

3. Соколов В. Н. // Соросовский Образоват. Ж. 1996. № 3. С. 56—64.
4. Иванова А. В., Михайлов Н. А. Технологические испытания глин. СПб. : МАПО, 1997. 80 с.
5. Глины формовочные огнеупорные. Метод определения концентрации обменных катионов натрия и калия: ГОСТ 3594.3-93. Введ. 01.01.1995. Минск : Изд. стандартов, 1993. С. 7.
6. Сырье глинистое. Метод определения кальция и магния в водной вытяжке: ГОСТ 21216.6-93. Введ. 01.01.1995. Минск : Изд. стандартов, 1993. С. 4.
7. Глины формовочные огнеупорные. Метод определения концентрации обменных катионов кальция и магния: ГОСТ 3594.2-93. Введ. 01.01.1995. Минск : Изд. стандартов, 1993. С. 7.
8. Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. М. : Высш. шк., 1977. С. 344.
9. Бельский В. Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб. : Наука, 2009. 314 с.
10. Hallem J. Issaq // Capillary electrophoresis and related separation technologies.: Ed. by. New York : Dekker, 2000. P. 253.
11. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб. : ООО «Веда», 2006. 212 с.
12. Gubitz G., Schmid M. G. // Electrophoresis. 2000. Vol. 21. P. 691—695.
13. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-103Р»: ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000. М., 2000. С. 26.
14. Пуля Ю. А. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2007. № 4. С. 13—18.

Поступила в редакцию 15.06.2010.

УДК 541.13:621.357

И. М. ЖАРСКИЙ, С. Е. ОРЕХОВА,  
И. И. КУРИЛО, Е. В. КРЫШИЛОВИЧ

## АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ $V_2O_5$ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Анализ элементного состава ОВК, используемых на предприятиях Республики Беларусь, показал, что содержание ванадия в них в десятки раз превосходит его количество в традиционном рудном сырье и в пересчете на  $V_2O_5$  составляет в среднем 7—10 %. Разработка и внедрение в республике комплексной технологии переработки ОВК позволит предусмотреть рециркуляцию всех основных составляющих, а также решить экологические проблемы, связанные с опасностью вторичного загрязнения окружающей среды ванадийсодержащими веществами.

Исследования, проведенные в этом направлении, показали перспективность использования гидрометаллургических методов для утилизации и переработки ОВК типа сульфованадата на силикагеле, используемых на ОАО «Гродно—Азот», и позволили предложить схему их переработки, которая включает [1, 2]: стадию измельчения ОВК; стадию первичного водного выделения растворимых в воде компонентов ОВК; стадию восстановительного выделения компонентов ОВК в водных растворах, содержащих восстановители; термогидролитическое осаждение  $V_2O_5$  из растворов выделения. Предложенная схема позволяет извлекать до 98 масс. %  $V_2O_5$ , содержащегося в ОВК.

Целью данной работы является изучение возможности использования электрохимических методов для увеличения степени извлечения ванадийсодержащих компонентов и интенсификации процессов выделения  $V_2O_5$  из растворов в процессе комплексной переработки ОВК типа сульфованадата на силикагеле.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. В качестве рабочих использовали платиновый и графитовый электроды площадью  $1,0 \text{ см}^2$ . Исследования на вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде проводили на установке ВЭД-06 в комплекте с программатором РС-ProM. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода.

Исследование процесса катодного выделения ОВК и электрохимического выделения ванадийсодержащих компонентов из рабочих растворов электролитов проводили в диафрагменном электролизере с насыпным катодом, в который загружали предварительно измельченный или гранулированный катализатор из расчета  $20 \text{ г}$  на  $0,1 \text{ дм}^3$  воды. Образующиеся при этом растворы (рН 1,1—2,8) содержали сульфаты ванадия(IV, V), а также сульфаты и ванадаты следующих металлов, моль/ $\text{дм}^3$ :  $Al^{3+} — 0,015$ ,  $Na^+ — 0,17$ ,  $K^+ — 0,40$ ,  $Fe^{2+} — 0,02$ ,  $Cu^{2+} —$  менее  $0,01$ . Общее содержание ванадия в растворе составляет около  $0,10$  моль/ $\text{дм}^3$ .

