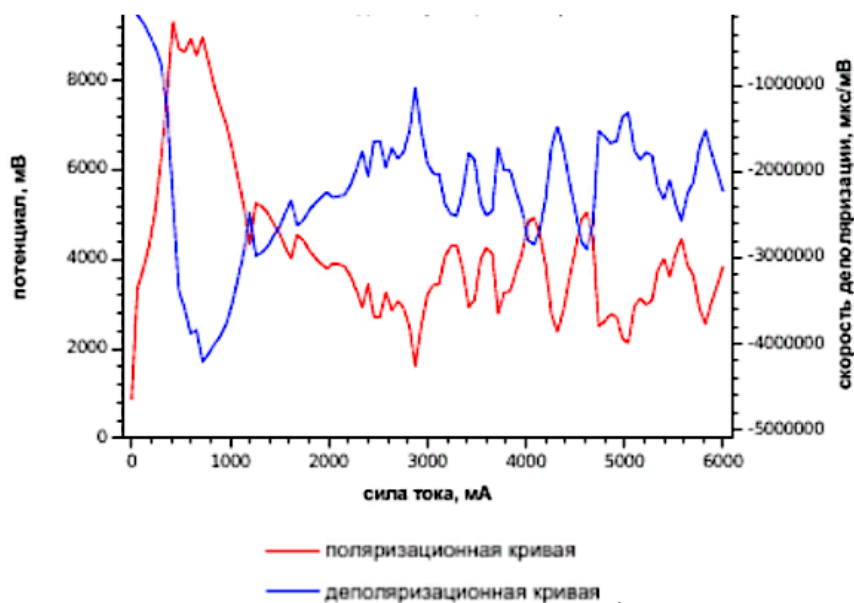


Рисунок 20 – Поляризационные кривые, снятые в смешанном электролите 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl с использованием исходного отработанного титанового анода

Как видно из рисунка 20, начало пассивации начинается с первого же момента подключения электрического тока. Увеличение тока больше 6 А не возможно, растет напряжение на электролизере.

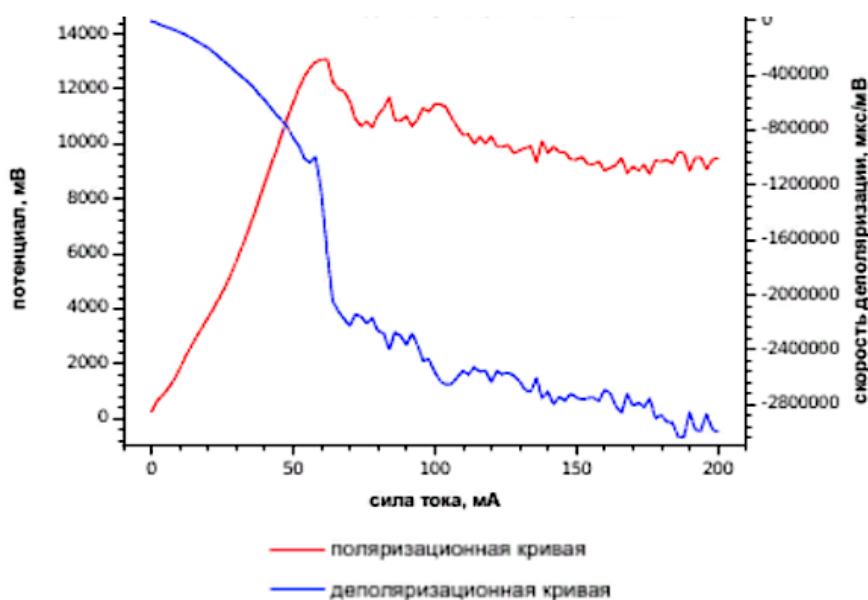


Рисунок 21 – Поляризационные кривые, снятые в смешанном электролите 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl с использованием исходного титанового анода и после его выдержки в течение 2 часов

Ломаная линия поляризационной кривой говорит о мешающем процессе анодного окисления титана выделении хлора на аноде. Если обеспечить хорошую циркуляцию, то возможно более активное анодное окисление титана.

Исходя из данных, представленных на рисунке 21, максимально возможный ток составляет 0,2 А, поверхность анода пассивирована почти полностью, потенциал на аноде около 10 В.

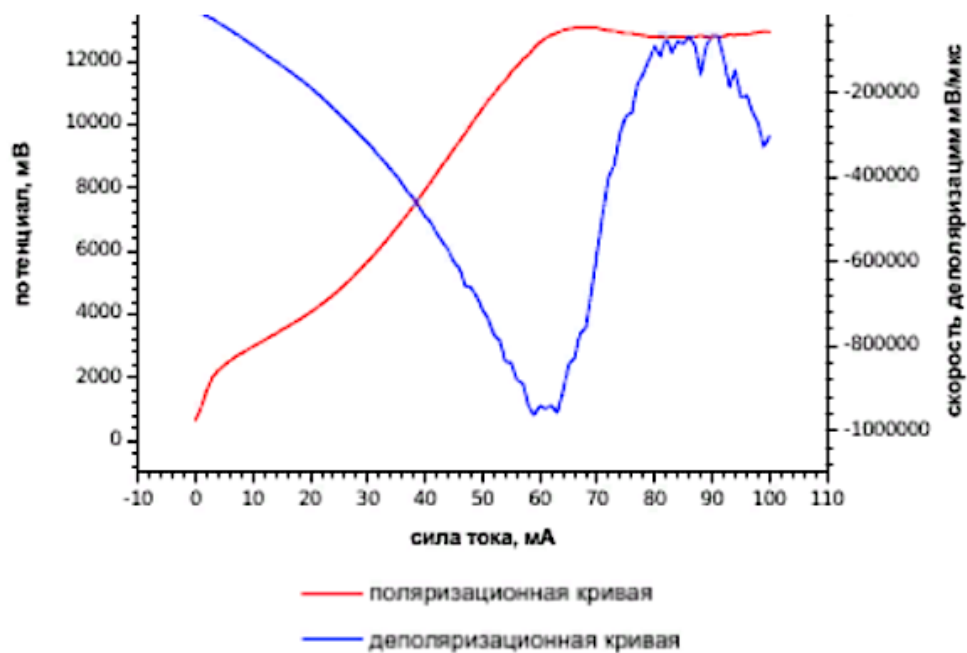


Рисунок 22 – Поляризационные кривые, снятые в смешанном электролите 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl с использованием очищенного титанового анода

Максимально возможный ток в случае, рассмотренном на рисунке 22, составляет всего 100 мА, поверхность пассивирована полностью, потенциал анода составляет 12,5 В. Окисление анода протекает активно лишь при малых токах – до 60 мА. Такое поведение титана вызвано не только образованием пассивирующей оксидной пленки, но и активным выделением на нем свободного хлора.

Известно, что добавка многоатомных спиртов в систему иногда позволяет улучшить показатели анодного растворения. Были выполнены опыты по анодному растворению в растворах следующего состава:

- 30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl + 5 г/л глицерина;
- 30 г/л NH_4Cl + 30 г/л HCl + 10 г/л глицерина;
- 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl + 20 г/л глицерина.

Однако полученные данные оказались значительно хуже, чем приведенные в таблице 9, причем было замечено, что с ростом концентрации глицерина в электролите показатели электролиза также ухудшаются. Поэтому опыты по электролизу из электролитов с большим содержанием глицерина проводить не стали.

2.6 Характеристика диоксида титана, полученного в ходе его анодного окисления

Для оценки качества диоксида титана, получаемого в ходе анодного окисления отработанного титана, наработали продукт электролизом титана при использовании электролита состава 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl , проводя анодное окисление титана в течение 2 часов. За этот период оставшаяся масса анода составила около 30 % от исходной.

В ходе анодного окисления титана в объеме электролита сначала происходит образование гелеобразного продукта белого цвета, который в ходе электролиза меняется до бежевого и синего. Отфильтровать электролит сразу же не представлялось возможным – скорость фильтрования была очень маленькой, часть продукта проходила через бумажный фильтр. Поэтому было решено оставить раствор на несколько часов и понаблюдать, что будет происходить. Полное осветление раствора произошло через 6,5 часов. Полученный осадок имел светло-бежевый цвет. Основную часть электролита аккуратно отделили декантацией. Оставшуюся часть электролита вместе с осадком поместили в коническую воронку для фильтрации на двухслойный бумажный фильтр. Затем осадок высушили сначала на воздухе в течение 8 часов, прикрыв его слоем темной бумаги, чтобы исключить его контакт с солнечными лучами. Затем провели высушивание в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Высушенный продукт сначала подвергли ИК-спектрометрическому анализу. Полученный спектр приведен на рисунке 23.

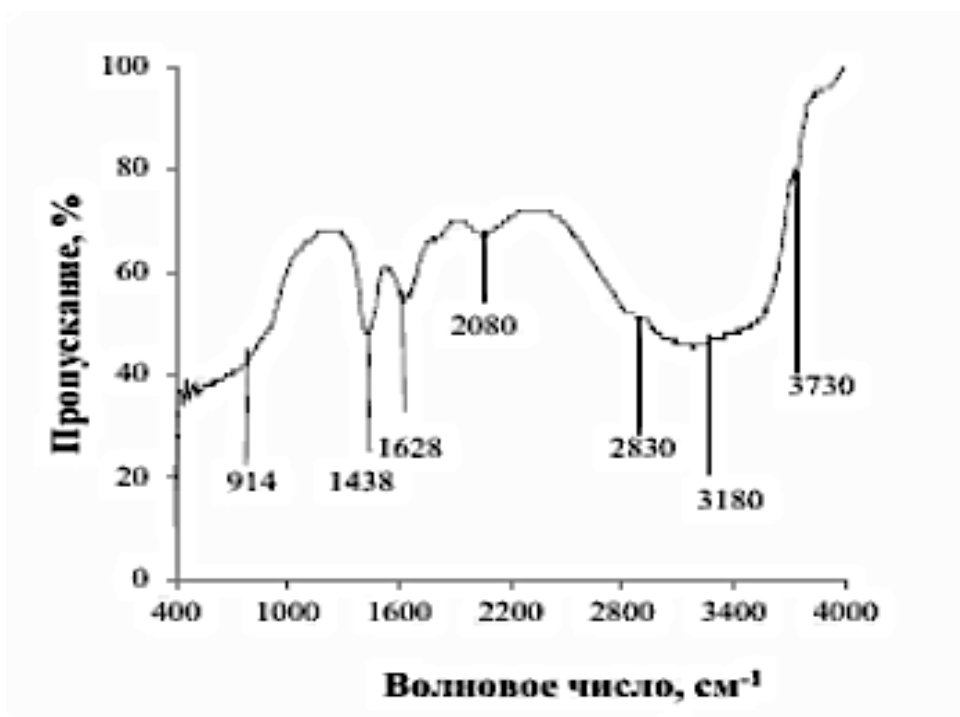


Рисунок 23 – ИК-спектр высушенного при 105 °С продукта, полученного в ходе анодного растворения отработанного титана

На ИК-спектре (рисунок 23) видна широкая полоса поглощения в области волновых чисел 2600-3800 см⁻¹. Эта область соответствует валентным колебаниям ν(OH) гидроксогрупп на поверхности частиц диоксида титана. Максимумы на полосах поглощения, соответствующие волновым числам 1628, 1661 и 2080 см⁻¹, отвечают деформационным колебаниям адсорбированной воды. Еще одна полоса поглощения, относящаяся к этим же колебаниям, наблюдается в низкочастотной области – при 1438 см⁻¹.

Кроме гидроксогрупп, в спектре полученного нами продукта при максимуме 914 см⁻¹ зафиксированы деформационные колебания связи титана и OH-группы (≡Ti-O(OH)-Ti≡), что говорит о том, что полученный диоксид титана сильно гидратирован и, скорее всего имеет аморфную структуру.

Такое поведение титана вызвано, скорее всего оляционными и оксоляционными явлениями, связанными с формированием ассоциатов и удалением избытка воды по механизму, представленному в работе [52] и представленному на рисунке 24.

