

базальта и туфа близко к природному в венских траппах Беларуси и позволяет сделать вывод, что при условии промышленной разработки базальтов и туфов устраняется необходимость селективной добычи этих пород.

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили возможность снижения материалоемкости плиток для внутренней облицовки стен за счет возможного уменьшения толщины, обусловленного достаточным запасом механической прочности.

Литература

1. Магматические горные породы: в 6 т. / редкол.: О. А. Богатиков [и др.]. – М.: Наука, 1983–1987. – Т. 1: Классификация, номенклатура, петрография. – 1983. – 763 с.
2. Кузьменкова, О. Ф. Минералогия и петрогенезис венских базальтов и долеритов Беларуси / О. Ф. Кузьменкова, А. А. Носова, Н. В. Веретенников // Литосфера. – 2008. – № 1 (28). – С. 76–96.

BASALTS AND TUFFS OF THE REPUBLIC OF BELARUS – PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR THE CERAMIC INDUSTRY

The complex analysis of basalts and tuffs of the Wend trap formation and conducted researches have established the expediency of their use as components of the raw tracks for tiles for internal wall facing, intensifying the process of sintering ceramic materials.

УДК 546.87:546.881

О. В. ОПИМАХ, Е. В. КРЫШИЛОВИЧ, И. И. КУРИЛО, И. М. ЖАРСКИЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛТОГО ПИГМЕНТА

*Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, oliaoskirko@mail.ru*

Гидрометаллургическим способом переработки отработанных ванадиевых катализаторов был выделен продукт, содержащий 85–87 мас.% ванадия в пересчете на V_2O_5 . Полученный V_2O_5 был использован для сольвотермического синтеза желтого пигмента ванадата висмута, который является альтернативой широко применяемым в настоящее время высокотоксичным хроматам свинца. Определены элементный и фазовый составы пигмента. Исследованы физико-химические характеристики полученного ортованадата висмута: маслoемкость I и II рода, pH водной вытяжки, размер частиц, плотность. Установлено, что полученный ортованадат висмута может быть использован в лакокрасочной промышленности в качестве замены свинецсодержащих и хроматных пигментов желтого цвета.

Увеличение спроса на ванадиевую продукцию повысило интерес к нетрадиционным источникам его получения, таким как ванадийсодержащие промышленные отходы. Основными ванадийсодержащими отходами являются отходы теплоэлектростанций, образующиеся при сжигании мазута,

и отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Согласно статистическим данным, суммарный объем накопления ванадийсодержащего шлама в республике на начало 2012 г. составил 10 844,42 т. Содержание оксида ванадия (V) в отходах ТЭС составляет в среднем 5–15%, а в ОВК – 5–10%. Общее потребление катализатора на одном предприятии Республики Беларусь составляет 100 т в год. Срок службы катализаторов – 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет – на нижних полках.

Цель работы – изучение возможности использования продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов для синтеза пигментов в лакокрасочной промышленности.

В качестве объекта исследований использовали отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства типа сульфованадата на силикагеле, содержащие около 7,5 мас.% ванадия в пересчете на V_2O_5 .

Разные авторы предлагают извлечение ванадия и его соединений из ОВК осуществлять как пирометаллургическими, так и гидрометаллургическими способами. Но более перспективными являются гидрометаллургические методы, сущность которых состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей и солей [1].

В состав ОВК входят хорошо растворимые в воде соединения, в частности, сульфаты и полисульфаты натрия, калия и других металлов [1]. Это позволяет считать целесообразным на первой стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК и использовать их водные растворы. Процесс первичного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК имеет смысл проводить в растворе серной кислоты ($pH \approx 1,2-1,3$) [2] при соотношении твердой и жидкой фаз 1:5–1:6 и температуре 20–60 °С. При этом в раствор переходит до 40% соединений ванадия, содержащихся в них.

Так как соединения ванадия, в которых его степень окисления меньше пяти, обладают значительно большей растворимостью по сравнению с соединениями ванадия (V), было проведено изучение процессов выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК в кислых восстановительных средах. Установлено, что использование восстановителей (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $N_2H_5^+$ и другие) позволяет получать соединения V^{3+} и VO^{2+} , а также полианионы смешанной валентности, растворимость которых в воде выше, чем V_2O_5 .

Для выделения V_2O_5 из ОВК в промышленных условиях наиболее перспективным восстановителем является сульфит натрия, поскольку в состав ОВК входят сульфаты, поэтому при использовании Na_2SO_3 не добавляется новых веществ, которые могут помешать процессу выделения V_2O_5 из ОВК. Определено, что использование на стадии вторичного выщелачивания растворов, содержащих 0,01 моль/л Na_2SO_3 , при $pH \approx 3$ и температуре 20–25 °С приводит к потере массы ОВК до 60%, что соответствует выделению до 98% ванадийсодержащих соединений.

Отфильтрованный невосстановленный V_2O_5 промывают, высушивают. Полученный товарный продукт можно использовать для синтеза фриттованных цветных глазурей, окрашенных стекол и в качестве модифицирующей добавки, снижающей температуру спекания при получении форстеритовой керамики.

