

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 промышленленно опробованные технологии использования продуктов их комплексной переработки.

Разработка способов получения импортозамещающих материалов на основе продуктов комплексной переработки рассматриваемых отходов позволит не только существенно снизить себестоимость продукции, решить задачи ресурсосбережения, но и уменьшить нагрузку на окружающую среду. Проведенные нами ранее исследования [2] свидетельствуют о возможности использования ОВК при синтезе цветных глазурей, предназначенных для декорирования облицовочных плиток, изразцов и изделий художественной керамики. Применение синтезированных глазурей обеспечит снижение затрат на сырьевые материалы за счет отказа от использования дорогостоящих импортируемых красящих компонентов.

Кроме того, при производстве керамики, стекол и глазурей может использоваться и твердый остаток выщелачивания ОВК, образующийся при гидрометаллургической переработке дезактивированного катализатора [3], поскольку он на 95% состоит из SiO_2 , что позволит снизить потребности производства в закупаемом песке.

Цель данной работы – исследование возможности использования ОВК для получения изделий лицевой строительной керамики, а также оценка их экологической безопасности.

Усредненный состав ОВК, образующихся на ОАО «Гродно Азот», установленный на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой элементного анализа EDX JED-2201, в пересчете на оксиды выражается следующим образом (мас. %): SiO_2 – 40,43; SO_3 – 25,47; K_2O – 10,95; V_2O_5 – 7,49; Na_2O – 2,71; FeO – 0,74; ZnO – 0,68; Al_2O_3 – 0,64; CuO – 0,41; CaO – 0,17; остальное – соединения углерода.

Из результатов рентгенофазового анализа следует, что фазовый состав исследуемого отхода представлен α -кварцем, а так же сульфатами, полисульфатами и ванадатами вышеперечисленных металлов.

Из результатов дифференциально-термического анализа образцов ОВК следует, что при температурной обработке наблюдается несколько стадий разложения, сопровождаемых потерей массы и эндотермическими тепловыми эффектами. Первый эффект с максимумом при температуре 180 °С соответствует удалению физически связанной воды. Потеря массы – 8%. Наличие тройного эндозффекта в области температур 540–820 °С, видимо, связано с разложением сульфатов. Потеря массы – 16%. При дальнейшем повышении температуры никаких превращений не зафиксировано.

В качестве глинистой составляющей при изготовлении опытной партии керамического кирпича использовалась глина месторождения «Осетки» (Республика Беларусь). Для отощения масс использовался шамот (бой кирпича), песок месторождения «Скуловичи» (Республика Беларусь), а так же отработанные ванадиевые катализаторы (ОАО «Гродно Азот»). Масса для изготовления образцов – шихта для кирпича рядового полного, количество добавок ОВК сверх 100, %: серия А – 5, серия Б – 10, серия В – 15, так же для сравнения были сформованы образцы без добавок в шихту серия Г.

Результаты проведенных исследований показали, что образцы серии А имели неоднородную цветовую гамму (малиново-красная), серии Б и серии В практически идентичны по цветовым характеристикам (фиолетовый цвет), несмотря на различное содержание отработанного ванадиевого катализатора, % – 10 и 15. Таким образом, в исследуемом интервале для получения равномерно окрашенного черепка и получения устойчивых цветовых характеристик количество пигментирующей добавки следует брать в пределах, сверх 100%: от 10 до 15. Цвет полученных лицевых строительных материалов по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева: 1 – малиново-красный; 2 – фиолетово-красный; 3 – фиолетовый.

При производстве стройматериалов с использованием промышленных ванадийсодержащих отходов могут возникнуть экологические проблемы, особенно на

стадии их эксплуатации. Учитывая высокую плотность большинства строительных материалов (бетон, кирпич, керамзит, цементные блоки и др.) и, следовательно, относительно незначительную миграцию химических веществ в воздушную среду, при проведении эколого-гигиенической экспертизы следует изучить степень миграции химических веществ из строительных материалов под воздействием неблагоприятных факторов среды: кислотных дождей, сезонных перепадов температур, при механическом нарушении плотности материала, что нередко имеет место в бытовых условиях.

Определение вымывания соединений ванадия из полученных керамических материалов серии Б и серии В осуществлялось согласно Методическим указаниям: Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов (МУ 2.1.674-97). Исследования проводились с использованием 3 экстрагентов: дистиллированной воды, pH 7–7,2; ацетатно-аммонийного буферного раствора, pH 4,8; 0,8 моль/дм³ соляной кислоты. Вытяжка получалась путем часового взбалтывания отхода с экстрагентом в соотношении 1 : 10, последующего отстаивания и фильтрации через бумажный фильтр. Определение содержания ванадия в вытяжке проводилось методом оксидиметрического титрования.

Наиболее адекватно прогнозировать потенциальную опасность получаемых керамических материалов для окружающей среды позволяет буферная вытяжка, поскольку она наиболее приближенно к реальным условиям моделирует кислотность почвенного раствора и кислотных дождей. Поведенные исследования показали, что содержание ионов ванадия в буферной вытяжке в пересчете на массу керамического материала не превышает ПДК для почв (150 мг/кг) и составляет для образцов серии Б 0,955 мг/кг, для образцов серии В – 1,043 мг/кг, что обуславливает возможность использования полученных керамических масс на предприятиях, выпускающих строительные керамические изделия, как Республики Беларусь, так и стран СНГ без угрозы окружающей среде и здоровью человека.

Литература

1. Крышилович, Е.В. Выделение соединений ванадия из ванадийсодержащих отходов / Е.В. Крышилович, С.Е. Орехова // Актуальные проблемы экологии и природопользования: сб. науч. тр. / Рос. ун-т дружбы народов; под науч. ред. Н.А. Черных. – Москва, 2011. – Вып. 13. – Ч. 1. – С. 402–408.
2. Радченко, С.Л. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов / С.Л. Радченко, Ю.С. Радченко, С.Е. Орехова // Стекло и керамика. – 2009. – №4. – С. 29–31.
3. Крышилович, Е.В. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / Е.В. Крышилович, С.Е. Орехова, И.И.Курило // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 32–36.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНОДОВ Ebonex®/Pt

Величенко Ю.А.¹, Касьян О.И.²

Научный руководитель проф. Величенко А.Б.

¹Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

²ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Композиционные материалы на основе оксидов титана и металлов платиновой группы находят широкое применение в качестве активного слоя малоизнашиваемых анодов. В последнее время значительный интерес для исследований представляют электроды, в которых слой электрокатализатора нанесен на токопроводящую керамическую подложку [1]. Среди металл-оксидных подложек, материалы на основе восстановленных оксидов титана являются перспективными для многих систем, что обусловлено их химической устойчивостью в широком диапазоне pH [1]. Наиболее