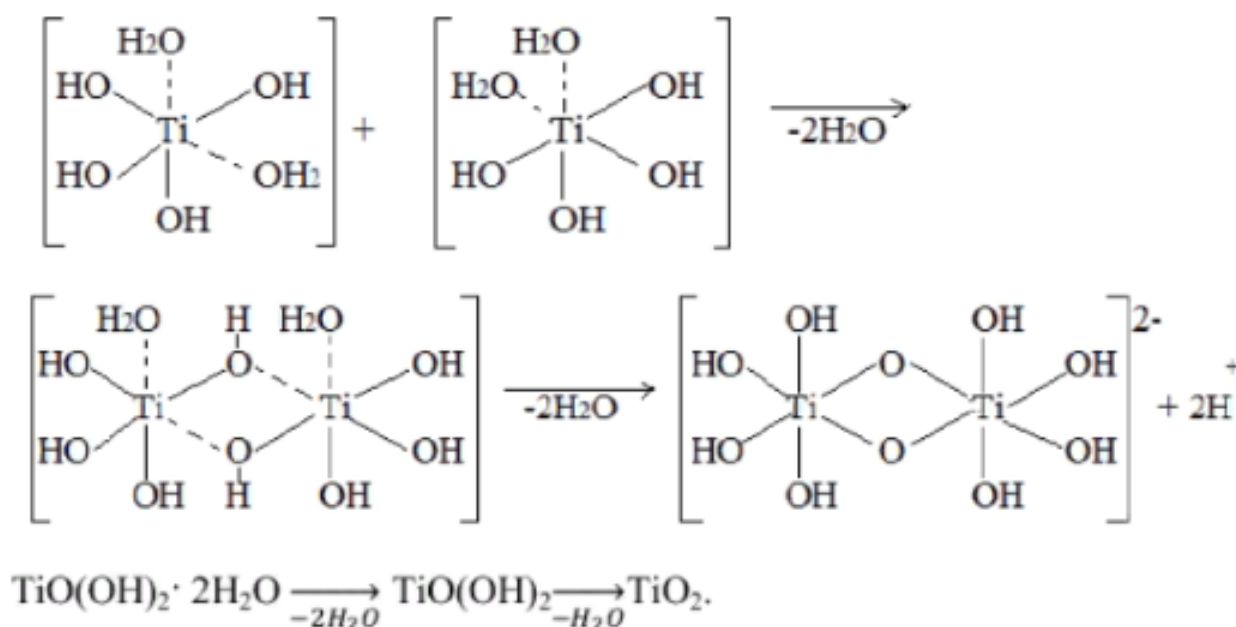


Рисунок 24 – Примерный механизм удаления воды из диоксида титана, полученного методом электролиза

Для уточнения структуры полученного диоксида титана были получены его микрофотографии, одна из которых представлена на рисунке 25. Как видим, предположения об аморфности и высокой степени дисперсности получаемого диоксида титана подтверждены. Продукт представлен конгломератами неопределенной формы. Подобные микрофотографии присущи гелевым неорганическим продуктам.

Далее высушенный гидратированный диоксид титана подвергли прокалке при 800 °С в течение 2 часов. Основанием для выбора температуры прокалки и ее длительности явились ранее опубликованные работы, связанные

с гидролизом и химическим осаждением диоксида титана из растворов различной природы. Внешний вид прокаленного диоксида титана представлен на рисунке 26.

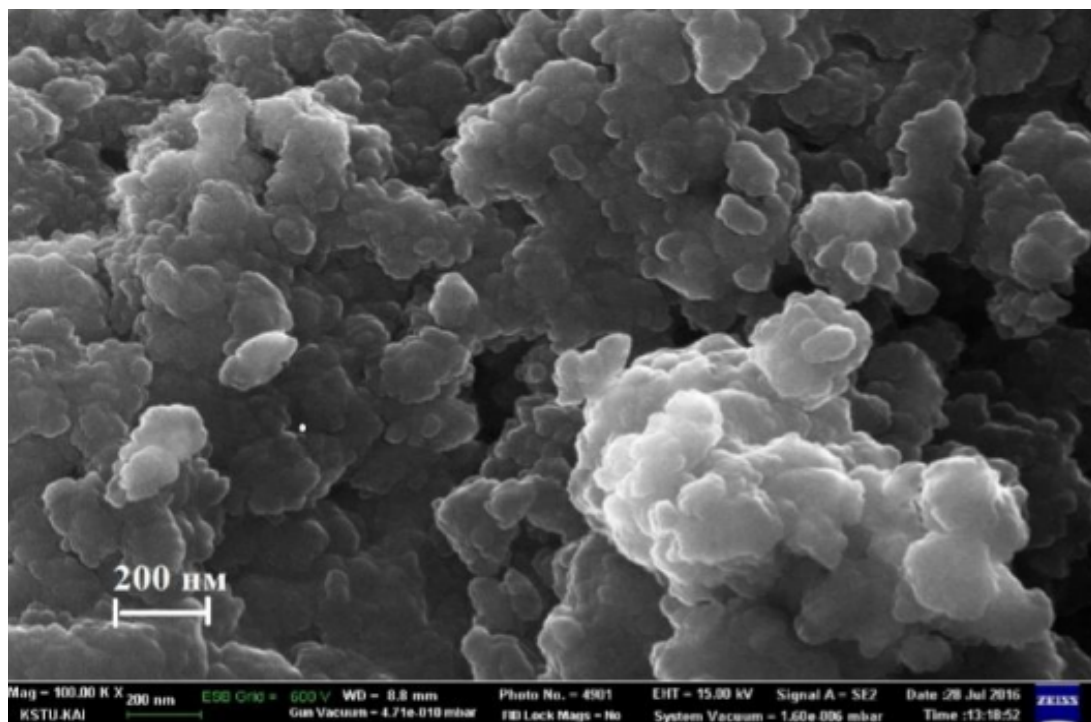


Рисунок 25 – Микрофотография диоксида титана, полученного методом анодного растворения и высушенного при 105 °С

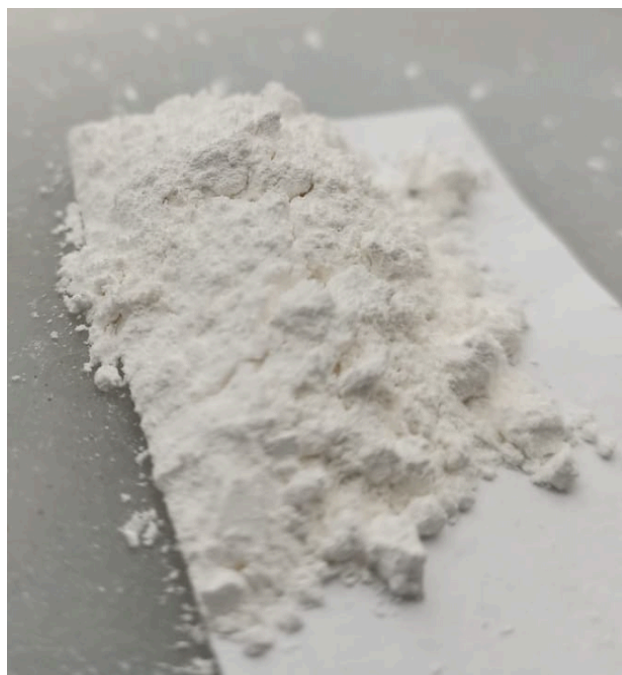


Рисунок 26 – Внешний вид диоксида титана, полученного методом анодного растворения и прокаленного при 800 °С

Микрофотография прокаленного диоксида титана представлена на рисунке 27, из которого следует, что продукт имеет кристаллическую структуру, дисперсность полученного продукта также велика.

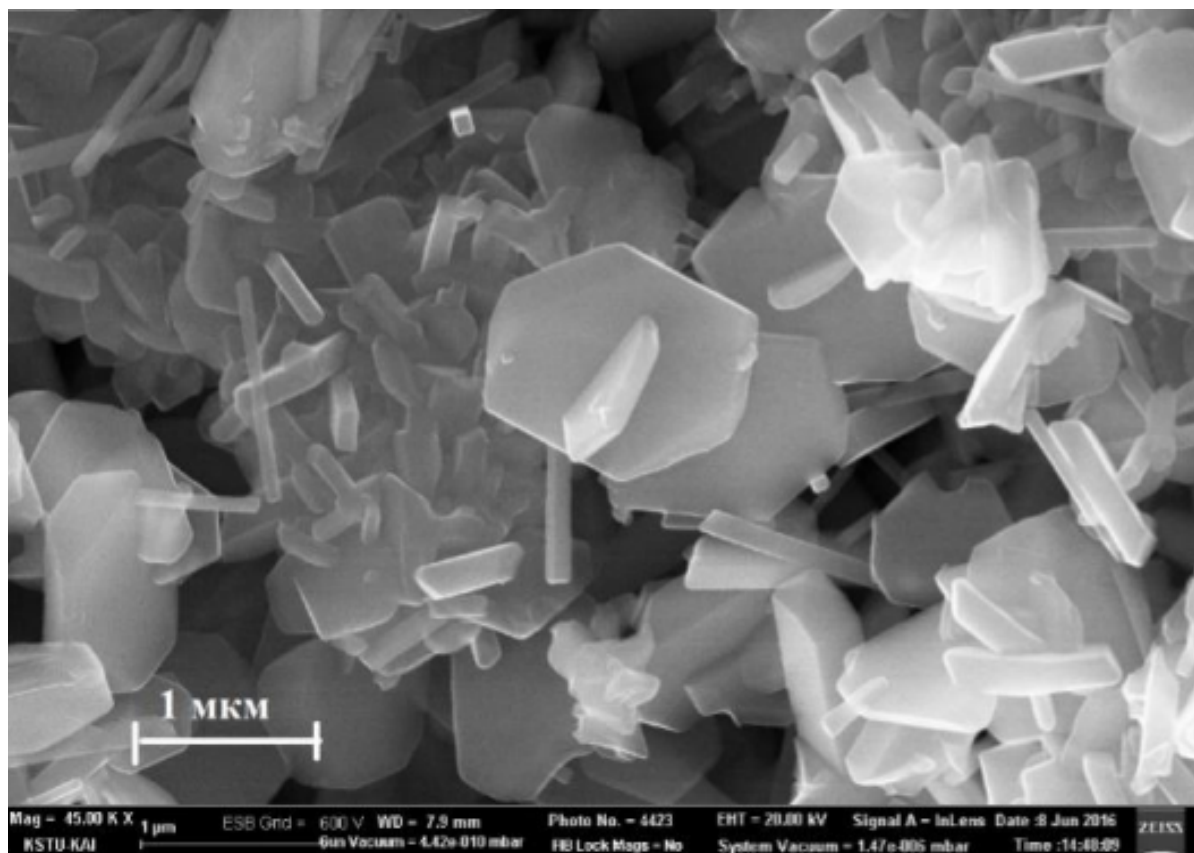


Рисунок 27 – Микрофотография диоксида титана, полученного методом анодного растворения и прокаленного при 800 °С

Образцы высушенного и прокаленного диоксида титана были подвергнуты рентгенографическому анализу. Полученные рентгенограммы (рисунок 28) для сравнения наложили друг на друга и на них нанесли линии, отвечающие модификациям диоксида титана – рутилу, анатазу и брукиту.

На приведенной рентгенограмме черная линия отвечает полученному продукту высушенному при 105 °С, красная линия – продукту, прокаленному при 800 °С после его высушивания.

Как следует из приведенных рентгенограмм, высушенный продукт имеет структуру, близкую к аморфной, но тем не менее, в его составе наблюдается наличие всех модификаций диоксида титана.

Прокаленный продукт имеет ярко выраженную кристаллическую структуру с явным преобладанием в его составе анатаза.

Таким образом, полученные электронной микроскопией и методом рентгенофазового анализа данные позволили судить не только о структуре образующегося в ходе анодного окисления титана диоксида титана, но и о его преобразовании и изменениях в составе в ходе высушивания и прокалки.

