

Таким образом, на основе дериватографического и рентгенофазного анализов можно рекомендовать следующие параметры получения каталитического покрытия: сушку целесообразно проводить в интервале температур 80 – 120 °С (этому интервалу соответствует удаление кристаллизационной влаги); прокалку – в интервале 300 – 350 °С (образование CuCrO_4 проходящее через стадию образования смешанных оксисолей). Последняя стадия получения катализатора будет происходить внутри камеры сгорания двигателя при температурах выше 450 °С с образованием активной фазы CuCr_2O_4 .

Список литературы: 1. Яковичин В.А. Технологія каталізатора процесів глибокого окиснення вуглеводнів. / В.А. Яковичин, А.С. Савенков // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету. – (Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”). – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 74 – 75.

Поступила в редколлегию 16.10.09

УДК 621.377.7

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, **Е.В. СЕМКИНА**, **Т.В. ОРЕХОВА**,
И.А. ТОКАРЕВА, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНА

В статті розглядається процес відновлення пер ренат-іону в розчинах сульфатної кислоти. Встановлено, що виділення ренію супроводжується значною кількістю водню. На швидкість осадження металу впливають такі фактори, як густина струму, концентрація перренат-іонів, температура та ін. Сульфат амонію, що вводиться до електроліту, являється донором водню, який приймає участь у катодній реакції. Додавання $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводить до підвищення виходу за струмом ренію.

The process of reduction to perrenat-ion in solutions of sulphuric acid is examined in the article. It is set that the selection of rhenium is accompanied by the far of hydrogen. On speed of besieging of metal render influencing such factors, as density of current, concentration of perrenat-ion, temperature. Sulfate to the ammonium, which is entered to the electrolyte, it is the donor of hydrogen which takes part in the cathode reaction. The addition $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ results in the increase of output after the current of rhenium.

С развитием электроники, атомной энергетики, технологии переработки нефти резко возрастает потребность в тугоплавких и рассеянных металлах, таких, как рений. Гальванические покрытия рением и его сплавами наносят с целью повышения коррозионной стойкости, жаропрочности, придания каталитической активности и др. [1, 2]. Срок службы таких сплавов составляет 3 – 5 лет, благодаря чему возврат металла может достигать 80 – 90 %. Кроме того, в электронной технике до 50 % рениевых сплавов идут в брак и отходы производства. Поэтому важной задачей является переработка рениевых отходов с целью повторного использования дефицитного металла.

В предыдущей статье [3] было показано, что в качестве источника рения можно применять отработанное сырье (трехкомпонентный сплав W-Re-Mo), которое анодно растворяли в щелочном электролите. После фильтрования полученного раствора из него кристаллизовали калий перренат путем добавления необходимого количества калий хлорида. Осажденную и высушенную соль использовали для приготовления электролитов ренирования.

В качестве материала электрода, на которое проводили осаждение, была выбрана медь, как металл, обладающий низким перенапряжением выделения водорода.

Изучение катодной поляризации при осаждении рения осуществляли при помощи метода снятия поляризационных кривых на потенциостате ПИ-50-1, программаторе ПР-8, приборе двухкоординатном регистрирующем ПДА-1 в стеклянной ячейке объемом 50 см³.

Электрод сравнения – хлорсеребряный, анод – платина. Перед каждым опытом производили подготовку поверхности медного катода, которая заключалась в обезжиривании, электрохимическом полировании в растворе ортофосфорной кислоты и последующем активировании в 1 % серной кислоте. Выходы по току определяли с помощью метода гравиметрических исследований.

Электрохимическое осаждение рения проводили из кислых растворов. Это связано с тем, что именно в кислой области скорость восстановления металла является максимальной. Рений является металлом с очень низким перенапряжением выделения водорода, причем водород принимает участие в процессе восстановления перренат-иона.

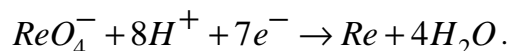
В литературе единого мнения о механизме процесса восстановления ионов рения не обнаружено, рассматривается несколько вариантов [4]:

1 – прямой разряд катионов Re^{7+} ;

2 – частичное электрохимическое восстановление ReO_4^- на катоде до ReO_3 с последующим его восстановлением выделяющимся атомарным водородом;

3 – восстановление ReO_4^- выделяющимся водородом.

Все три схемы приводят к общей реакции на катоде:



Потенциал этой реакции определяется уравнением:

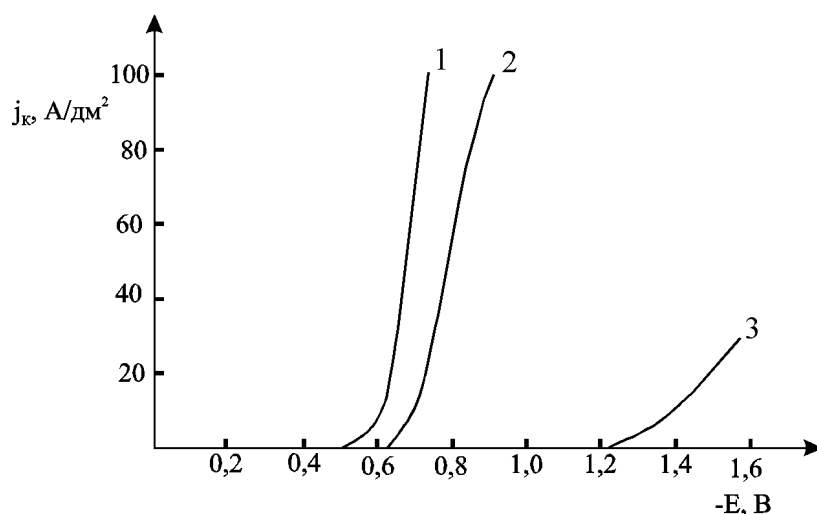
$$E = 0,363 + RT/7F \cdot \ln[\text{ReO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8.$$

При изучении катодной поляризации при электровыделении рения были получены результаты, представленные на рисунке.

