

Е.В. Крышилович, ассист. kryshilovich@belstu.by

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук,

И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

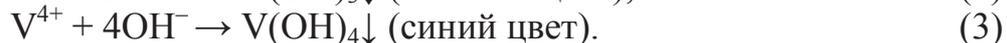
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В настоящее время предложен ряд гидрометаллургических способов переработки ванадийсодержащих отходов различных типов, однако недостаточно изучена возможность использования электрохимического метода в качестве альтернативного варианта осуществления отдельных стадий в гидрометаллургическом способе переработки данных отходов.

Целью нашего исследования явилось установление возможности электрохимического извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих промышленных отходов и изучение влияния параметров процесса на скорость выделения ванадийсодержащих продуктов.

Для достижения поставленной цели проводили электролиз растворов выщелачивания различных ванадийсодержащих отходов: отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) и ванадийсодержащих шламов от сжигания мазута на теплоэлектростанциях (ВШ ТЭС).

При электролизе отработанных растворов выщелачивания ОВК на катоде наблюдался процесс активного выделения водорода, на аноде – кислорода. В катодной области наблюдалось образование коричневого осадка, что свидетельствует об образовании малорастворимых соединений ванадия. Это объясняется тем, что в процессе электролиза в прикатодном пространстве происходит подщелачивание раствора за счет восстановления ионов водорода и молекул воды, а также в результате протекания реакций восстановления соединений ванадия (V) до соединений ванадия (II, III, IV). Это, в свою очередь, приводит к образованию гидроксо соединений ванадия:



Результаты изучения влияния плотности тока и времени электролиза на скорость катодного выделения ванадийсодержащих продуктов показали, что в процессе электролиза масса осадка, образующегося в прикатодной области, увеличивается с ростом плотности тока и времени процесса, при этом скорость выделения соединений ванадия из электролитов выщелачивания практически не зависит от

времени процесса и практически линейно увеличивается при увеличении плотности тока на аноде от 2 до 10 А/дм² и не зависит от времени электролиза.

Проведенные исследования показали, что катодная поляризация ОВК в процессе водного выщелачивания приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора – более 60% от массы исходной навески.

Следует отметить, что при плотности тока 1 А/дм² скорости восстановления соединений V(V) и окисления его восстановленных форм соизмеримы, и процесс катодного выделения протекает достаточно долго. При увеличении катодной плотности тока до 5 А/дм² наблюдается существенная интенсификация процесса восстановления ванадия (V) до ванадия (III, IV). Катодная поляризация при этой плотности тока в течение одного часа приводит к полному восстановлению соединений ванадия (V).

Анализ элементного состава нерастворимого остатка ОВК после выщелачивания показал, что степень извлечения V₂O₅ из ОВК в процессе катодного выделения составляет около 95%, что сопоставимо с результатами двухэтапного химического выделения ванадийсодержащих компонентов из дезактивированных катализаторов [1].

При катодной поляризации раствора электрохимического выщелачивания в диафрагменном электролизере при плотности тока 5 А/дм² на катоде наблюдается процесс активного выделения водорода, что приводит к существенному подщелачиванию в прикатодной области и формированию дендритообразного осадка продуктов катодного восстановления и гидролиза металлических компонентов электролита. Анализ элементного состава полученных осадков показал, что содержание ванадия в них достигает 40%. Учитывая наличие в осадке Al; S; K; Na, можно предположить, что ванадий находится либо в виде ванадатов вышеперечисленных металлов, либо в виде средних и основных сульфатов ванадия в низких степенях окисления.

Изучение растворимости шламов ТЭС в воде и в водных растворах электролитов показало, что наиболее предпочтительным растворителем являются растворы соляной кислоты, содержащие окислители [2]. Поэтому в качестве фонового электролита электрохимического выщелачивания использовали растворы HCl. Электролиз проводили в однокамерном электролизере в течение 30 минут. В качестве анода использовался полый графитовый цилиндр, плотно прилегающий к стенкам электролизера. Катодом служила железная пластинка, помещенная в чехол из хлориновой ткани и закрепленная на катодной штанге в центре электролизера. Соотношение площадей анода и катода составляло 5 : 1. В электролизер помещали золу при соотношении

твердой и жидкой фаз 1 : 10. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки.