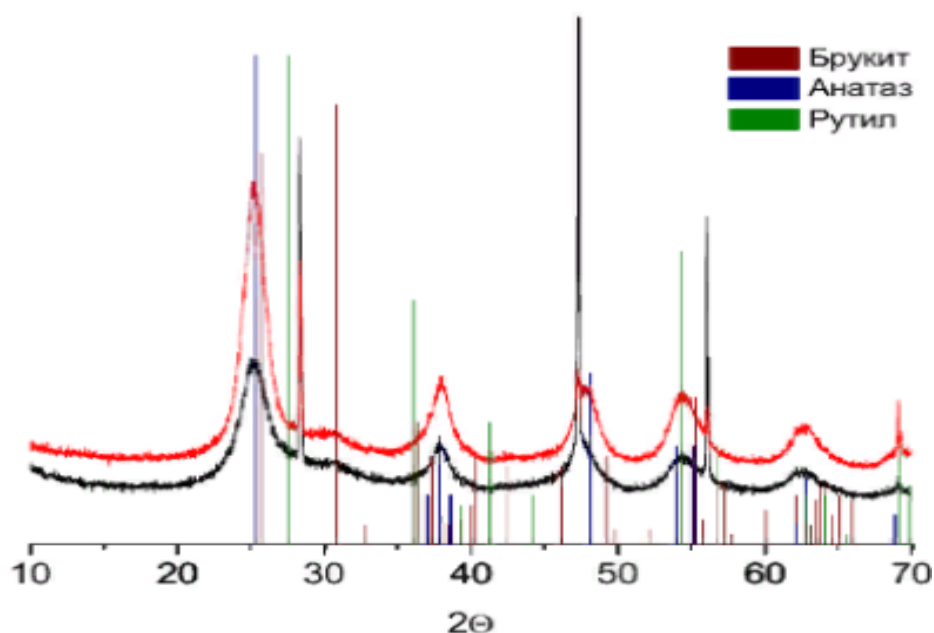


Рисунок 28 – Рентгенограммы высушенного при 105 °С (черным цветом) и прокаленного при 800 °С продукта анодного окисления титана

Для оценки химического состава и его соответствия показателям, требуемым на АО «УКТМК», провели химический анализ прокаленного продукта и сравнили с составом диоксида титана, поставляемого на комбинат (рисунок А.2). Данные о химическом составе полученного в ходе исследований диоксида титана представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Химический состав полученного диоксида титана в сравнении с импортируемым TiO_2

Компонент	Содержание, масс. %	
	полученный TiO_2	импортируемый TiO_2
TiO_2	98,85	98,8
P_2O_5	0,08	0,35
K_2O	0,12	0,29
Fe	30 мг/кг	32 мг/кг
Al	0,07	Не регламентировано
Mn	Следы	Не регламентировано
Cr	Следы	То же
V	Следы	То же
Ta	Следы	То же
Zr	Следы	То же

Таким образом, полученный в ходе исследований диоксид титана превосходит по качеству поставляемый в АО «УКТМК» продукт.

Выводы по разделу 2:

- установлена термодинамическая вероятность получения диоксида титана методом анодного окисления;
- сравнение экспериментальных данных, полученных в ходе анодного окисления отработанного титана показало, что среди апробированных электролитов лучшими показателями обладает смешанный раствор хлорида аммония и соляной кислоты с содержанием 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl ;
- максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,02578 г/(см²*мин)) приходится на концентрацию хлорида аммония 50 г/л и потенциал на аноде около 6 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 14,41 %. Характер анодного окисления титана зависит как от концентрации реагентов, так и от потенциала на аноде;
- поляризационные кривые показали, что пассивация титанового анода происходит даже при малых значениях силы тока, быстро нарастает вплоть до достижения потенциалов на аноде от 6 до 12 В;
- установлено, что в ходе анодного окисления титана развивается пассивация анода, связанная с образованием на его поверхности осадка гидратированных оксидов титана различной степени окисления;
- продукт, который попадает в водную фазу представляет собой различные гидратированные оксиды титана, которые постепенно переходят в гидратированный диоксид титана из-за протекающих в водной фазе оляционных и оксоляционных явлений;
- ИК-спектроскопические исследования показали, что диоксид титана, получаемый в ходе анодного окисления отработанного титана, сильно гидратирован и может иметь аморфную структуру;
- высушенный продукт анодного окисления титана имеет структуру, близкую к аморфной, но тем не менее, в его составе наблюдается наличие всех модификаций диоксида титана; прокаленный продукт имеет ярко выраженную кристаллическую структуру с явным преобладанием в его составе анатаза;
- сравнение химического состава полученного диоксида титана с импортируемый TiO_2 показало, что полученный в ходе исследований диоксид титана превосходит по качеству поставляемый в АО «УКТМК» продукт.

3 Расчет экономической эффективности разработки

Ориентировочная технико-экономическая оценка переработки титана методом электролиза с получением диоксида титана на примере АО «УКТМК» показывает удовлетворительную эффективность технологии и предопределяет успех дальнейшего развития технологии и решения вопроса переработки образуемого неликвидного титанового лома.

При оценке экономической эффективности технологии не учтены возможные колебания цен на оборудование, сырье, материалы и готовую продукцию и не учтен уровень инфляции.

Как видно из таблицы 11 и рисунка 29, на производстве АО «УКТМК» накапливается значительное количество титанового лома, в среднем 2-3 % от общего производства титановых слитков (размером 10х40мм).

Таблица 11 – Накопление отработанного титана на производстве АО «УКТМК»

Период, год	Выпуск титановых слитков, т	Образуемый кусковой лом титана, т
2015	4 301,00	94,62
2016	3 592,00	79,02
2017	3 973,00	87,41
2018	3 969,00	87,32
2019	3 283,00	72,23
2020 (план)	3 339,00	73,46
Итого	22 457,00	494,05

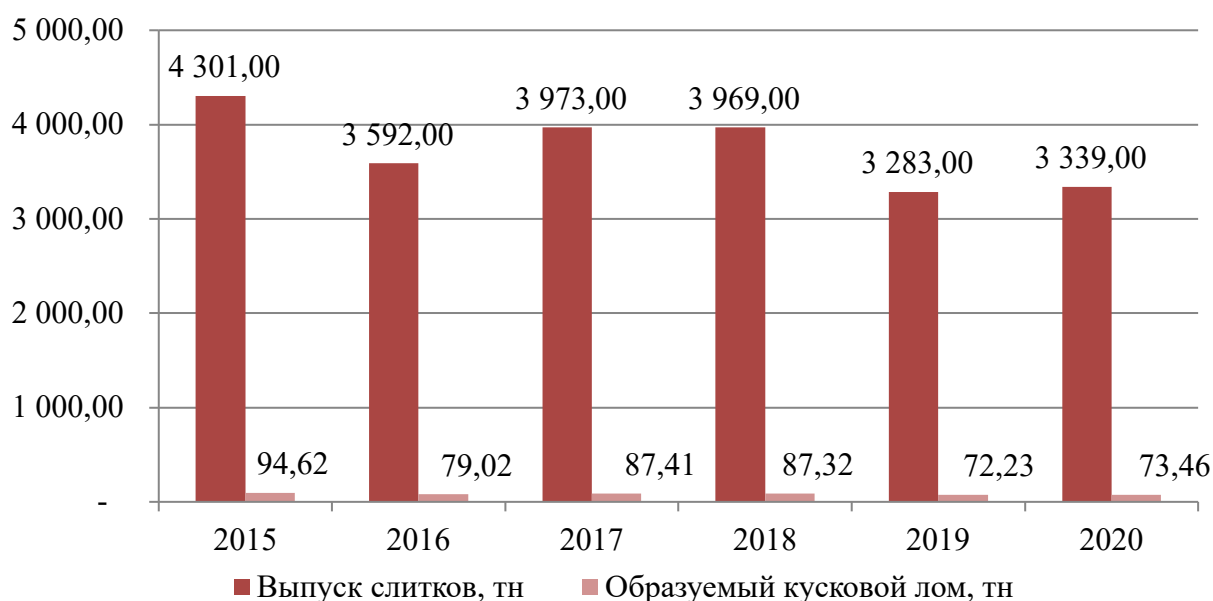


Рисунок 29 – Выпуск слитком и накопление кускового лома в АО «УКТМК»

Принимая во внимание, что образующийся кусковой лом не востребован (в т.ч. реализация), учетная стоимость данного лома при расчетах эффективности переработки принята в размере 100 тенге/кг.

Для получения одной тонны диоксида титана, сумма расходов составит 1454,6 тенге/т, расчет представлен в таблице 12. При расчете учтено использование существующего оборудования и зданий АО «УКТМК».

Таблица 12 – Расчет себестоимости диоксида титана, получаемого методом анодного окисления (по предлагаемому способу)

Наименование	Себестоимость на единицу продукции при использовании хлорида аммония (NH ₄ Cl)		
	количество	цена, тенге	сумма, тыс. тенге
Сырье, т			3501,66
Титанановый лом, т	1,11	100,00	111,00
Реагенты, т	1,00	1 250,00	1 250,00
Энергозатраты, тенге/т			26,20
З/плата основная и дополнительная, тенге/т			32,50
Отчисления на соцстрахование, тенге/т			3,71
Себестоимость продукции, тенге/кг			1 454,60

Себестоимость диоксида титана составит 1454,6 тенге/кг.

При производстве титановых слитков, комбинатом приобретается диоксид титана для доведения содержания кислорода в слитке до требуемых потребителем значений.

Интервал цен на диоксид титана, достаточно широкий - 1200-2500 тенге/кг и зависит от стран импортеров. В рассматриваемых расчетах принята действующая цена закупа 2020 года - 1 753,55 тенге/кг.

Как видно из рисунка 30, ежегодный рост цены закупаемого диоксида титана комбинатом составляет 5-8 %.

Норма расхода диоксида титана для производства слитков составляет 3,31 кг на 1 тонну слитка. Средняя ежегодная потребность в диоксиде титана составляет 11 585 кг.

Расчет себестоимости титановых слитков при использовании импортного диоксида титана представлен в таблице 13, а при использовании диоксида титана, полученного по предлагаемой технологии – в таблице 14.

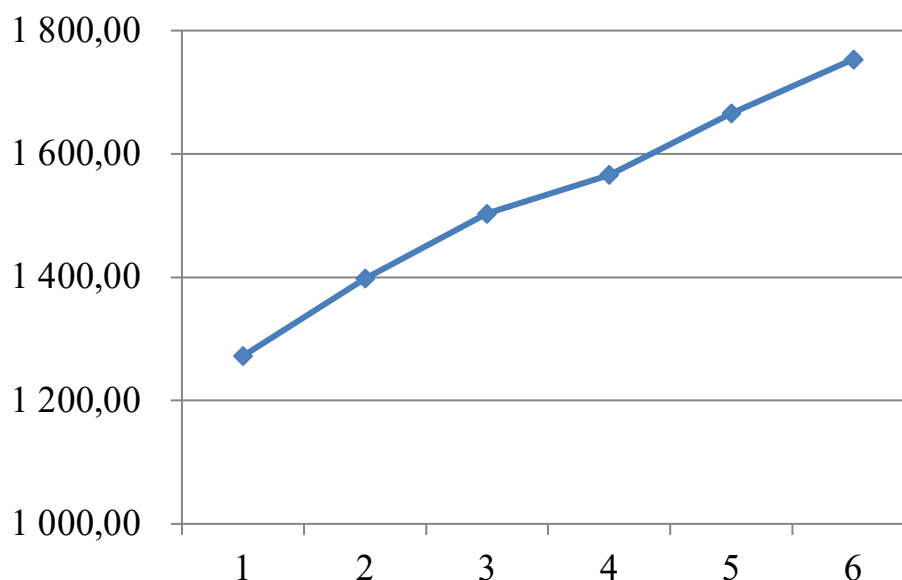


Рисунок 30 – Цена закупа диоксида титана (тенге/кг) за последние 6 лет

Таблица 13 – Себестоимость титановых слитков при использовании импортного диоксида титана

Наименование	Ед.изм.	Себестоимость на ед. продукции при использовании покупного диоксида титана			Доля
		кол-во, тн	цена, тыс. тенге	сумма, тыс. тенге	%
Сырье				3501,66	80,0%
Титан губчатый	тн	0,8760	2 015,45	1 765,45	40,3%
Железный порошок	тн	0,0016	1 527,36	2,40	0,1%
Диоксид титана	тн	0,0031	1 753,55	5,49	0,1%
Лигатура Al-V	тн	0,0529	27 090,89	1 434,29	32,8%
Алюминиевые гранулы	тн	0,0427	1 419,24	60,62	1,4%
Лигатура Al-V(C)	тн	0,0066	25 061,59	164,73	3,8%
Лигатура Al-V(C) N	тн	0,0016	33 674,30	52,89	1,2%
Лигатура Nb-Al	тн	0,0007	23 094,93	15,80	0,4%
Вспомогательные материалы				217,50	5,0%
Энергозатраты				25,92	0,6%
З/Плата основная и дополнительная	тенге			78,30	1,8%
Отчисления на соцстрахование	тенге			8,69	0,2%
Накладные расходы	тенге			549,79	12,6%
Себестоимость валовой продукции	тенге			4 377,72	100,0%

Таблица 14 – Себестоимость титановых слитков при использовании диоксида титана, получаемого анодным окислением отработанного титана

Наименование	Ед.изм.	Себестоимость на ед. продукции при использовании покупного диоксида титана			Доля
		кол-во, тн	цена, тыс. тенге	сумма, тыс. тенге	%
Сырье				3 500,61	80,1%
Титан губчатый	тн	0,8760	2 015,45	1 765,45	40,4%
Железный порошок	тн	0,0016	1 527,36	2,40	0,1%
Диоксид титана	тн	0,0031	1 454,60	4,44	0,1%
Лигатура Al-V	тн	0,0529	27 090,89	1 434,29	32,8%
Алюминиевые гранулы	тн	0,0427	1 419,24	60,62	1,4%
Лигатура Al-V(C)	тн	0,0066	25 061,59	164,73	3,8%
Лигатура Al-V(C) N	тн	0,0016	33 674,30	52,89	1,2%
Лигатура Nb-Al	тн	0,0007	23 094,93	15,80	0,4%
Вспомогательные материалы				217,50	5,0%
Энергозатраты				25,92	0,6%
З/Плата основная и дополнительная	тенге			78,30	1,8%
Отчисления на соцстрахование	тенге			8,69	0,2%
Накладные расходы	тенге			549,79	12,6%
Себестоимость валовой продукции	тенге			4 370,59	100,0%

При этом, за счет снижения себестоимости титановых слитков прирост ежегодного дохода составит:

$$7\,130 \text{ тенге/тн} * 3500 \text{ тн} = 24,955 \text{ млн. тенге.} \quad (11)$$

Принимая во внимание, что потребность АО «УКТМК» в диоксиде титана значительно меньше планируемого объема производства, прибыль от реализации на сторону составит:

$$(1\,753,55 \text{ тенге/кг} - 1\,454,6 \text{ тенге/кг}) * 494\,050 \text{ кг} = 147,696 \text{ млн. тенге.} \quad (12)$$

К капитальным затратам относятся расходы на строительство здания и изготовления оборудования на технологический процесс, что составляет 620 млн. тенге.