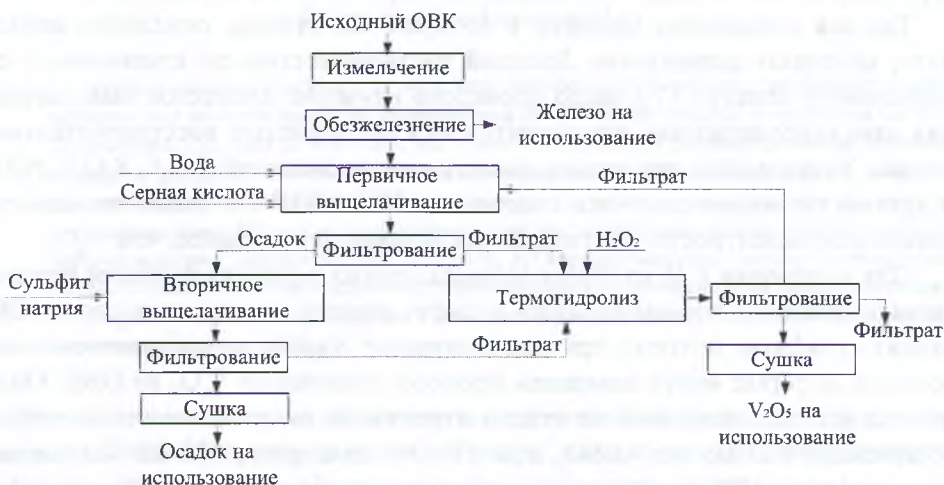
Отработанные растворы выщелачивания ($pH = 1,1-2,8$) содержат сульфаты и ванадаты Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , сульфаты ванадия в различных степенях окисления, а также непрореагировавшие восстановители и продукты их окисления. При кипячении полученных растворов с пероксидом водорода в течение 5 мин соединения $V(III)$ и $V(IV)$ переходят в $V(V)$. При этом наблюдается процесс гидролитического осаждения $V(V)$. Максимальная степень извлечения достигается при pH от 0,3 до 1 и мольном соотношении V_2O_5 и окислителя 1:(2-3).

Таким образом, схема переработки ОВК (см. рисунок) включает следующие стадии: измельчение ОВК; двухстадийное (водное и восстановительное) выщелачивание ванадийсодержащих компонентов; окисление предгидролизных растворов; термогидролиз. Предложенная схема позволяет получать ванадийсодержащие компоненты с высоким содержанием V_2O_5 (85-87 мас.%).

Выделенный V_2O_5 является товарным продуктом. Содержание V_2O_5 в полученном продукте соответствует требованиям ТУ-14-5-92-90 на данный реагент.

Концентрат, полученный в результате нейтрализации фильтрата, содержит в незначительном количестве микроэлементы (V, Al, Cu, Zn, Fe). Поэтому его можно использовать для приготовления жидких комплексных удобрений.

Таким образом, использование гидрометаллургического метода позволяет достичь высокой степени извлечения пентаоксида ванадия из ОВК, предотвратить образование токсичных газообразных веществ и многократно использовать доступные рабочие растворы, комплексно использовать все составляющие ОВК.



Принципиальная схема переработки ОВК

Выделенный V_2O_5 был использован для синтеза пигмента ванадата висмута, который является альтернативой широко применяемым в настоящее время высокотоксичным хроматам свинца [3].

В настоящее время для синтеза ванадатов используют высокотемпературный и гидрохимический методы. Как правило, спекание оксидов, карбонатов или нитратов металлов с V_2O_5 или NH_4VO_3 требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию примесей соединений ванадия в более низких степенях окисления, а также побочных токсичных газообразных продуктов. Установлено, что для синтеза ортованадата висмута перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [4]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза (природы, концентрации реагирующих веществ и растворителя, pH раствора, температуры, стадийности проведения процесса и т. д.), прост и доступен в реализации, дает возможность проводить процесс при атмосферном давлении и достаточно низких (не более 100 °С) температурах, не требует специального оборудования.

Синтез проводили сольвотермическим методом, используя в качестве прекурсоров водные растворы ванадата натрия, полученного из выделенного V_2O_5 , и нитрата висмута. Синтез ортованадата висмута включал следующие стадии:

- 1) смешивание щелочного раствора ванадата натрия с кислым раствором соли висмута в мольном соотношении Bi и V равном 1:1;
- 2) корректировка величины pH полученной смеси до 3,5 введением 30%-ного раствора гидроксида натрия;
- 3) перемещение в течение 1 ч при комнатной температуре;
- 4) постепенное введение 1 н. раствора гидроксида натрия и установление в течение часа величины pH смеси до 6;
- 5) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и $pH \approx 6$ в течение трех часов. Корректировку pH осуществляли 1 н. раствором гидроксида натрия;
- 6) охлаждение смеси до комнатной температуры, фильтрование, промывку осадка дистиллированной водой;
- 7) сушку осадка при 90 °С.

В результате был получен порошок ярко-желтого цвета.