Электролиз проводили при плотностях тока  $1$  и  $5 \text{ А/дм}^2$ . В процессе электролиза проводили титриметрическое определение содержания ванадия(V) в растворе.

Определение элементного состава ванадийсодержащих образцов проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенном системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201 с точностью до  $0,5 \%$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее установлено [1], что при внесении в воду предварительно измельченного ОВК в раствор переходит до  $85 \%$  ванадийсодержащих соединений. При этом общая потеря массы исходной навески составляет  $35—45 \%$  и зависит от состава, степени измельчения катализатора, а также от условий проведения процесса. Данные титриметрического анализа показали, что в процессе первичного водно-

го выделения при стационарном гидродинамическом режиме максимальное содержание соединений ванадия в растворах достигается после 9 ч обработки и составляет около  $0,14$  моль/дм<sup>3</sup>. Введение в раствор восстановителей ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ) позволяет получать соединения ванадия в низких степенях окисления, обладающих большей растворимостью в воде, чем  $\text{V}_2\text{O}_5$ . При этом степень извлечения ванадия увеличивается в 2—3 раза.

Для изучения возможности интенсификации процесса выделения были изучены процессы катодного восстановления ванадийсодержащих компонентов из ОВК. Проведенные исследования показали, что катодная поляризация ОВК в процессе первичного выщелачивания приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора — более 60 % от массы исходной навески.

На начальном этапе катодного выделения при плотности тока  $1$  А/дм<sup>2</sup> наблюдается возрастание содержания соединений ванадия(V) в католите от  $0,10$  до  $0,136$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 1) за гораздо меньший промежуток времени, чем в отсутствие тока. Это можно объяснить существенной интенсификацией гидродинамического режима в процессе катодного выделения водорода, а также диффузией ванад-анионов из прикатодной области. При дальнейшей катодной поляризации наблюдается уменьшение содержания соединений ванадия(V) в объеме электролита, что объясняется протеканием процессов его катодного восстановления до соединений ванадия(III, IV). Следует отметить, что при плотности тока  $1$  А/дм<sup>2</sup> 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/дм<sup>2</sup> 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). При этом установлено, что при использовании более высоких плотностей тока происходит существен-

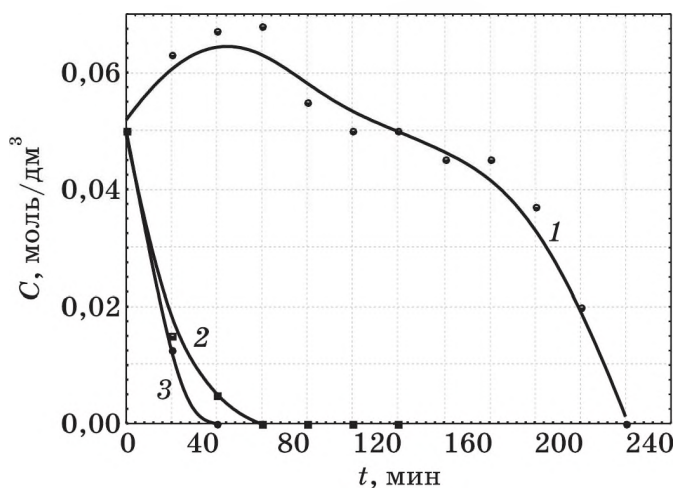


Рис. 1. Изменение содержания соединений (C) ванадия(V) в растворе в процессе катодного выделения ванадийсодержащих компонентов из ОВК:

1, 2 — предварительно измельченного;  
3 — гранулированного. Плотность тока, А/дм<sup>2</sup>:  
1 — 1; 2, 3 — 5; t — длительность процесса

ное увеличение скорости процесса выделения водорода и образование в прикатодной области продуктов гидролиза ванадия(III, IV) и ионов металлов, входящих в состав ОВК.

Для изучения возможности исключения стадии измельчения ОВК был изучен процесс катодного выделения ванадийсодержащих компонентов непосредственно из гранулированного ОВК (см. рис. 1). Проведенные исследования показали, что катодная поляризация при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  в течение одного часа приводит к полному восстановлению  $V_2O_5$  в катодите. Масса твердого осадка при этом уменьшается на 55 %, что превышает результаты растворимости измельченного ОВК в воде в отсутствие тока.