При этом срок окупаемости составит:

$$1\,035,906 \text{ млн. тенге} / (147,696 + 24,955) = 5 \text{ лет.} \quad (13)$$

Выводы по разделу 3:

- исходя из полученного срока окупаемости, можно сделать вывод что переработка титанового лома с получением диоксида титана является выгодной и окупит капитальные затраты через 5 лет;
- вместе с тем, при росте цен на диоксид титана на мировом рынке, полученный срок окупаемости может быть снижен.

4 Вопросы безопасности жизнедеятельности и охраны труда

4.1 Организация безопасности и охраны труда

Нормативные правовые акты в области безопасности и охраны труда устанавливают организационные, технические, технологические, санитарно-гигиенические, биологические, физические и иные нормы, правила, процедуры и нормативы, направленные на сохранение жизни и здоровья работников в процессе их трудовой деятельности.

Рабочее оборудование должно соответствовать нормам безопасности, установленным для данного вида оборудования, иметь соответствующие знаки предупреждения и обеспечиваться ограждениями или защитными устройствами для обеспечения безопасности работников на рабочих местах.

Аварийные пути и выходы работников из помещения должны оставаться свободными и выводить на открытый воздух либо в безопасную зону.

Опасные зоны должны быть четко обозначены. Если рабочие места находятся в опасных зонах, в которых ввиду характера работы существует риск для работника или падающих предметов, то такие места должны оснащаться по возможности устройствами, преграждающими доступ в эти зоны посторонним. По территории организации пешеходы и технологические транспортные средства должны перемещаться в безопасных условиях.

Работники должны иметь средства индивидуальной защиты для проведения работы в опасных производственных объектах (участках), в том числе на высоте.

В течение рабочего времени температура, естественное и искусственное освещение, а также вентиляция в помещении, где располагаются рабочие места, должны соответствовать безопасным условиям труда.

Работники допускаются на работу с вредными условиями труда (запыленность, загазованность и другие факторы) после обеспечения работодателем безопасных условий труда.

4.2 Анализ опасных производственных и вредных профессиональных факторов

К основным опасным производственным факторам на предприятии относятся следующие факторы:

- использование в производстве высокотемпературных расплавов металлов;

- к опасным газам относятся также водород, который в смеси с кислородом в определенных концентрациях образует "гремучий газ", а также аргон, который является инертным газом, но ввиду того, что аргон тяжелее воздуха, он может, скапливаясь в приямках, создавать "мертвые зоны", вытесняя собой воздух с кислородом;

- производство работ на высоте (с лестниц, площадок, на крышах зданий и сооружений);

- наличие в производстве различных транспортных и грузоподъемных машин и механизмов, перевозящие и перемещающие всевозможные грузы, движущиеся части станков и оборудования;

- применение электричества, как основного вида энергии в подавляющем большинстве производственных процессов;

- применение сосудов и оборудования, работающих под высоким давлением жидкости или газа;

- применение пожароопасных веществ и легковоспламеняющихся жидкостей, высокотоксичных красителей и т.п.

Все вышеуказанные факторы при определенных условиях (в аварийных ситуациях, нарушении технологии, производственного процесса или правил безопасности труда) могут привести к травмированию работников или к тяжелому заболеванию и даже к инвалидности.

К вредным производственным факторам относятся:

- вышеперечисленные ядовитые и токсичные жидкости и газы в концентрациях, не опасных для жизни;

- острые кромки, заусеницы и шероховатость на поверхности заготовок, инструмента и оборудования;

- повышенные уровни шума, вибрации на рабочем месте;

- повышенные или пониженные температура и влажность воздуха рабочей зоны, его подвижность (сквозняки);

- повышенные значения электрических, электромагнитных полей различных частот;

- ультрафиолетовое и инфракрасное, а также видимого спектра излучения повышенной интенсивности;

- тяжелый физический труд, монотонность в работе и другие факторы.

К химическим опасным и вредным производственным факторам относятся:

- вещества по характеру воздействия на организм человека - токсические, раздражающие, сенсibiliзирующие, канцерогенные, мутагенные, влияющие на репродуктивную функцию.

В организм человека эти вещества могут попадать: через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, кожные покровы и слизистые оболочки.

Нормативно-техническими документами (ГОСТами, стандартами, нормами, правилами) определяются величины и параметры всех вышеуказанных факторов, воздействующих на человека в процессе производства, в таких пределах, чтобы не приводили к заболеваниям или травмам.

В процессе деятельности АО «УК ТМК», в том числе при проведении эксперимента, применяет в технологии опасные для здоровья работающих вредные вещества в концентрациях, превышающих предельно допустимые.

Характеристика основных вредных и сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ), находящихся на промплощадке комбината.

Жидкий хлор (Cl_2) – маслянистая желто – зеленоватая жидкость с $T_{\text{кип.}} -34,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ с плотностью 1,552 кг/л (при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$), $T_{\text{плав.}} -101,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Газообразный хлор - зеленовато – желтоватый газ с характерным запахом. Плотность 3,214 г/л. Растворяется в воде. Образует химические соединения с другими веществами. Весьма реакционноспособен. Непосредственно соединяется со многими металлами и неметаллами (кроме углерода, азота, кислорода). В смеси с водородом образует взрывоопасные концентрации. С водяными парами образует агрессивные кислоты (хлорноватистую и соляную). ПДК – 1,0 мг/м³. Раздражает дыхательные пути, вызывает отек легких. Первая помощь: длительное вдыхание кислорода, поить теплым молоком с содой, содовая ингаляция, направление в здравпункт. Индивидуальными средствами защиты органов дыхания является противогаз с фильтром ФК 5Б АЗВЗЕ2К2РЗ. При содержании вредных веществ в воздухе более 2 % (по массе) пользоваться этими противогазами нельзя. В этом случае используют кислородный изолирующий или шланговый противогаз.

При возникновении аварийной ситуации жидкий хлор нейтрализовать кальцинированной содой, смыть в зумпф кислой канализации и откачать на станцию нейтрализации цеха №9.

Хлористый водород (HCl) - бесцветный удушающий газ, попадает в атмосферу производственных помещений при взаимодействии с водой тетраоксида титана, $T_{\text{плав.}} -114,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} -85,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность 1,639 г/л, растворим в воде. В воздухе образует белый туман соляной кислоты. Хлористый водород, хорошо растворяясь в воде, образует соляную кислоту. ПДК для хлористого водорода в воздухе рабочей зоны составляет 5 мг/м³. Раздражает дыхательные пути, вызывает ожог слизистых оболочек и отек легких. Соляная кислота при воздействии на кожу вызывает ожоги. Для защиты от поражения хлористым водородом обязательно использовать противогаз с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ, кислотостойких рукавиц. При поражении хлористым водородом место поражения промыть обильной струей проточной воды или 3 % раствором пищевой соды, при попадании в глаза их необходимо промыть обильной струей воды и обратиться в медпункт.

Первая помощь при отравлении хлористым водородом: пострадавшего немедленно выводят из загазованной атмосферы на свежий воздух, тепло укрывают и отправляют в медпункт, во избежание отека легких и усиления внутреннего ожога искусственное дыхание делать нельзя. При проливе соляной кислоты нейтрализовать кальцинированной содой, смыть в зумпф кислой канализации и откачать на станцию нейтрализации цеха №9.

Аммиак (NH_3) - бесцветный газ со специфическим резким удушливым запахом. Смесь паров аммиака с воздухом при содержании от 15 до 28 об. % (107 – 200 мг/л) является взрывоопасной. При объемной концентрации

аммиака в воздухе выше 11 % (78,5 мг/л) и наличии открытого огня начинается горение аммиака. Необходима постоянная работа систем вентиляции. Большую опасность представляет жидкий аммиак при попадании в глаза и на поверхность кожи, оказывает сильное раздражающее действие на слизистые оболочки, дыхательные пути. Аммиак прекрасно растворяется в воде, образуя нашатырный спирт, агрессивен к цветным металлам, резине. ПДК - 20 мг/м³. Температура кипения -33,3 °С. Первая помощь: незамедлительная ингаляция кислородом, пить теплое молоко с содой, при спазмах голосовой щели – тепло на область шеи. При попадании на кожу обмыть сильной струей воды, примочка 5 % раствором уксусной кислоты. При попадании в глаза промыть обильным количеством проточной воды. Защитные средства: противогаз с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ. При концентрации аммиака более 0,5 об. % используется только изолирующий противогаз. При возникновении аварийной ситуации жидкий аммиак нейтрализовать водой, засыпать опилом. Собрать опил в специальную тару и вывезти на полигон промотходов.

Соляная кислота (водный раствор хлористого водорода HCl) - жидкость желтого цвета с резким запахом. Образуется при размывке оксихлоридов титана при подготовке оборудования к ремонту. Пары соляной кислоты вызывают химические ожоги дыхательных путей и слизистых оболочек, при попадании соляной кислоты на кожу получается химический ожог. ПДК паров соляной кислоты в воздухе рабочей зоны составляет 5 мг/м³.

Для защиты от поражения соляной кислотой обязательно: ношение суконной спецодежды, ботинок, кислотостойких рукавиц, пользование противогаз с фильтром ФК 5Б АЗВЗЕ2К2РЗ. При попадании соляной кислоты на кожу смыть ее обильной струей проточной воды, обработать 3 % раствором пищевой соды, при попадании в глаза их необходимо промыть обильной струей воды и обратиться в медпункт. При попадании кислоты на одежду ее следует немедленно снять, а работнику принять душ. Первая помощь при отравлении парами соляной кислоты такая же, как при отравлении хлористым водородом.

Серная кислота – маслянистая, в чистом виде прозрачная бесцветная жидкость. Т_{плавл.} -10,35° С, плотность 1,834 кг/м³. С водой смешивается во всех соотношениях, выделяя большое количество тепла. Действие на организм: раздражает и прожигает слизистые верхних дыхательных путей, поражает легкие. При попадании на кожу вызывает тяжелые химические ожоги. ПДК паров серной кислоты в воздухе - 1,0 мг/м³.

4.3 Меры безопасности при работе с вредными веществами

При работе со СДЯВ необходимо в обязательном порядке пользоваться средствами индивидуальной защиты:

- при работе с хлором и его соединениями - спецодежда, резиновые перчатки и сапоги, прорезиненный фартук, противогазы с фильтром ФК-5Б

АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с аммиаком спецодежда, спецобувь, защитные очки, каска, рукавицы КР, фильтрующий противогазы с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ. При концентрации аммиака более 0,5 % используется только изолирующий противогаз;

- при работе с азотной кислотой – спецодежда, головной убор, резиновые перчатки и фартук, противогазы с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с пентаоксидом ванадия и окситрихлоридом ванадия – спецодежда, ботинки, головной убор, защитные очки, резиновые перчатки, респиратор ШБ-1, «Лепесток- 200» и противогазы с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- ксилолом - резиновые перчатки, противогазы с фильтром ФК 5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с бихроматом калия и хромовым ангидридом - резиновые перчатки, противопыльные респираторы, а при работе с растворами - противогаз с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с дихлорэтаном - противогаз с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с кремнефтористым натрием - противопыльные респираторы;

- при работе с натрием сернистым, сульфатами - спецодежда из плотной ткани, головной убор, резиновые перчатки, прорезиненный фартук, противогазы с фильтром ФК-5Б противогаз с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с окисью углерода - противогазы с фильтром ФК-5Б противогаз с фильтром ФК 5Б АЗВЗЕ2К2РЗ, а при совместном присутствии окиси углерода, хлора и пыли - противогаз с коробкой марки «СОХ», от совместного действия окиси углерода и сернистого газа - противогазы с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ;

- при работе с четыреххлористым углеродом - спецодежда, спецобувь, резиновые перчатки;

- при работе с серной или соляной кислотой – спецодежда из кислотостойких тканей, противогаз с фильтром ФК-5Б АЗВЗЕ2К2РЗ, рукавицы КР, защитные очки.

