

Влияние катодной плотности тока на напряжения сжатия изучаемого покрытия более существенны. При большей плотности тока ВН существенно ниже, что объясняется, по-видимому, максимальным содержанием оксида алюминия в катодном осадке при плотности тока 9 А/дм^2 .

Композиционные покрытия часто обладают повышенной коррозионной стойкостью и защитной способностью, которые в большинстве случаев связывают с минимальной пористостью, а также более плотной и однородной структурой покрытия. Коррозионные испытания КЭП никель-кобальт-оксид алюминия проводили в сравнении с покрытием износостойким хромом, которое предполагается заменять, а так же никелевым покрытием без добавки оксид алюминия. Испытания проводили на образцах из стали при толщине покрытия 30 мкм. Покрытия для испытаний осаждали из электролитов для нанесения композиционного покрытия и хрома, приведенных выше. На основании ускоренных коррозионных испытаний можно сделать вывод о более высокой защитной способности КЭП никель-кобальт-оксид алюминия, по сравнению с хромовыми покрытиями. Показано, положительное влияние оксид алюминия, способствующих повышению коррозионной стойкости покрытия. По-видимому, микропластические деформации никелевой матрицы вокруг дисперсных частиц, присутствующих в гальваническом осадке способствуют однородности структуры, а значит – минимальной пористости и увеличению сопротивления коррозии.

Для определения количества электричества, после прохождения которого необходима корректировка электролита для получения композиционного покрытия никель-кобальт- оксид алюминия с повышенной микротвердостью и износостойкостью, производили проработку изучаемого раствора при объемной плотности тока 2 А ч/л . После каждых 10 А ч/л , контролировали pH электролита, измеряли микротвердость осадка. При изгибе образца под углом 90° проверяли качество сцепления. Во всех случаях при изгибе под углом 90° покрытие не отслаивалось. Оценивали так же внешний вид осадков. Проведенные исследования показали, что корректировку pH необходимо осуществлять через каждые 20 А ч/л , по оксид алюминия – через 120 А ч/л , остальных компонентов – согласно анализу электролита.

ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ВАНАДИЯ(V) СУЛЬФИТОМ НАТРИЯ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Крышилович Е.В.

Научный руководитель ректор БГТУ, к.х.н., проф. Жарский И.М.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Введение. Ванадий и его соединения широко используются в различных отраслях промышленности, в частности химической, металлургической, строительной, текстильной и многих других. Хотя ванадий и занимает второе место по распространенности среди металлов в земной коре, однако он находится в рассеянном состоянии и руды Керченского (Украина) и Качканарского (Россия) месторождений, которые являются потенциальным источником ванадиевого сырья в странах СНГ, характеризуются низким содержанием V_2O_5 ($0,06\%$ и $0,14-0,17\%$ соответственно).

В последнее время накопители промышленных отходов стали рассматриваться в качестве техногенных месторождений, которые не только в будущем, но уже сегодня превращаются в важные источники сырья. К ванадиевым ресурсам техногенного происхождения относят ванадийсодержащие шламы ТЭС, отработанные катализаторы сернокислотного производства, шламы титанового и глиноземного производств, а также попутные продукты и вторичные материалы при выпуске ванадия и феррованадия.

На основании литературных данных были рассчитанные доли мирового производства ванадиевого сырья из различных источников по состоянию на 2012 год. Результаты расчета представлены на рисунке 1.

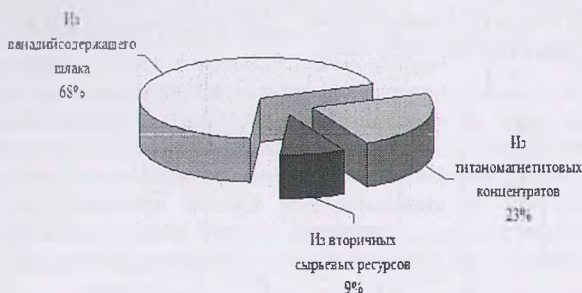


Рисунок 1 – Производство ванадия из различных сырьевых источников в 2012 году

Таким образом, вовлечение вторичных сырьевых ресурсов в производство ванадиевой продукции используется в незначительной степени и основными источниками ванадиевого сырья по-прежнему являются рудные ископаемые.

Особо следует отметить, что растворимые формы ванадия, содержащиеся в отходах и промежуточных продуктах ванадиевого и ряда других производств, представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека. Некоторые его оксиды являются токсичными и способствуют развитию заболеваний кровеносной и нервной системы, органов дыхания и др.

Все выше указанное позволяет сделать вывод о целесообразности разработки способов переработки ванадийсодержащих отходов с целью извлечения ценного ванадиевого сырья.

Проведенные ранее исследования позволили предложить двухстадийный способ переработки способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства, включающий первичное выщелачивание растворимых соединений ванадия в сернокислые растворы и восстановительное выщелачивание оставшихся в твердой фазе соединений ванадия в водные растворы сульфата натрия, с последующим термогидролитическим выделением V_2O_5 из растворов выщелачивания.

Целью данной работы явилось изучение особенностей процесса восстановления соединений ванадия при проведении восстановительного выщелачивания ОVK водными растворами сульфата натрия.

Экспериментальная часть. Исследования проводили в сернокислых растворах V_2O_5 ($pH=1,90$, который соответствует pH растворов восстановительного выщелачивания ОVK) при соотношении $n(V_2O_5) : n(Na_2SO_3) = 1 : 1$.