Анализ элементного состава нерастворимого остатка ОВК после катодного выделения показал, что степень извлечения ванадийсодержащих компонентов из ОВК в процессе катодного выделения составляет около 95 %, что сопоставимо с результатами двухэтапного (водного и восстановительного) химического выделения ванадийсодержащих компонентов из дезактивированных катализаторов.

Растворы катодного выделения содержат сульфаты ванадия(III—IV), сульфаты и ванадаты натрия, калия, алюминия, железа, меди. С целью установления лимитирующих стадий окислительно-восстановительных процессов, протекающих в полученных растворах, были проведены исследования на вращающемся дисковом электроде (рис. 2, 3).

Как видно из представленных зависимостей, на катодной ветви поляризационной кривой при потенциалах  $(-0,2) - 0,1$  и  $0,5 - 1,0$  В наблюдаются пики катодного тока, соответствующие процессам стадийного восстановления соединений ванадия и катионов металлов, входящих в состав ОВК [3]:

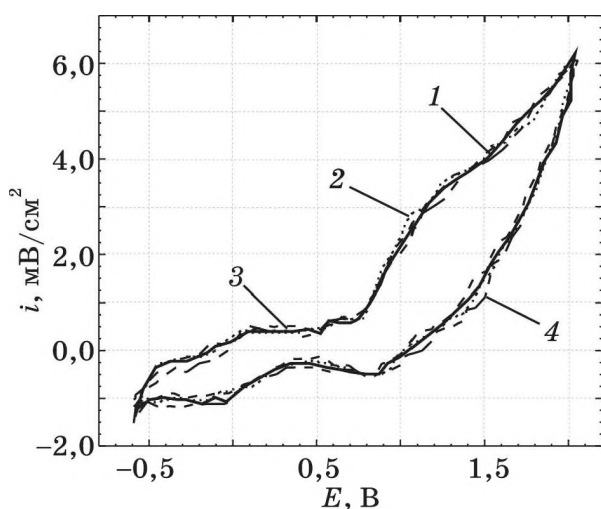
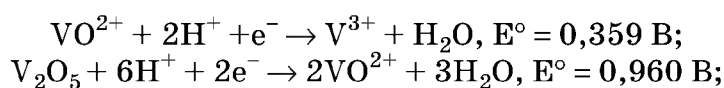


Рис. 2. Потенциодинамические  $i, E$ -кривые в растворе катодного выделения при различных скоростях вращения дискового электрода, об/мин:  
 1 — 0; 2 — 1000; 3 — 2000; 4 — 6000.  
 Скорость развертки потенциала 0,10 В/с

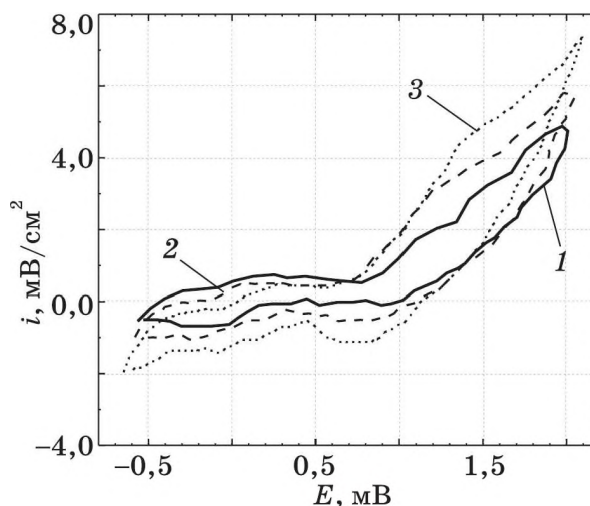
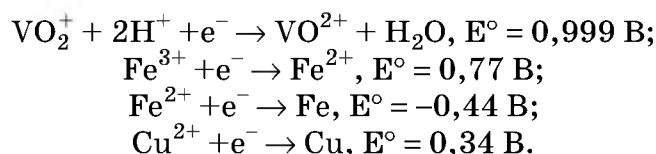