Спецодежда, спецобувь и другие СИЗ должны обеспечивать надежную защиту от воздействия на работающего СДЯВ, а также соответствовать требованиям стандартов и технических условий на них. Использовать для защиты от СДЯВ не соответствующие или неисправные СИЗ запрещается.

С особой осторожностью надо переливать концентрированные кислоты из больших бутылей в мелкую посуду. Переносить их необходимо в бутылках объемом до 5 л. Бутыли большего объема следует переносить обязательно вдвоем в специальных плетеных или металлических корзинах. Не допускается оставлять без присмотра емкости и посуду со СДЯВ. Они

должны храниться в специальных помещениях или металлических шкафах с надежными запорами. Определять какие-либо вещества по запаху, вкусу или на ощупь запрещается, так как это может привести к отравлению или химическому ожогу.

Необходимо следить за тем, чтобы в емкость или тару со СДЯВ не попали любые предметы или другие вещества.

Не допускается сливать или высыпать любые СДЯВ в раковину канализации, в колодцы, приемки, на землю, в водоемы, в технологическую тару и емкости, а также использовать жидкие СДЯВ для очистки, промывки деталей, узлов и т.п.

4.4 Санитарно – гигиенические мероприятия

Каждое рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, своевременно убираться от производственных отходов и мусора, а в местах возможного газовыделения и запыленности иметь исправную систему вытяжной вентиляции.

Спецодежда должна своевременно сдаваться в стирку и в починку. Запрещается пользоваться чужой спецодеждой, спецобувью, средствами индивидуальной защиты и другими вещами.

Помощь при химических ожогах. При попадании на открытые участки тела щелочей, кислот необходимо в первую очередь быстро удалить едкие жидкости с пораженного участка тела чистой ветошью, платком, бинтом. Затем смыть обильной струей воды, после чего промыть пораженное место

3 % раствором пищевой соды (при поражении кислотами) или раствором уксуса (при поражении щелочью). При попадании большого количества перечисленных жидкостей на одежду ее необходимо быстро снять, принять душ и переодеться в сухую одежду.

При попадании агрессивного вещества в глаза необходимо немедленно промыть глаза проточной водой в течение 10 – 15 минут. При попадании кислоты в глаза после промывания водой продолжить промывание 2 % раствором бикарбоната натрия. После удаления большей части щелочи, продолжить промывать глаза раствором поваренной соли еще 30 – 60 минут.

При поражении глаз химическими веществами после тщательного промывания глаз немедленно обратиться к врачу. При попадании агрессивных веществ на одежду, каску, маску противогаза, их следует немедленно аккуратно, во избежание попадания капель со спецодежды и средств защиты в глаза и на открытые участки тела, снять и принять душ.

При отравлении через дыхательные пути вывести пострадавшего из загазованной зоны на свежий воздух или в холодное время в теплое проветренное помещение. Пострадавшему обеспечить полный покой, усадить в удобное кресло или уложить, предохранять от охлаждения. До прихода врача пострадавшего нельзя оставлять без присмотра. При поражении раздражающими газами или парами (хлор, оксиды азота и др.)

глубокое дыхание противопоказано. При удушье – ингаляция кислородом.

При попадании яда через рот сделать промывание желудка. Если это не удастся, следует вызвать рвоту, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды с несколькими каплями нашатырного спирта. При отравлении едкими жидкостями (кислотами, щелочами) и в случае бессознательного состояния вызывать рвоту нельзя.

При потере сознания и остановке дыхания следует немедленно сделать искусственное дыхание до его восстановления (способом «рот в рот» или с применением специального аппарата, другие способы искусственного дыхания малоэффективны). После полного восстановления дыхания допустимо дыхание кислородом. Объем оказания дальнейшей помощи должен определяться врачом.

Первая помощь при поражениях электрическим током. При поражении электрическим током пострадавшего необходимо быстро освободить от действия электрического тока, лучше всего отключением той части установки, которой касается пострадавший. Можно также отделить пострадавшего от токоведущих частей (до 1000 В), для чего следует воспользоваться одеждой, палкой, доской или каким-либо другим сухим предметом, не проводящим электрический ток.

Независимо от состояния пострадавшего, после освобождения необходимо быстро вызвать медицинского работника. Если пострадавший находится в сознании, ему до прибытия медработника необходимо обеспечить полный покой. Если пострадавший находится в бессознательном состоянии, но с сохранившимся дыханием, его, до прибытия медработника, следует удобно уложить, расстегнуть одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить покой. Пострадавшему нужно давать нюхать нашатырный спирт, обрызгивать водой, растирать и согревать тело.

Если пострадавший не дышит, следует немедленно приступить к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца. Искусственное дыхание производить до появления положительных результатов или до прибытия медработника.

4.5 Противопожарные мероприятия

Требования по обеспечению пожаро- и взрывобезопасности при работе со СДЯВ. Рабочее место при работе со СДЯВ должно соответствовать требованиям пожарной безопасности и быть укомплектовано первичными средствами пожаротушения. Электросварочные, газорезательные и другие виды огневых работ должны производиться в соответствии с требованиями «Положения об организации огневых работ в цехах и на территории комбината» после получения письменного разрешения от начальника цеха и согласования этого разрешения с пожарным надзором.

Пожарная безопасность должна быть обеспечена как в нормальном рабочем режиме, так и в случаях возникновения аварийной обстановки. При

этом безопасность людей должна быть обеспечена на предприятии (при возникновении пожара) в любом месте.

В случае возникновения пожара обеспечивается возможность безопасной эвакуации людей, находящихся в здании, через обозначенные эвакуационные выходы.

Эвакуационные выходы запрещается загромождать предметами или использовать для складирования материалов, эти выходы должны обозначать условными знаками (плакатами, табличками, надписями).

Средства пожаротушения и пожарная техника. При пожаротушении используются пожарные автоцистерны, автонасосы, насосно-рукавные автомобили, автомобили пенного и порошкового тушения, автолестницы, автоподъемники, автомобили связи и освещения и др. Мотопомпы служат для подачи воды из открытых источников и перекачки ее при тушении пожаров. Пожарные автомобили и мотопомпы должны быть обеспечены полным комплектом исправного пожарно-технического оснащения. Все средства пожаротушения должны содержаться в исправном состоянии, систематически проверяться на комплектность и работоспособность. Установки пожаротушения считаются пригодными к эксплуатации, если их технические характеристики в пределах норм, установленных в эксплуатационных документах. К средствам оповещения о пожаре относят электрическую пожарную сигнализацию и телефонную связь. Огнетушители предназначены для тушения пожаров в начальной стадии их возникновения до прибытия пожарных подразделений. Различают воздушно-пенные, углекислотные, аэрозольные, углекислотно-бромэтиловые, порошковые и жидкостные огнетушители. Средства пожаротушения закрепляются за ответственными лицами, в обязанность которых входит: следить за исправностью средств пожаротушения, организовывать зарядку и перезарядку огнетушителей и др.

Организационные мероприятия по пожарной защите. Для обеспечения пожарно-профилактической работы проводится комплекса мероприятий, обеспечивающих пожарную безопасность предприятия. При этом устраняются причины, которые могут вызвать возникновение пожара: осуществляются меры, ограничивающие распространение пожара в случае его возникновения или обеспечивающие успешную ликвидацию пожара местными силами, подразделениями пожарной охраны, а также эвакуацию людей и имущества при пожаре. Проводятся инструктажи и техминимумы о мерах пожарной безопасности среди работников, подготавливается личный состав добровольных дружин предприятия.

Выводы по разделу 4:

- выявлены основные вредности и опасности, возможные при производстве диоксида титана;
- представлены основные меры безопасной работы в условиях получения диоксида титана;
- показаны санитарно-гигиенические и противопожарные мероприятия, проводимые на АО «УКТМК».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения магистерской диссертации выполнены все задачи, цель работы достигнута, в частности:

- 1) критический анализ литературных данных показал, что:
 - основным методом переработки отработанного титана в настоящее время является вакуумно-дуговой и электронно-лучевой переплав;
 - альтернативным методом переработки отработанного титана может явиться электрохимическое окисление отработанного титана, в результате которого можно получать наноразмерный диоксид титана;
 - среди электролитов, используемых для анодного окисления следует отметить фторсодержащие и органические, которые способствуют более активному переводу титана водный раствор;
 - основной причиной образования диоксида титана в водной фазе является гидролиз соединений титана, образующихся в процессе его электрохимического окисления;
- 2) выполненные экспериментальные исследования и термодинамический анализ титаносодержащих систем позволил сделать выводы:
 - установлена термодинамическая вероятность получения диоксида титана методом анодного окисления;
 - сравнение экспериментальных данных, полученных в ходе анодного окисления отработанного титана показало, что среди апробированных электролитов лучшими показателями обладает смешанный раствор хлорида аммония и соляной кислоты с содержанием 50 г/л NH_4Cl + 50 г/л HCl ;
 - максимум скорости анодного окисления титана в изученных условиях (0,02578 г/(см²*мин) приходится на концентрацию хлорида аммония 50 г/л и потенциал на аноде около 6 В. Максимальная степень изменения массы в этих условиях составила 14,41 %. Характер анодного окисления титана зависит как от концентрации реагентов, так и от потенциала на аноде;
 - поляризационные кривые показали, что пассивация титанового анода происходит даже при малых значениях силы тока, быстро нарастает вплоть до достижения потенциалов на аноде от 6 до 12 В;
 - установлено, что в ходе анодного окисления титана развивается пассивация анода, связанная с образованием на его поверхности осадка гидратированных оксидов титана различной степени окисления;
 - продукт, который попадает в водную фазу представляет собой различные гидратированные оксиды титана, которые постепенно переходят в гидратированный диоксид титана из-за протекающих в водной фазе оляционных и оксоляционных явлений;
 - ИК-спектроскопические исследования показали, что диоксид титана, получаемый в ходе анодного окисления отработанного титана, сильно гидратирован и может иметь аморфную структуру;

– высушенный продукт анодного окисления титана имеет структуру, близкую к аморфной, но тем не менее, в его составе наблюдается наличие всех модификаций диоксида титана; прокаленный продукт имеет ярко выраженную кристаллическую структуру с явным преобладанием в его составе анатаза;

– сравнение химического состава полученного диоксида титана с импортируемым TiO_2 показало, что полученный в ходе исследований диоксид титана превосходит по качеству поставляемый в АО «УКТМК» продукт.

3) расчет экономической эффективности разработки показал, что:

– исходя из полученного срока окупаемости, можно сделать вывод что переработка титанового лома с получением диоксида титана является выгодной и окупит капитальные затраты через 5 лет;

– вместе с тем, при росте цен на диоксид титана на мировом рынке, полученный срок окупаемости может быть снижен.

4) выявлены основные вредности и опасности, возможные при производстве диоксида титана; представлены основные меры безопасной работы в условиях получения диоксида титана; показаны санитарно-гигиенические и противопожарные мероприятия, проводимые на АО «УКТМК».

Научная и познавательная ценность выполненных в ходе подготовки магистерской диссертации исследований состоит в том, что показана возможность получения диоксида титана методом анодного окисления отработанного титана.

Социальная ценность исследований заключается в возможности вовлечения в производство ранее не использованного ввиду его непригодности к переработке титанового лома и снижении нагрузки на окружающую среду.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Парфенов О. Г., Паршаков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. – Новосибирск: Изд-во СибО РАН, 2008. – 279 с.
- 2 Колобов Г. А., Бредихин В. Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов / Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1993. – С. 210-230.
- 3 Глазунов С.Г., Зюков-Батырев Г.Д., Борисова Е.А. Вторичные титановые сплавы для народного хозяйства / В сб. Титан для народного хозяйства. – М.: Наука, 1976. – С. 98-105.
- 4 Кипарисов С.С., Бескин А.Л., Петров АЛ. Переработка титанового скрапа. – М.: Цветметинформация, 1984. - 55 с.
- 5 Тарасов А. В. Металлургия титана. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.
- 6 Лебедев В. А., Рогожников Д. А. Металлургия титана. / Учебное пособие. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2015. – 194 с.
- 7 Гармата В. А. и др. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1968. – 643 с.
- 8 Беляев А.И., Грейвер Н.С. Основы металлургии. Легкие металлы. – М.: Металлургиздат, 1963. – Т. III. – 248 с.
- 9 Дрохина Л. Н. и др. Легкие цветные металлы и сплавы: Справочник. – М.: ЦНИИЭИцветмет, 1999. – 416 с.
- 10 Мальшин В. М. и др. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1991. – 207 с.
- 11 Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга II. / Учебник для ВУЗов. – М.: *МИСИС*, 1999. – С. 11-103.
- 12 Лучинский Г. П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 470 с.
- 13 Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. / 2nd ed.. McGraw-Hill, New York, 1991. – P. 318-332.
- 14 Rajeswar K. Materials Aspects of PhotoelectroChemical Energy Conversion. // J. Appl. Electrochem. – 1985. – V. 15. – P. 1-22.
- 15 Mills A., Davies H.R., Worsley D. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. // Chem. Soc. Rev. – 1993. – V. 22. – P. 417-426.
- 16 Maness P.C., Smolinski S., Yacoby W.A. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. // Appl. Environ. Microbiol. – 1999. – V. 65 – P. 4094-4098.
- 17 Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. Photooxidative Self-cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass. // J. Mater. Res. – 1995. – V. 10. – P. 2842-2848.
- 18 Poullos I., Spathis P., Tsoumparis P. Protection of Marbles Against Corrosion and Microbial Corrosion with TiO₂ Coatings. // J. Environ. Sci. Health. – 1999. – V. 34. – P. 1455-1459.