Для определения количества выделенных соединений ванадия использовали гравиметрический метод. Для определения количества восстановленного ванадия (V) в растворах при изучении кинетики процессов восстановления использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. В работе использовался атомно-абсорбционный спектрометр Avanta GBC Scientific Equipment (Австралия). Идентификация и установление составов и структур продуктов реакций проведены методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и ЭПР-спектроскопии. Определение элементного состава поверхности образцов проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV (Япония), оснащенном системой химического микроанализа EDX JED-2201 с точностью до 0,5%. ЭПР-спектры снимали на частоте 60 ГГц в магнитном поле до 7 Тл, мощность 5

мВт при комнатной температуре. Спектры записывались на развертке 1000 Гс. Амплитуда ВЧ-модуляции (100 кГц) составляла 1,0 Гс.

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований полноты восстановления V_2O_5 сульфитом натрия гравиметрическим методом и методом атомно-абсорбционной спектроскопии представлены на рисунке 2.

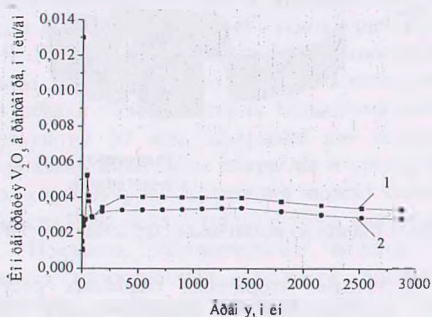


Рисунок 2 – Изменение концентрации V_2O_5 в серноислом растворе в зависимости от времени восстановления сульфитом натрия
1 – гравиметрический метод анализа; 2 – ААС

Как видно из представленных зависимостей, при восстановлении V_2O_5 сульфитом натрия во времени наблюдается максимум и минимум восстановления. По истечении 90 минут количество восстановленного V_2O_5 достигает 78% от исходного и далее практически не изменяется. Чтобы объяснить поученные закономерности, было выдвинуто предположение, что в результате восстановления со временем происходит вовлечение в отделяемый термогидролизом V_2O_5 соединений серы и натрия, что приводило бы к значительной погрешности в определении количества восстановленного V_2O_5 . Для того, чтобы доказать или опровергнуть это предположение, был изучен состав выделенных осадков в точках максимального и минимального восстановления: время восстановления 5 минут и 45 минут соответственно.

Результаты исследований полученных осадков методом EDX представлены в таблице.

Таблица – Состав выделенных осадков

Время восстановления, мин	Элемент	Мас. %	Оксид	Мас. %
5	O	6,63		
	V	93,37	V_2O_5	100
45	O	11,99		
	V	88,01	V_2O_5	100

Полученные данные свидетельствуют о том, что осадки представлены только V_2O_5 и не содержат примесей, что опровергает предположение о вовлечении в осадок соединений серы и натрия.

Для дальнейшего изучения полученных закономерностей были проведены исследования ЭПР растворов восстановления V_2O_5 . При проведении исследований был получен спектр ЭПР, соответствующий спектру VO^{2+} в серной кислоте, что доказывает существование в растворе V(IV) в виде соединения $VOSO_4$.

На рисунке 3 представлена зависимость интенсивности 4 пика спектра ЭПР (I_4) VO^{2+} в растворах, полученных в предыдущих опытах при различном времени восстановления сульфитом натрия. Полученная зависимость подтверждает наличие экстремумов в тех же точках (т.е. время восстановления 5 и 45 минут) и выход на плато кривой, соответствующей процессу восстановления после 90 минут его протекания.

Объяснением наблюдаемого в процессе взаимодействия V_2O_5 с Na_2SO_3 эффекта может служить явление, названное Оствальдом «обращенный мир», когда окисление вызывается восстановителем и, наоборот, восстановление – окислителем, т.е. в начальный момент времени (в течение первых пяти минут) происходит восстановление V_2O_5 сульфитом натрия, о чем свидетельствует изменение окраски раствора с желтой до зеленой, а затем образующийся ванадий (IV) окисляется до ванадия (V), о чем свидетельствует увеличение массы осадка, полученного при термогидролитическом выделении V_2O_5 из серноокислых растворов, взаимодействовавших с сульфитом натрия.



Рисунок 3 – Зависимость интенсивности ЭПР спектров VO^{2+} от времени восстановления Na_2SO_3

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование в качестве восстановителя сульфита натрия позволяет достигать максимальную степень восстановления V_2O_5 за наиболее короткий промежуток времени – 5 минут, что позволяет значительно сократить продолжительность проведения процесса переработки ОВК. Кроме того, стоимость Na_2SO_3 невелика, он нетоксичен и не представляет опасности для окружающей среды.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫДЕЛЕННЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Ровба Е.К. ст.гр. ХТнТ-13

Научные руководители к.т.н., ассист. Романовский В.И., ассист. Крышилович Е.В.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Дефицит ванадиевой продукции в Республике Беларусь как одного из основных элементов легирования стали, сырья для изготовления катализаторов, пигментов, цветных эмалей, глазурей и стекол оценивается десятками тонн. Потенциальным источником вторичного ванадийсодержащего сырья являются отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) серноокислотного производства и твердые продукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях, концентрация ванадия в которых в 10–100 раз превышает его содержание в традиционном рудном сырье. В последние годы разработан ряд способов выделения ванадийсодержащих компонентов из промышленных отходов [1], однако отсутствуют промышленно опробованные технологии использования продуктов их комплексной переработки.