В результате исследований установлено, что с увеличением плотности тока общая потеря массы ВШ ТЭС уменьшается. Это можно объяснить тем, что с увеличением плотности тока увеличивается выход по току водорода. Подщелачивание в прикатодной области так же, как и в случае с ОВК, приводит к усилению процессов гидролиза и формированию на катоде дендридообразных осадков состава (1), (2), (3). Установлено, что в процессе электролиза на катоде параллельно с процессом выделения водорода протекает восстановление железа, меди, никеля и цинка. Определение методом EDX элементного состава осадков, полученных в катодном пространстве электролизера, показало, что содержание ванадия в них зависит от плотности тока и в пересчете на V_2O_5 может достигать 40%. Исследование осадков методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии указывает на образование рентгеноаморфных структур.

Анализ составов зольных остатков после электрохимической обработки в растворах соляной кислоты показал, что степень выделения достигает 60%. При этом содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания продукте в пересчете на V_2O_5 составляет около 70 мас. %.

Таким образом, проведенные электрохимические исследования окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия в различных степенях окисления показали принципиальную возможность использования электрохимического метода для проведения процессов:

- выщелачивания ванадийсодержащих отходов, что позволяет восстановить соединения ванадия (V) до соединений ванадия (III, IV), имеющих большую растворимость в воде;
- выделения ванадийсодержащих продуктов непосредственно в процессе прямого электролиза растворов первичного и восстановительного выщелачивания в прикатодном пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

1 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: Беларусь, МПК (2011) С22В 34/22 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011.

2 Жарский, И.М. Способы переработки зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС / И.М. Жарский [и др.] // Труды БГТУ: Химия и технология неорганических веществ. – 2014. – №3 (167). – С. 29–32.

УДК 544.653.23, 544.654.2

В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук, zhilinski@yandex.ru

А.В. Пянко, магистрант; Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

Г.Г. Горох, канд. техн. наук, зав. НИЛ «Нанотехнологии» gorokh@bsuir.by

А.И. Захлебаева, науч. сотр. НИЛ «Нанотехнологии»
(БГУИР, г. Минск)

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И ЦИНКА В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ

Хеморезистивные полупроводниковые сенсоры широко используются для обнаружения токсичных и горючих газов, представляющих опасность для человека и окружающей среды. Благодаря технологичности, стабильности характеристик и высокой чувствительности к малым концентрациям газов, широкое распространение, получили сенсоры с газочувствительными слоями на основе тонких металлооксидных пленок. Принцип работы таких сенсоров заключается в изменении электропроводности металлооксидов в результате реакций адсорбции-десорбции, протекающих на их поверхности при взаимодействии с газовой средой.

Наиболее распространенным газочувствительным материалом является диоксид олова, обладающий высокой адсорбционной способностью, термической и химической устойчивостью [1]. Ввиду недостаточной чувствительности диоксида олова и отсутствия у него селективности к газам различной химической природы, в его состав дополнительно вводят различные модификаторы, оказывающие положительное влияние на адсорбционно-каталитические и электронные свойства и выступающие как активаторы сорбционных процессов [1]. Повысить чувствительность хеморезистивных сенсоров также можно за счет увеличения площади взаимодействия молекул адсорбируемых газов с газочувствительным материалом. Одним из наиболее перспективных подходов является увеличение эффективной площади газочувствительных слоев при формировании тонких пленок на поверхности диэлектрических структурированных матриц [1].

Наиболее подходящим материалом для формирования структурированных газочувствительных слоев является пористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий уникальной ячеисто-пористой структурой, хорошей механической прочностью и высокими показателями жесткости, упругости и износостойкости.

В настоящей работе представлены результаты формирования структурированных пленок $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ в пористых матрицах АОА и