- 19 Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. / Учебник для вузов. – М.: *МИСИС*, 1999. – 416 с.
- 20 Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В., Жук Г. В. Электронно-лучевая плавка титана – Киев: Наукова думка, 2006. – 248 с.
- 21 Бейбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. – М.: Metallurgy, 1987. – 128 с.
- 22 Белов А.Н., Дронов А.А., Орлов И.Ю. Особенности электрохимического формирования слоев пористого оксида титана // Известия вузов. Электроника. – 2009. – №1(75). – С. 16-21.
- 23 Марьева Е.А., Попова О.В. Влияние состава электролита на процесс электрохимического окисления титана // Известия ЮФУ. Техн. науки. – 2013. – №1. – С. 173-177.
- 24 Способ получения диоксида титана: пат. 2472707 Рос. Федерация. № 2011140548/05; заявл. 05.10.2011; опубл. 20.01.2013 Бюл. № 2. 6 с.
- 25 Харламова М.В., Колесник И.В., Шапорев А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т.57. – №1. – С. 43-48.
- 26 Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // Materials Science and Engineering. – 2001. – V.15. – №1-2. – P. 183-185.
- 27 Коленько Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов. / Дисс... канд. хим. наук. – Москва, 2004. – 161 с.
- 28 Wanga D., Yu B., Zhou F., Wanga C., Liu W. Synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanotubes and their use in dye-sensitized solar cells // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V.113. – №2-3. – P. 602-606.
- 29 Xue B., Sun T., Mao F., Sun L., Yang W., Xu Z., Zhang X. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO_2 nanostructures from TiCl_3 // Materials Research Bulletin. – 2011. – V.46. – №9. – P. 1524-1529.
- 30 Yan X.-M., Kang J., Gao L., Xiong L., Mei P. Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO_2 nanostructures with enhanced visible light catalytic activity // Applied Surface Science. – 2013. – V.265. – P. 778-783.
- 31 Хохлов П. Е., Сеницкий А. С., Третьяков Ю. Д. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – №1. – С. 48-50.
- 32 Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. N. J. – 1992. – 235 p.
- 33 Bessergenev V.G., Khmelinskii I.V., Pereira R.J.F., Krisuk V.V., Turgambaeva E., Igumenov I.K. Preparation of TiO_2 films by CVD method and its electrical, structural and optical properties // Vacuum. – 2002. – V.64. – P. 275-279.
- 34 Nam S. H., Hyun J.-S., Boo J.-H. Synthesis of TiO_2 thin films using single

molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells application and study on film growth mechanism // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V.47. №10. – P. 2717-2721.

35 Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacohen Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // *Chemical Communications*. – 2001. №24. – P. 2616-2617.

36 Corradi A. B., Bondioli F., Focher B. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V.88. – №9. – P. 2639-2641.

37 Wu X., Jiang Q. Z., Ma Z. F., Fu M., Shangguan W. F. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation // *Solid State Communications*. – 2005. – V.136. – №9. – P. 513-517.

38 Wu J. M. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V.269. – №2-4. – P.347-355.

39 Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Materials Research Society*. – 2001. – V.16. – №12. – P. 3331-3334.

40 Macak J.M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S. and Schmuki P. Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes // *Angew. Chem. Int. Edn*. – 2005. – Vol. 44. – P.7463-7465.

41 Paternarakis G. and Moussoutzanis K. Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic Al₂O₃ Films on Aluminum // *J. Electrochem. Soc*. – 1995. – Vol. 142. – P. 737-743.

42 Zwilling V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A., David D., Perrin M.Y. and Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA₆V alloy // *Surface and Interface Analysis*. – 1999. – Vol. 27. – P. 629-637.

43 Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF // *Electrochem. Solid-State Lett*. – 2003. – Vol. 6. – B12-B14.

44 Марьева Е.А., Попова О.В. Электрохимическое окисление титана в полярных органических водосодержащих электролитах // *Современная химическая физика: сб. тезисов по материалам XXIV конференции*. – Туапсе, 20 сентября - 1 октября 2012 г. - Туапсе, 2012. - С. 89

45 Cai Q., Paulose M., Varghese O.K. and Grimes C.A. The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation // *J. Mater. Res*. - 2005. - Vol. 20 - P. 230-236.

46 Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. Б., Третьяков Ю. Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – №1. – С. 65-69.

47 Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin M. Y,

Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. // Surface and Interface Analysis. – 1999. – V.27. – №7. – P. 629-637.

48 Liu G., Wang K., Hoivik N., Jakobsen H. Progress on free-standing and flowthrough TiO₂ nanotube membranes // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2012. – V.98. – P. 24-38.

49 Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H. E., Varghese O. K., Mor G. K., Latempa T. A., Fitzgerald A., Grimes C. A. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 nm in Length // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V.110. – №33. – P. 16179-16184.

50 Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // Materials Science and Engineering. – 2001. – V.15. – №1-2. – P. 183-185.

51 Yanqing Z., Erwei S., Suxian C., Wenjun L., Xingfang H. Hydrothermal Preparation and Characterization of Brookite-type TiO₂ Nanocrystallites. // J. Mater. Scien. Lett. – 2000. – V. 19, – P. 1445-1448.

52 Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // Кинетика и катализ.– 1990. – Т.31. – С. 168-173.

Приложение А

Дополнительные сведения



Каз НИТУ

Титановая пластина

00044-Alloys 2.pdz	AssayTime: 26.11.2019 22:16:16	ElapsedTime: 54
--------------------	--------------------------------	-----------------

Alloy 1: BT1-00	Match No: Exact
-----------------	-----------------

Field Info			
Operator	Supervisor	Name	Ti sheet
ID		Field1	
Field2			

Element Name	Min	%	Max	+/- [*2]
Al	0	0,315	0,3	0,132
Si	0	0,000	0,08	0,028
Ti	49,8	99,417	99,6	0,469
Cr	0	0,029	0,15	0,028
Mn	0	0,066	0,15	0,020
Fe	0	0,112	0,15	0,021
Ni	0	0,008	0,08	0,001
Cu	0	0,003	0,1	0,004
V	0	0,020	0	0,137
Co	0	0,003	0	0,002
Zr	0	0,009	0	0,003
Nb	0	0,000	0	0,003
Mo	0	0,000	0	0,004
Pd	0	0,000	0	0,012
Sn	0	0,000	0	0,013
Ta	0	0,019	0	0,010
W	0	0,000	0	0,007

Рисунок А.1 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного на спектрометре фирмы «Bruker»

Product Description: Tiona AT1 titanium dioxide	
Customer Prod No:	
Batch/Lot No:	6330001932
Date of Mfg:	2020-Jan-07
Country of origin:	FR
Quantity:	15,000 TO
Test	Result
TiO ₂ (%)	98,8
Anatase (%)	98,9
DB L* DC	98,93
DB b*(DC)	1,08
Loss at 105°C (%)	0,08
pH Req	8,2
44µm sieve residue (%)	0,003
P ₂ O ₅ (%)	0,35
K ₂ O (%)	0,29
Fe (mg/kg)	32
CONTRACT NO. 1390-TMK dd. 30.12.2019	

Рисунок А.2 – Характеристика диоксида титана, импортируемого АО «УКТМК»

Приложение Б

Оттиски публикации по теме диссертации



УДК 378
ББК 74.58
3-21

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі "Ө. А. Байқоңыров атындағы Жезқазған университеті" АҚ Ғылыми кеңесінің ұсынысымен баспадан шығаруға бекітілді

Редакциялық коллегия:

Тәкішев Ә. А. (бас редактор)

Байқонуров Е.Г. (жауапты редактор)

Абитаева Р.Ш., Аринов Е.Б., Ахметбекова А.М., Жолдыбаев Ш.С., Жансейтова Ж.К., Кашкинбаева З.Ж., Мырзалы Г.Ж., Сакенов М.Д., Темирбаева Г.Р., Үмбетова А.Қ., Шынбергенова Қ.Т., Хамитова Э.А.

3-21 Қазіргі қоғамның трансформациясындағы инновациялардың ролі: Халықаралық ХІХ Байқоңыров оқулары материалдарының жинағы= Роль инноваций в трансформации современного общества: Сборник материалов Международных ХІХ Байқонуровских чтений.

- Жезқазған: "ЖезУ" АҚ, 2019. – 268 бет.

«Қазіргі қоғамның трансформациясындағы инновациялардың ролі» басылымында ғалымдардың зерттеу нәтижелері қамтылған. Қазіргі жаһанданған әлемдегі ғылыми-техникалық прогресс инновациялық даму кезеңін бастан кешуде, сондықтан осы мәселені зерттеу және түсіну өте маңызды. Басылымда техникалық ғылымдар, гуманитарлық ғылымдар және экономикалық ғылымдар салаларындағы секциялық тақырыптар қарастырылған.

Данное издание включает в себя результаты исследований ученых в сборнике «Роль инноваций в трансформации современного общества». Научный и технологический прогресс в современном глобализированном мире переживает период инновационного развития, поэтому изучение и понимание данного вопроса является весьма актуальным. В сборнике рассмотрены секционные тематики по направлению, таким как, технические науки, гуманитарные науки и экономические науки.

ISBN 978-601-7271-01-4

© "ЖезУ" АҚ, 2019

перераспределение энергии на необходимые нужды. Мощность вырабатываемой энергии зависит от интенсивности солнечного излучения, в среднем эта цифра составляет 7-7,5 мегаватт. Стоит отметить, что сами батареи защищены от перепадов температур и выдерживают морозы от -45 до +65 градусов [6].

Солнечная энергетика все перспективнее и дешевле. Со временем она войдет в наш повседневный быт: в виде телефонов, работающих на солнечных батареях, аккумуляторов, обогревающих небоскребы, солнечных панелей на крышах домов и каскадов солнечных электростанций в пустынях.

Наш современный мир с каждым днем переходит на более экологически чистые способы получения энергии. Ведь если этого не произойдет, то нас ожидает экологическая катастрофа. Мы уже и так потеряли былое разнообразие природы, а теперь можем остаться и без нее. С другой стороны это и экономически выгодно. В общем, я за альтернативные источники энергии и солнечную энергию в том числе.

1. Гарипов М. Г. Гелиоэнергетика // Вестник Казанского технологического университета. Т.15, №8, 57-59 (2012);
2. Дыкусова А.Г., Кравец А.А. «Возобновляемые источники энергии: перспективы развития и финансирования», 2017 г.;
3. Carl Hanser Verlag GmbH & CoKG, «Understanding renewable energy systems» 2005 г., язык-англ;
4. Наумов А.В. «Солнечные электростанции сегодня и завтра».2006-№6.-С.25-33;
5. Свалова В.Б. Альтернативная энергетика: проблемы и перспективы / Мониторинг. Наука и технологии. 2015. №3. С. 82-97;
6. Официальный сайт государственного учреждения <https://jezkazgan.gov.kz/ru/news/10574.html>.

УДК 669.295

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Багаев Н.Б., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.
Satbayev University г.Алматы, Казахстан

В мировой практике для удовлетворения спроса потребителей на металлическую продукцию на долю вторичного металлосодержащего сырья приходится до 30-40 %, а иногда и более того. Это в полной мере относится к производству титана. Так, в настоящее время по мере роста объемов производства и потребления титана, отходы титановых слитков могут стать основным сырьем для титановой промышленности. Титан вторичный – это титан, произведенный из вторичного сырья, то есть из отходов, образовавшихся в производстве титана первичного (полученного из природного минерального сырья) и применении изделий из титана и его сплавов. [1]

Проблеме эффективного использования отходов титана и сплавов на его основе уделялось большое внимание с самого начала промышленного производства титана (50-е годы XX столетия). Актуальность этой проблемы объясняется тем, что при производстве губчатого титана и слитков титановых сплавов, а также при изготовлении из них полуфабрикатов и готовых изделий образуется значительное (до 80 % от исходной шихты) количество отходов этого дорогостоящего металла. 60-65 % всех образующихся отходов составляют кондиционные, которые могут быть вовлечены в шихту при производстве слитков серийных сплавов. На предприятиях – потребителях титановых полуфабрикатов – плохо организован сбор отходов, в результате титановые

отходы смешиваются по маркам сплавов, загрязняются черными и цветными металлами, посторонними предметами [2-4].