Методом EDX установлено, что мольное соотношение $Bi : V$ в составе синтезированного продукта составляет 0,9, что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначительных количеств примесей V_2O_5 , мета- и поливанадатов висмута. По данным рентгенофазового анализа, в пределах погрешности РФА полученный образец имеет структуру ортованадата висмута [5], что является косвенным доказательством того, что примеси в составе синтезированного продукта являются рентгеноаморфными.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, сформированные предложенным сольвотермическим методом частицы имеют форму, близкую к сферической.

Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Частицы синтезированного продукта имеют размеры до 10,0 мкм. Степень дисперсности пигмента является одним из основных факторов, определяющих качество и самого пигмента и содержащей его лакокрасочной пленки. С повышением степени дисперсности частиц пигмента его основной тон усиливается, укрупненность и интенсивность повышаются. Высокая дисперсность полученного пигмента свидетельствует об отсутствии необходимости в измельчении порошка и о хороших изолирующих свойствах покрытий на его основе.

Плотность неорганических пигментов колеблется в диапазоне от 0,5 г/см³ (углерод технический) до 9,6 г/см³ (сурик свинцовый) [6]. Изучение физико-химических свойств синтезированного BiVO_4 показало, что истинная плотность порошка, установленная пикнометрическим методом (ГОСТ 2119.5), составляет 6,5–6,8 г/см³.

Значение pH 10%-ной водной суспензии BiVO_4 (ГОСТ 2119.3) равно 6, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость полученного образца ортованадата висмута, определяемая по стандартной методике (ГОСТ 2119.8), сравнима с маслоемкостью высокоосновных хроматов цинка (30 г/100 г пигмента), которые по сравнению с ортованадатом висмута имеют блеклый желтый цвет, низкие интенсивность и светостойкость [6]. Низкое значение маслоемкости ортованадата висмута определяет относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на его основе.

Результаты проведенных исследований показали возможность синтеза ортованадата висмута сольвотермическим способом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия, полученного из выделенного V_2O_5 , и нитрата висмута. Получен ярко-желтый порошок с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности использования продуктов переработки ванадийсодержащих промышленных отходов для синтеза нетоксичных пигментов для лакокрасочной промышленности.

Литература

1. Оскирко, О. В. Гидрометаллургический способ переработки отработанного ванадиевого катализатора / О. В. Оскирко, С. Е. Орехова, И. И. Курило // Новые материалы и технологии их обработки: XII Респ. студ. науч.-техн. конф., Минск, 26–29 апреля 2011 г. – Минск: БНТУ, 2011. – С. 289–291.

2. Влияние pH растворов выщелачивания на выделение соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов // Е. В. Крышилович [и др.]// Образование, наука, производство: V Междунар. студ. форум 15–16 апреля 2011 г. – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2011. – С. 217–220.

3. Дикерхофф, А. Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 7. – С. 16–17.

4. Жарский, И. М. Сольвотермический синтез ортованадата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности / И. М. Жарский, И. И. Курило, О. В. Осирко // Труды БГТУ. – 2013. – № 3. – С. 16–18.

5. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства ортованадата висмута / О. В. Опимах [и др.] // Научные стремления 2013: материалы Междунар. науч.-практ. молодеж. конф., Минск, 3–6 декабря 2013 г.: Минский городской исполнительный комитет, Минский городской технопарк, Центр молодежных инноваций; редкол.: Ю. М. Сафонов, Т. А. Гуринович, В. В. Казбанов. – Минск, 2013. – С. 358–361.

6. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – С. 266, 287.

THE USE OF VANADIUM-CONTAINING WASTE TO PRODUCE A YELLOW PIGMENT

In the current study found promising for use of hydrometallurgical methods for processing and recycling of the worked-out vanadic catalysts (WVC). Scheme processing includes: the stage of grinding WVC; primary stage of water leaching, the leaching stage of the recovery in the aqueous solutions containing reducing agents; getting hydrolysis solutions, deposition of V_2O_5 from the leach solutions in the process of thermal hydrolysis. The proposed scheme can extract up to 98 masses.% V_2O_5 , contained in the WVC.

The orthovanadate bismuth was synthesized by solvothermal method. Physicochemical properties (oil-absorption power, pH of the aqueous extract, the particle size and density) of the obtained pigment were determined. The chemical compound is characterized by low solubility and can be used as a replacement for yellow lead-bearing and chromate pigments.

УДК 621.357

В. О. ШАБЛОВСКИЙ, А. В. ТУЧКОВСКАЯ, В. А. РУХЛЯ, О. Г. ПАП,
О. В. ИВАШИНА

РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ИЗБЫТКА КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИОНИТОВ

*НИИ физико-химических проблем БГУ,
Беларусь, shablovski@bsu.by*

Разработан экспрессный способ очистки цианидных электролитов от избытка карбонатов щелочных металлов. Удаление карбонатов осуществляется с помощью катионообменной смолы КУ-2 в водородной форме. Количество смолы рассчитывается исходя из данных по содержанию карбонатов в электролите и обменной емкости катионита.