Рис. 3. Потенциодинамические  $i, E$ -кривые в растворе катодного выделения при различных скоростях развертки потенциала, В/с:  
 1 — 0,05; 2 — 0,10; 3 — 0,20. Скорость вращения дискового электрода 2000 об/мин



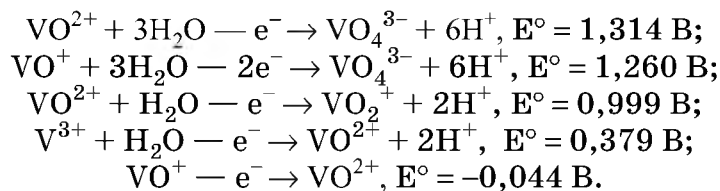
На анодной ветви поляризационных кривых в области потенциалов 0,0—0,30 В наблюдаются пики тока, соответствующие процессам стадийного окисления соединений трех- и четырехвалентного ванадия до ванадия(V).

Увеличение скорости вращения дискового электрода (см. рис. 2) не оказывает существенного влияния на ход поляризационных кривых. Это может свидетельствовать о том, что лимитирующими стадиями окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах, может быть как электрохимическая стадия, так и предшествующая либо следующая за ней химическая реакция [4], что весьма вероятно, если учесть большое разнообразие соединений ванадия.

Так как плотность тока не зависит от скорости вращения дискового электрода, была исследована зависимость плотности тока от скорости развертки потенциала при скорости вращения дискового электрода 2000 об/мин (см. рис. 3). Как видно из представленных данных, увеличение скорости развертки потенциала приводит к возрастанию тока пика, что объясняется следующим. Чем быстрее меняется потенциал поляризации, тем тоньше диффузионный слой и больше градиенты концентрации. Наблюдаемая на рис. 3 зависимость может свидетельствовать о том, что замедленными стадиями являются либо диффузия, либо процесс переноса заряда через двойной электрический слой [4].

Сопоставляя данные анализа полученных зависимостей (см. рис. 2, 3), можно сделать вывод о том, что лимитирующей стадией окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах восстановительного выделения, является электрохимическая реакция.

Для определения кинетических параметров указанных процессов были проведены потенциодинамические исследования с использованием графитового и платинового электродов (рис. 4). Установлено, что для ванадийсодержащих электролитов пики анодного тока, наблюдаемые на анодной ветви поляризационной кривой в области потенциалов -0,2—(-0,3) В, 0,3—0,4 В, 1,0—1,1 В и 1,3—1,4 В, соответствуют процессам стадийного окисления соединений ванадия(III—IV) до соединений ванадия в более высоких степенях окисления в соответствии с реакциями [3]:



Пики катодного тока, наблюдаемые в области потенциалов 0,3—0,4 В, соответствуют процессам стадийного восстановления соединений ванадия. В электролитах выделения на катодной ветви поляризационных кривых также наблюдаются пики и площадки предельного тока, соответствующие процессам восстановления катионов металлов, входящих в состав ОВК.

О стадийности окислительно-восстановительных процессов свидетельствуют данные хроновольтамперометрических исследований, полученные при раз-