Отходы титана и его сплавов образуются на всех стадиях производства, начиная с получения губчатого титана и заканчивая изготовлением изделий, а также в сфере применения изделий из титана (амортизационный лом) [3,4].

Основным направлением переработки вторичного титана и отходов является их вовлечение в оборот при плавке на титан (до 70 %) и ферротитан (до 20 %). Около 11 % отходов направляется на экспорт и скапливается на предприятиях в качестве переходящих запасов. В химической промышленности некондиционные отходы (в основном стружка) используются для производства непигментного диоксида титана [3-5].

Известны также электрохимические методы переработки вторичного титана с получением пористого оксида титана, однако в основном используют электролиты органического происхождения (например, электролиты на основе глицерина) и сернокислотные электролиты с использованием анодных импульсов, длительностью 1-50 мс и частотой до 500 Гц. Особенностью процессов является получение мелкодисперсного оксида титана, который не нуждается в высокотемпературной обработке и измельчении и может быть использован не только для получения пигментов, но и, благодаря его развитой поверхности, в производстве катализаторов [6,7].

Интерес представляет электрохимическое окисление вторичного титанового сырья с использованием водных растворов электролитов без использования импульсного тока. Для оценки термодинамической вероятности процесса окисления титана в водных растворах был выполнен термодинамический анализ реакций окисления титана, протекающих в водной фазе при температуре 20 °С (таблица 1), и получены диаграммы Eh-pH (рисунки 1-5). Термодинамический анализ выполняли с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research.

Таблица 1 – Результаты термодинамического анализа реакций окисления титана в водной фазе при температуре 20 °С (на 1 моль Ti)

Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
1 $Ti + 2H_2O = TiO_2 + 2H_2$	-372,77	142,09	-414,43
2 $Ti + 9/5H_2O = 1/5Ti_5O_9 + 9/5H_2$	-357,50	129,33	-395,32
3 $Ti + 11/6H_2O = 1/6Ti_6O_{11} + 11/6H_2$	-432,13	131,67	-398,71
4 $Ti + 15/8H_2O = 1/8Ti_8O_{15} + 15/8H_2$	-363,34	134,53	-402,77
5 $Ti + 17/9H_2O = 1/9Ti_9O_{17} + 17/9H_2$	-364,39	135,47	-404,10
6 $Ti + 1,9H_2O = 0,1Ti_{10}O_{19} + 1,9H_2$	-365,22	136,22	-405,15
7 $Ti + 1,95H_2O = 0,05Ti_{20}O_{39} + 1,95H_2$	-368,98	139,50	-409,87

Как следует из таблицы 1, все приведенные реакции термодинамически вероятны и имеют один порядок. С другой стороны, известно, что титан является стойким во многих водных средах. Это объясняется тем, что на воздухе на поверхности титана образуется прочная оксидная пленка, которая и является защитной для самого металла [2].

В процессах электролиза такая пленка тоже может оказывать влияние на окисление титана. Но при воздействии электрического тока оксидная пленка будет разрушаться быстрее, поэтому анодное окисление титана может оказаться вполне реальным процессом. Более полная картина возможного окисления титана в водной среде представлена на диаграммах Eh-pH. Чтобы проследить возможное влияние

анионов и катионов на состояние титана в водной фазе, выполнили диаграммы Eh-pH при 25 °C для систем Ti-H₂O, Ti-Cl-H₂O, Ti-S-H₂O и Ti-Cl-Na-H₂O (рис. 1-5).

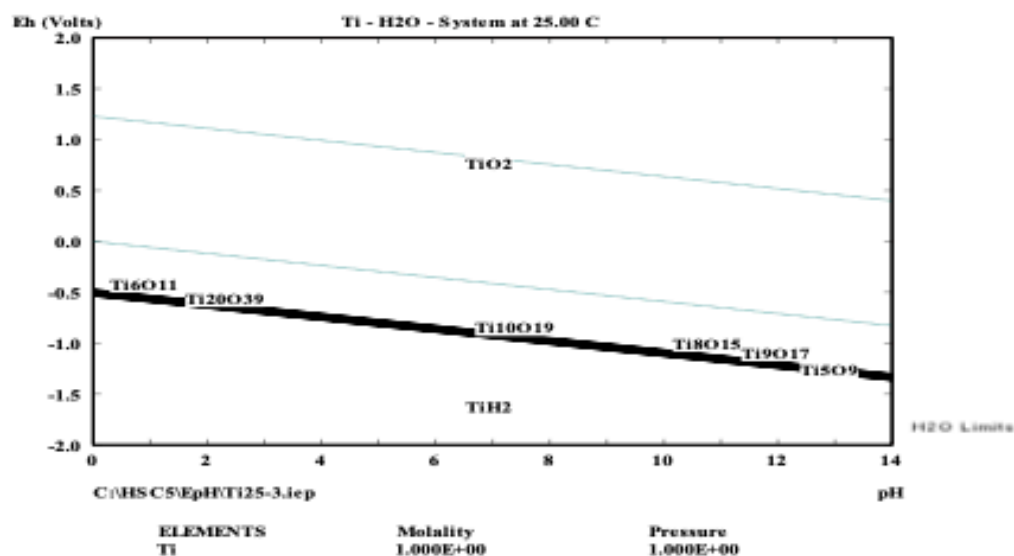


Рисунок 1 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-H₂O при 25 °C

Как следует из рисунков 1-4, во всем интервале pH образуются оксиды титана разной стехиометрии, причем в области окислительного потенциала ($E_h > 0$ В), наиболее вероятно образование оксида титана (IV) – TiO₂. Природа аниона на состояние титана в водных растворах влияния не оказывает.

Наличие в системе катионов натрия (рисунок 5) влечет за собой образование в щелочных растворах нерастворимых титанатов натрия различного состава, что при анодном окислении титана должно приводить к пассивации анода.

Известно, что образующиеся на поверхности анода оксиды титана рыхлые и пористые, поэтому обеспечение хорошего перемешивания должно способствовать глубокому анодному окислению металла с образованием сложных оксидов, постепенно переходящих в процессе анодного окисления в оксид титана (IV) – TiO₂ [6, 7].

