

низкопроводящих фаз [5]. Поэтому для восстановления фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образцы подвергаются длительному низкотемпературному окислительному отжигу [5].

Таким образом, достигнуто значительное улучшение термоэлектрических характеристик образцов кобальтита кальция за счет увеличения плотности (снижения пористости) керамики путем спекания образцов в условиях перитектоидного распада, а также при создании в образцах фазовой и химической неоднородности.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.55).

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO –cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.
3. Matsukevich, I.V. Effect of the Preparation Method on the Structure and Properties of the Layered Calcium Cobaltate / Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I. // Journal of Applied Chemistry.– 2013.– 1 (1).– P.73-84.
4. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2013.– V. 33, N 10.– P. 1747–1754.
5. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia.– 2014.– V. 73.– P. 251–258.

О. С. Залыгина, доц., канд. техн. наук,
В. И. Чепрасова, мл. наун. сотр.,
О. Ю. Кузьменкова студ.
БГТУ, Минск

ОБ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В настоящее время одной из проблем гальванического производства является образование отработанных технологических растворов, в частности, отработанных электролитов цинкования, которые характеризуются высокой концентрацией ионов Zn(II) .

На многих предприятиях производят совместную очистку отработанных электролитов и промывных сточных вод [1]. Это затрудняет работу очистных сооружений вследствие периодического повышения концентрации загрязняющих веществ либо требует значительного количества чистой воды для предварительного разбавления концентрированных отработанных электролитов. Часто на предприятиях сброс отработанных электролитов на очистные сооружения рассматривают как обезвреживание отходов. В таком случае предприятия должны быть зарегистрированы в Реестре объектов обезвреживания отходов. Однако в республике их зарегистрировано только семь, причем на них осуществляется обезвреживание собственных отходов. Кроме этого, с отработанными электролитами теряется значительное количество тяжелых металлов, которые являются ценным и дефицитным сырьем.

Существуют различные способы использования отработанных электролитов: извлечение металлов, получение катализаторов, пигментов, и др. (удобрения, препараты для защиты древесины от гниения). Одним из наиболее перспективных является осаждение ионов тяжелых металлов в виде труднорастворимых соединений, которые обладают хромофорными свойствами и могут использоваться в качестве пигментов. Получение пигментов из отходов является особенно актуальным для Республики Беларусь, поскольку производство пигментов в стране отсутствует и промышленность работает на пигментах, которые импортируются из Германии, Чехии, Китая и других стран.

В предыдущих исследованиях нами были установлены условия получения цинксодержащих пигментов из отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования различных белорусских предприятий [2, 3]. Для подтверждения возможности использования полученных материалов в качестве пигментов были определены их свойства, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства образцов, полученных из отработанных электролитов цинкования, отобранных на предприятиях, и цинксодержащих пигментов, производимых на мировом рынке

Свойства	Образец, полученный из ОЭЦ и высушенный при 80 °С	Образец, полученный из ОЭЦ и прокаленный при 505 °С	Пигмент фосфат цинка, ОАО «Кронакрил» (Россия), марка А
массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO, %	46–49	52–54	42–48
массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1	0,1	0,5
белизна, %	95–98	95–98	96
остаток после просеивания на сите №0056, %, не более	0,02	0,05	0,5* ¹
рН водной суспензии	7,1–7,5	7,2–7,3	6,0–8,0
маслоемкость, г/100г	44–71	18–34	40
* ¹ – указан остаток после просеивания на сите №0045			

Свойства полученных образцов сравнивали со свойствами пигментов на основе фосфата цинка, производимых на мировом рынке, в том числе на ОАО «Кронакрил» (Россия). Полученные материалы по своим свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемым в настоящее время к белым цинксодержащим пигментам.

Однако остается открытым вопрос экономической целесообразности получения пигментов из отходов гальванического производства, которыми являются отработанные электролиты. Согласно расходным нормам, указанным в таблице 2, из 1 м³ отработанного электролита цинкования может быть получено порядка 80 кг цинксодержащего пигмента. Расходные нормы сырья и материалов для получения 1 кг цинксодержащего пигмента из отработанного электролита цинкования представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Расходные нормы сырья и материалов для переработки 1 м³ отработанного электролита цинкования

Наименование сырья и материалов	Норма расхода
фосфат натрия (Na ₃ PO ₄), кг	88,1
кислота соляная (36% HCl), дм ³	32,4
вода, м ³	2,96

Таблица 3 – Расходные нормы сырья и материалов для получения 1 кг цинксодержащего пигмента из отработанного электролита цинкования

Наименование сырья и материалов	Норма расхода
ОЭЦ, дм ³	12,5
фосфат натрия (Na ₃ PO ₄), кг	1,1
кислота соляная (36% HCl), дм ³	0,4
вода, дм ³	36,8

Расчет экономической эффективности предлагаемой технологии переработки отработанных электролитов цинкования показал, что себестоимость получаемого цинксодержащего пигмента составит 4,5 рубля за 1 кг, что на 25 % ниже стоимости пигментов на основе фосфата цинка на мировом рынке. Это свидетельствует о целесообразности переработки отработанных электролитов цинкования.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Марцуль, В. Н. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В. Н. Марцуль, О. С. Залыгина, А. В. Лихачева, В. И. Романовский // Труды БГТУ. Химическая технология неорганических материалов и веществ. – 2013. – №3. – С. 61–66.
- 2 Чепрасова, В. И., Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – №3. – С. 318–326.
- 3 Чепрасова, В. И. Снижение воздействия гальванического производства на окружающую среду путем переработки

отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Природные ресурсы. – 2018. – №2. – С. 129–137.

УДК 546.824.31

Л.П. Милешко,

В.А. Милашич

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пленки оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), формируемые электролитическим анодированием, электронно-лучевым испарением, реактивным и ВЧ распылением, уже давно применяются в качестве диэлектриков интегральных микросхем [1].

В одной из первых работ по анодному окислению иттрия [2] использовался электролит, состоящий из 15%-ного раствора пентабората аммония и раствора этиленгликоля в воде, но роль компонентов в анодном процессе не рассматривалась.

Ранее нами было установлено, что реакционная способность металлов и полупроводников по отношению к гидроксид-ионам, являющимся основными поставщиками кислорода от добавок воды на образование анодных оксидов, уменьшается в ряду:

$\text{Hf} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{GaP} \rightarrow \text{InP}$

$\rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{InSb} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{GaAs} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{InAs} \rightarrow \text{Hf}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$

$\rightarrow \text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{As}$ [3].

В связи с этим, целью настоящей работы является качественный анализ

влияния отдельных компонентов электролитов на состав анодных оксидов РЗЭ.

Как известно, термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах позволяет прогнозировать роль различных компонентов электролитов в процессах роста анодных оксидных пленок (АОП) [4]. В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП). Определение СЭП для электродов, отделенных анодными оксидами смешанных составов от многокомпонентных