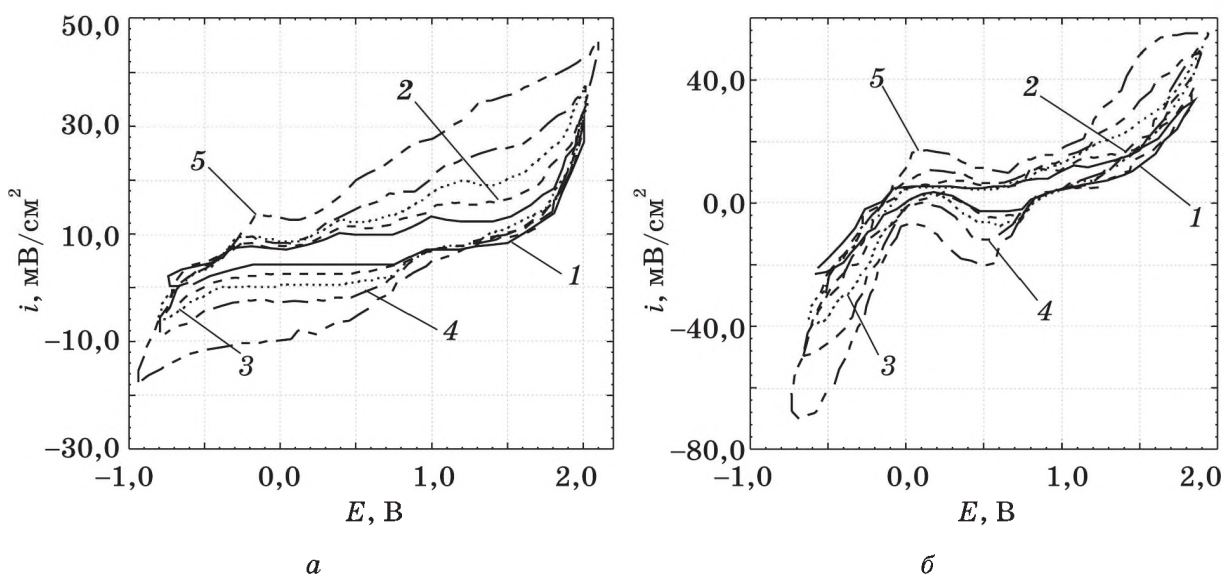


Рис. 4. Потенциодинамические  $i, E$ -кривые для графитового (а) и платинового (б) электродов в растворах катодного выделения при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с: 1 — 25; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 200; 5 — 500

личных скоростях развертки потенциала. В некоторых случаях использование высоких скоростей развертки потенциала позволяет расщепить анодный и катодный пик и зафиксировать мгновенные токи, соответствующие отдельным стадиям окислительно-восстановительного процесса.

При катодной поляризации раствора электрохимического выделения в диафрагменном электролизере при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  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 %.

Анодное окисление компонентов электролита катодного выделения проводили в диафрагменном электролизере при плотностях тока 1 и  $5 \text{ А/дм}^2$ . Как видно из представленных зависимостей (рис. 5), при анодной плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  в течение первых 40 минут электролиза концентрация  $V_2O_5$  практически не изменялась, что можно объяснить диффузионными затруднениями, низким содержанием соединений ванадия в растворе и сопоставимостью скоростей катодного восстановления и анодного окисления при этой плотности тока.

При дальнейшей анодной поляризации начинают протекать процессы анодного окисления соединений ванадия(III, IV) до ванадия(V), а также химического окисления этих соединений в анодной области выделяющимся при электролизе кислородом. Это приводит к резкому увеличению содержания соединений ванадия(V) в растворе, достигающего своего максимального значения после двух часов электролиза. При дальнейшем увеличении времени электролиза наблюдается существенное подкисление раствора в прианодной области. Это, в свою очередь, приводит к интенсификации процессов гидролиза и выделению  $V_2O_5$  из растворов.

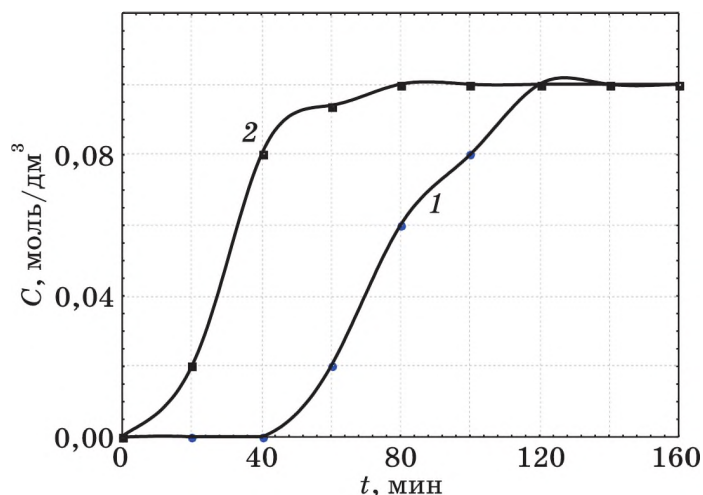


Рис. 5. Изменение концентрации V(V) в процессе анодного окисления раствора электрохимического выделения ОВК. Плотность тока, А/дм<sup>2</sup>:  
1 — 1; 2 — 5

При анодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> максимальное содержание соединений ванадия(V) в растворе достигается после одного часа анодной поляризации. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к интенсификации процессов гидролиза и образованию в прианодной области осадка, содержащего около 85 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, по данным анализа элементного состава. В соответствии с требованиями ТУ—14-5-92—90 содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в техническом оксиде ванадия(V) должно быть не менее 72 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической хроновольтамперометрии, вращающегося дискового электрода изучены кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворах катодного выделения ОВК. Установлено, что в области потенциалов (–0,2)—0,1 и 0,5—1,0 В протекают процессы стадийного катодного восстановления, а в области потенциалов –0,2—(–0,3) В, 0,3—0,4 В, 1,0—1,1 В и 1,3—1,4 В — процессы стадийного анодного окисления ванадийсодержащих соединений.

Проведенные исследования показали, что катодная поляризация ОВК приводит к образованию более растворимых в воде соединений ванадия и, вследствие этого, способствует увеличению степени их извлечения из дезактивированных катализаторов до 95 %. Электрохимическая обработка позволяет существенно интенсифицировать процесс выделения ванадийсодержащих компонентов, совместить процесс первичного и восстановительного выделения, а также исключить стадию предварительного измельчения ОВК.

Анодное окисление ванадийсодержащих компонентов в кислых растворах выделения ОВК может быть использовано как на стадии получения предгидролизных растворов для последующего термогидролитического выделения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, так и при выделении оксида ванадия(V) из растворов непосредственно в процес-

се электролиза. Использование электрохимического метода позволяет выделить в прианодной области ванадийсодержащие компоненты с высоким содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  (до 85 %), отвечающие требованиям ТУ на данный реагент.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Жукова И. Л.* // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 4. Минск, 2008. С. 55—59.
2. *Жарский И. М., Орехова С. Е., Курило И. И., Радченко С. Л.* // Новейшие достижения в области импортзамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф. : в 2 ч. 25—27 нояб. 2009 г. Минск : БГТУ, 2009. Ч. 1. С. 190—194.
3. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1981. 488 с.
4. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М. : Мир, 1974. 552 с.

Поступила в редакцию 10.06.2010.

УДК 537.31/.2; 536.413; 54.31

А. И. КЛЫНДЮК, Н. С. КРАСУЦКАЯ

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА НАТРИЯ $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

Слоистый кобальтит натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  обладает уникальными электрическими свойствами, которые сильно зависят от содержания в нем натрия. Так, например, кобальтиты  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 < x < 0,33$ ) демонстрируют переход в сверхпроводящее состояние при  $T < 4 \text{ К}$  [1], в то время как при большем содержании натрия ( $x > 0,5$ ) соединения  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  характеризуются высокими значениями термо-ЭДС выше комнатной температуры [2, 3], что позволяет рассматривать их в качестве перспективных термоэлектрических материалов для термоэлектрических устройств, функционирующих при повышенных температурах.

Качественную плотную термоэлектрическую керамику на основе фазы  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  получают спеканием при высоких температурах; при этом высокая летучесть  $\text{Na}_2\text{O}$  является причиной того, что конечный продукт значительно отличается по составу от исходной шихты, что необходимо принимать во внимание при получении материала с заданными составом и свойствами. В литературе изучено влияние температуры спекания на состав и свойства керамики номинального состава  $\text{Na}_{0,5}\text{CoO}_2$  [4].

В настоящей работе изучено влияние температуры спекания на состав и некоторые свойства керамических образцов кобальтита натрия номинального состава  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0,6 \leq x \leq 1,2$ ); по оценкам, в процессе термообработки в окружающую среду сублимирует около 20 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , входящего в состав слоистого кобальтита  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [5], поэтому ожидалось, что содержание натрия в конечном продукте будет изменяться в пределах  $0,5 < x < 1,0$ , т. е. эти составы должны представлять практический интерес как эффективные оксидные термоэлектрики [2, 3].