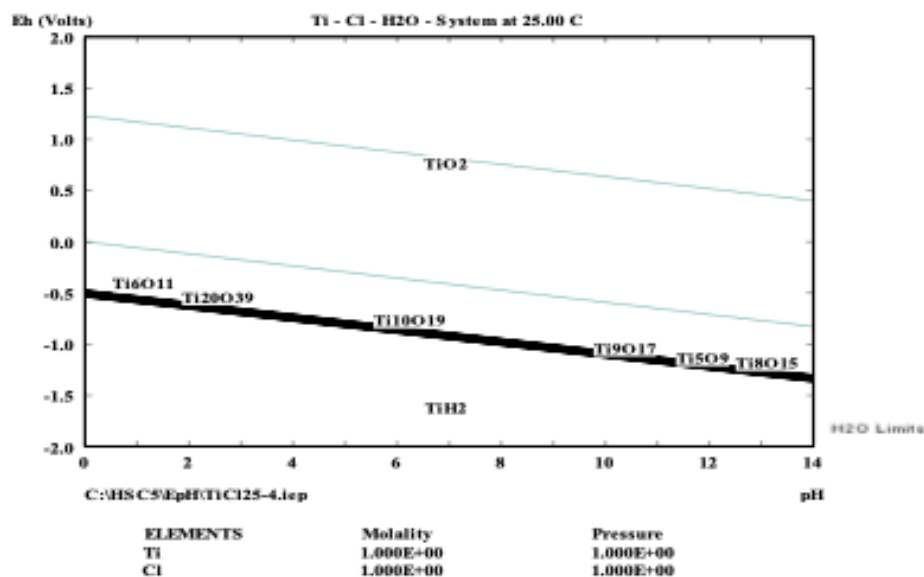


Рисунок 2 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-Cl-H₂O при 25 °C

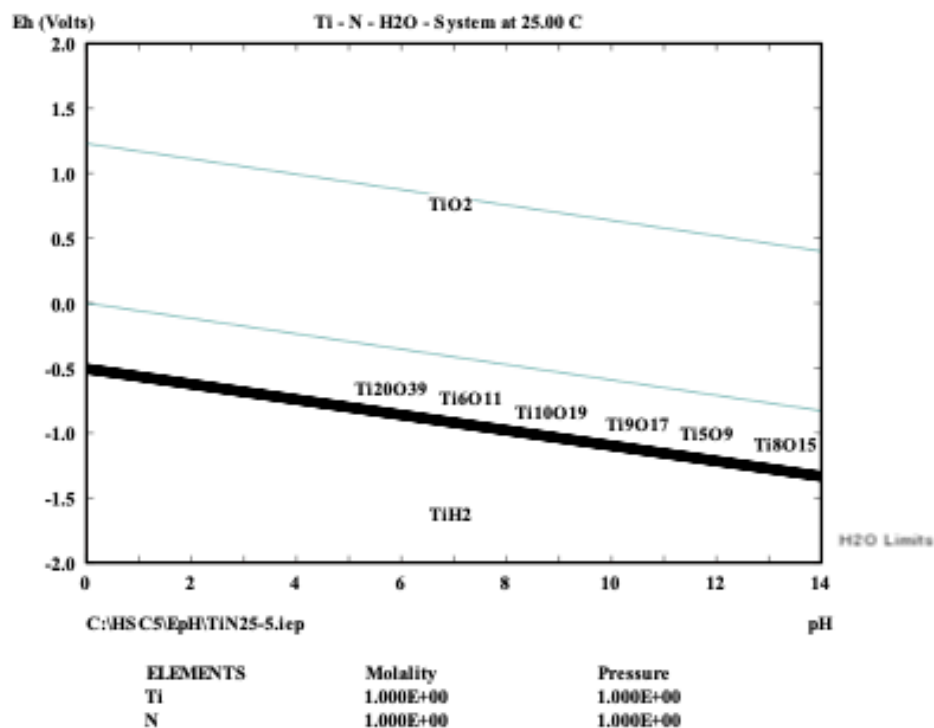


Рисунок 3 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-N-H₂O при 25 °C

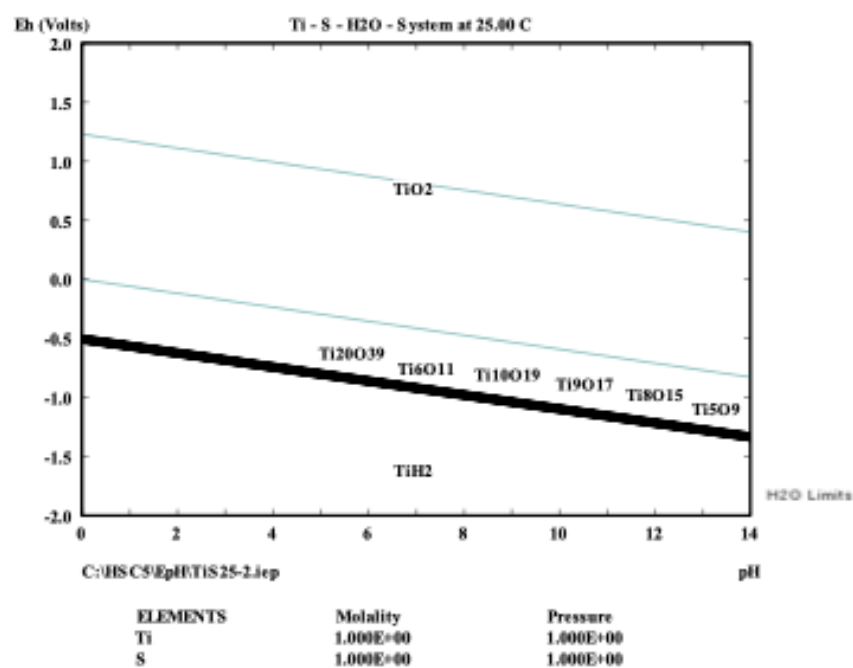


Рисунок 4 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-S-H₂O при 25 °C

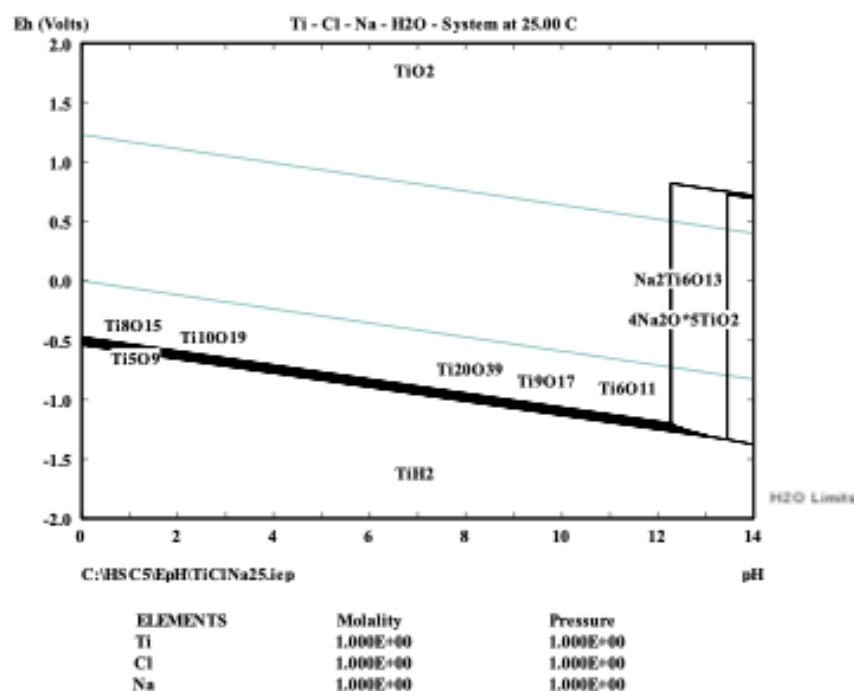
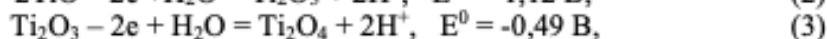
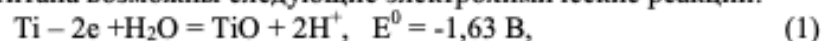


Рисунок 5 – Диаграмма Eh-pH для системы Ti-Cl-Na-H₂O при 25 °C

При анодном окислении титана возможны следующие электрохимические реакции:



Как следует из реакций (1-4), все они приводят к образованию различных оксидов титана, что говорит о возможности анодного окисления вторичного титана и получения порошкового TiO₂.

Таким образом, термодинамический анализ систем, возможных при анодном окислении вторичного титана, показывает, что в водной среде возможно образование различных оксидов титана, наиболее устойчивым из которых является высший оксид титана (IV) – TiO₂. Наличие в водной фазе анионов различной природы не должно оказывать влияния на формы нахождения титана в водных средах. Наличие катиона натрия может приводить к образованию нерастворимых титанатов различного состава, которые могут вызывать пассивацию анода. В случае образования рыхлых оксидных пленок титана, обеспечение активного перемешивания должно способствовать электрохимическому окислению титана и образованию оксидов сложного состава с дальнейшим их переходом в форму TiO₂.

1. Колобов Г. А., Бредихин В. Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов / Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1993. – С. 210-230.
2. Тарасов А.В. Металлургия титана. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.
3. Глазунов С.Г., Зюков-Батырев Г.Д., Борисова Е.А. Вторичные титановые сплавы для народного хозяйства / В сб. Титан для народного хозяйства. – М.: Наука, 1976. – С. 98-105.
4. Кипарисов С.С., Бескин А.Л., Петров А.Л. Переработка титанового скрапа. – М.: Цветметинформация, 1984. - 55 с.
5. Патон Б. Е., Тригуб Н. П., Ахонин С. В., Жук Г. В. Электронно-лучевая плавка титана – Киев: Наукова думка, 2006. – 248 с.

6. Белов А.Н., Дронов А.А., Орлов И.Ю. Особенности электрохимического формирования слоев пористого оксида титана // Известия вузов. Электроника. – 2009. – №1(75). – С. 16-21.
7. Марьева Е.А., Попова О.В. Влияние состава электролита на процесс электрохимического окисления титана // Известия ЮФУ. Техн. науки. – 2013. – №1. – С. 173-177.

ӘОЖ 373.1.02.

БАСТАУЫШ СЫНЫП ОҚУШЫЛАРЫНЫҢ ЛОГИКАЛЫҚ ОЙЛАУ ҚАБІЛЕТТЕРІН ДАМУ

Бадекова М.А.

№ 1 мектеп-гимназиясы, Сәтбаев қ.

Бастауыш мектептегі оқыту үрдісінің негізгі мақсаты – оқушыларға бағдарлама бойынша ғана білім беру ғана емес, сонымен қатар олардың логикалық ойлау қабілеттерін дамыту және белсендіру. Осы процесске қазіргі таңда педагогика саласының өзекті мәселесінің бірі ретінде аса назар аударылуда. Ғалым К.Д.Ушинский: «Логикалық ойлау – логикалық сөйлеудің негізі, ал мұны – логикалық сөйлеуді ұстаз дамытуға тиіс» деп көрсеткендей, мұғалім оқушылардың логикалық ойлау қабілеттерін неғұрлым нәтижелі дамыту барысында үлкен еңбек ету керек. Логикалық ойлаудың ерекшелігі – қорытындылардың қисындылығында, олардың шындыққа сай келуінде. Логикаға түскен құбылыс түсіндіріледі, себептері мен салдарлары қатесіз анықталады. Ұғымдар арасындағы байланыстар мен қатынастар логикалық ойлау жолымен ашылады [1].

Балалардың ойлауын дамыту туралы педагог психолог М.Жұмабаев былай деген: «Ойлау – жанның өте бір қиын, терең ісі. Жас балаға ойлау тым ауыр, сондықтан басқыштап іс істеу керек. Оқулықтағы берілген тапсырмалар, суреттер баланың жанына дұрыс әсер ететіндей, оқушының оқуға, білімге деген ынта-ықыласы, құштарлығы болуы керек». Демек, оқу материалы балалардың ойлау қабілеті жетерліктей жас ерекшеліктерін ескере ұйымдастырылса ғана, оның ойлау қабілетінің дамуына мүмкіндік туады. Бала мектепке бару кезеңінде, оның психикалық дамуы жоғары деңгейде болады. «Баланың әр жас кезеңінде әрбір психикалық процестің дамуымен сипатталады. Бала кішкентай кезінде қабылдау процесі қалыптасады, балабақшаға бару кезеңінде есте сақтау қабілеті қалыптасады, ал мектепке бару кезеңінде ойлану қабілетінің дамуы жүзеге асады». Сондықтан да мұғалім әр сабақты оқушылардың талабын шаттандыратындай, ойын оятатындай, белсенділігін, саналы ойлана білуін, ой-өрісінің дамуын, олардың іскерлігін дамытатындай етіп өткізу керек[2].

Өз тәжірибеме сүйене отырып, бастауыш сынып оқушыларының логикалық ойлау қабілеттерін дамытуда ойын формасы және тренинг жаттығулар өте тиімді әрі нәтижелі деп ойлаймын. Толығырақ тоқталар болсам, ойын – балалардың негізгі іс-әрекеті ретінде психологиялық, анатомиялық-физиологиялық, педагогикалық маңызы зор қызметтер атқарады. Ойын баланың даму құралы, таным көзі, тәрбиелік дамытушылық мәнге ие бола отырып, адамның жеке тұлға ретінде қалыптасуына ықпал етеді. Ойынды кіші жастағы балалардың табиғаты керек етеді. Ойын – адамның өмір танымының алғашқы қадамы. Оның басты ерекшелігі баланың ойлау қабілетін жетілдіру болып табылады. Бірақ, ойын тек қана балаларды қызықтырып, уақыт өткізудің құралы болмай, балаға берілетін білім мен тәрбиенің құнды негізі болуы керек. Мәселен, атау ұйқастарын санау арқылы оқушылар сан үйренеді, санға аты

МАЗМУНЫ СОДЕРЖАНИЕ

<i>Esmaganbetova S.S.</i> Technology to support learning.....	3
<i>Yataeva A.M., Serpikov D.M.</i> Qazaqstan Respýblıkasyndaǵy inklýzivti bilim berý júesi.....	5
<i>Абдигожина К.С., Мурзалиева А.Б.</i> Білім берудегі күзіретті маман даярлаудың маңызы...	8
<i>Алибекова С.К.</i> Биология сабағында ақпараттық технологияларды тиімді пайдалану.....	11
<i>Алиббетова З.А., Кенешбаева Г.Т.</i> Тіс пен ауыз қуысы ауруларының алдын алу және емдеуді оқыту жолдары.....	13
<i>Аланиязов Т.К.</i> У истоков Дзержинского филиала Карагандинского политехнического института.....	15
<i>Альжанова Ж.Ж.</i> Бастауыш сыныптағы тіл дамытудың тиімді жолдары.....	18
<i>Амирина Б.К.</i> Қазақ поэзиясындағы жауынгерлік тақырыбы.....	20
<i>Амирова А.С.</i> Бастауыш сынып оқушыларын мәнерлеп оқуға баулу.....	24
<i>Амирсеинова А.Т., Абузарова М.И.</i> Развитие навыка грамотного чтения как фактор повышения качества обучения у младших школьников.....	27
<i>Аринов Е., Темірбекова А.А.</i> Нестационарная задача для пяти интервалов при линейной аппроксимации.....	31
<i>Әуесхан Р.Н., Наурызбаева М.Б.</i> Применение гелиоэнергетики в разных точках земного шара.....	37
<i>Багаев Н.Б., Усольцева Г.А., Байконурова А.О.</i> Термодинамический анализ возможности переработки вторичного титанового сырья электрохимическим методом.....	40
<i>Бадеева М.А.</i> Бастауыш сынып оқушыларының логикалық ойлау қабілеттерін дамыту...	45
<i>Байбосынова Г.М.</i> Тұманбай Молдағалиев поэзиясындағы азаматтық үн.....	47
<i>Байконурова А.О., Усольцева Г.А., Нуржанова С.Б., Маркаметова М.С., Алтымышбаева А.Ж.</i> Изучение состава, структуры и сорбционных свойств алюмосиликатов, модифицированных ксерогелем ванадия.....	50
<i>Байконурова А.О., Ильясов А.Е., Суримбаев Б.Н., Болотова Л.С.</i> Исследования по очистке промышленных сточных вод обогатительной фабрики активированными углями	54
<i>Баймуханов С.К., Бобеев А.Б., Темірбеков Е.С.</i> Модернизация «Нюрнбергских ножниц».....	57
<i>Баймуханов С.К., Бобеев А.Б., Темірбеков Е.С.</i> Прочность несущих элементов подмостей...	60
<i>Баймуханова Г.С.</i> Қазақ тілі пәнін оқытуда дамыта оқу технологиясының тиімділігі.....	63
<i>Бакарова А.Т.</i> Бастауыш сынып оқушыларын ғылыми зерттеу жұмыстарына баулу.....	65
<i>Балгазина М.Р.</i> Бастауыш сынып оқушыларының оқу техникасын қалыптастырып, дамыту жолдары.....	68
<i>Бимаганбетова С.Ж.</i> Математика сабағында оқушылардың танымдық қабілеттерін дамыту жолдары.....	71
<i>Биримжанов К.С.</i> Факторы роста и перспективы экономического потенциала Японии в условиях глобализации.....	73
<i>Биримжанов К.С.</i> Проблемы конкурентноспособности экономики Японии сегодня.....	77
<i>Блялова А.Т.</i> Использование дебатной технологии в учебно-воспитательном процессе.....	81
<i>Букирбаева Т.К.</i> Математика сабағында оқушылардың функционалдық сауаттылығын дамыту жолдары.....	85
<i>Бутова Е.В.</i> Эффективность применения активных методов обучения в начальных классах.....	87
<i>Дандамаев А.Р., Бржанов Р.Т.</i> Повышение прочности бетона технологическим приемом.	90
<i>Джумабаев Е., Бржанов Р.Т.</i> Электротермо обработка зимнего бетона.....	93
<i>Досанов А.А., Бржанов Р.Т.</i> Прочность и деформативность бетона замороженного в раннем возрасте.....	96
<i>Дюсебекова Д.Р.</i> Бастауыш сынып оқушыларының мәтінмен жұмыс жасау дағдыларын арттыру.....	100
<i>Елеусизова К.Ш.</i> Биология пәнін оқытуда оқушылардың күзіреттілігін дамыту жолдары..	102
<i>Жайманова Н.</i> Оқытудағы жаңа әдіс-тәсілдерді тиімді қолдану.....	105
<i>Жайсанбай Н.Ә., Макажанов Б.А.</i> Повышение показателей вентиляторов главного	