Как следует из анализа потенциодинамических кривых, из раствора перрената калия без добавок рений осаждается со значительной поляризацией.

При добавлении серной кислоты и сульфата аммония происходит существенное уменьшение потенциала восстановления ионов рения и водорода.

Например, при плотности тока 20 А/дм^2 добавление серной кислоты снижает потенциал на $0,9 \text{ В}$, а сульфата аммония при той же плотности тока – на $0,8 \text{ В}$.



Раствор KReO_4 $0,085 \text{ моль/дм}^3$ с добавками:

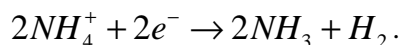
1 – H_2SO_4 до $\text{pH} = 1$; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,75 \text{ моль/дм}^3$, H_2SO_4 до $\text{pH} = 1$;

3 – без добавок, $\text{pH} = 5,5$

Рисунок – Поляризационные зависимости при электроосаждении рения

При проведении электролиза в стационарных условиях из электролита без добавок металлическое покрытие получить не удалось, на катоде осаждался черный осадок с плохим сцеплением и выходом по току 1,5 %. При добавлении серной кислоты получаемое покрытие становилось более компактным, темно-серым, однако выход по току составил 2,8 %. Введение сернокислого аммония позволило получить мелкокристаллические светло-серые осадки металлического рения с выходом по току 20 – 25 %.

Добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ускоряет процесс электроосаждения рения. Такой характер ее действия можно объяснить улучшением буферных свойства электролита, то есть увеличением концентрации водородных ионов в прикатодном слое, согласно реакции:



Кроме того, сульфат аммония является депассиватором катода и растворяет образующиеся оксиды рения, облегчая разряд ионов перрената.

При изучении влияния концентрации перрената калия на скорость процесса выделения рения в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,1 моль/дм³ было выявлено, что наилучшие результаты были получены при содержании KReO_4 0,052 моль/дм³. С дальнейшим увеличением содержания перрената осадки становились рыхлыми, окисленными, темными. Данное явление связано, по всей видимости, с пассивированием поверхности образующимися оксидами или гидридами.

Важным параметром, с помощью которого можно управлять электрохимическим процессом, является катодная плотность тока. Исследование ее влияния на характер осадков и ВТ проводили при различной температуре электролита. Из полученных зависимостей следует, что выход по току возрастает с плотностью тока и с повышением температуры.

Осадки наилучшего качества получают при плотностях тока 13 – 17 А/дм² и температуре 60 – 70 °С. Образование темных шероховатых осадков можно объяснить тем, что при завышенной плотности тока диффузия аниона ReO_4^- будет затруднена в большей степени, чем диффузия ионов H^+ , что приводит к снижению выхода по току рения.

Путем анализа влияния указанных факторов на выделение рения и их оптимизации можно создать условия для протекания процесса по механизму, обеспечивающему получение плотных, светло-серых, хорошо сцепленных покрытий с максимальным выходом по току.

Такими умовами являються: концентрація $KReO_4$ 0,035–0,052 моль/дм³, рН в межах від 0,8 до 1, введення добавки сульфата амонію в кількості 0,75 моль/дм³, густина струму 13 – 17 А/дм², температура 60 – 70 °С, інтенсивне перемішування розчину.

Вихід по струму при даних умовах склав 20 – 25 %.

Список літератури: 1. Рідкі та розсіяні елементи. Хімія та технологія: в 3-х кн. / під ред. С. С. Коровина. – М.: МІСІС. – 2003. – Книга 2. – 440 с. 2. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении: – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Машиностроение, 1991. – 380 с. 3. Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. VI Междунар. конф. – Харьков, 2009. – С. 86 – 87. 4. Meyer A. Etude de l'electrodeposition du rhenium / A. Meyer // Oberflache-Surface. – 1970. – Vol. 11. – № 4. – P. 117.

Поступила в редколлегию 05.06.09

УДК 666.3.046.4

Г.В. ЛІСАЧУК, докт. техн. наук, **Р.В. КРИВОБОК**, канд. техн. наук,
Ю.Д. ТРУСОВА, **Л.О. БІЛОСТОЦЬКА**, канд. техн. наук,
Л.В. ПАВЛОВА, **Н.А. КРИВОБОК**, НТУ «ХПІ»

ЗАСТОСУВАННЯ ВІДХОДІВ ВОЛЬНОГОРСЬКОГО ГМК У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

В статті наведено результати досліджень відходу гірничо-збагачувального підприємства, який може бути застосований в якості кварц-польовошпатової сировини при виробництві плиток для підлоги. Новий вид сировини дозволяє одержати якісну продукцію при зменшеній собівартості.

The results of researches of departure of ore mining and processing enterprise, which can be applied in quality quartz-feldspare raw materials at the production of tiles for a floor, are resulted in the article. The new type of raw material allows to get high-quality products at the diminished prime price

Вступ. В сучасній Україні з 2 – 2,5 млрд. т/рік природних ресурсів, що використовуються, близько 90 % перетворюються на відходи. Загальний об'єм накопичених відходів складає близько 28 млрд. т [1]. Основними джерелами утворення промислових відходів є більш 3,5 тис. підприємств гірничо-здобувної, металургійної, енергетичної, хімічної галузей промисловості.

Виходячи з того, що на обмежених територіях в Україні сконцентровано більшість населення та об'єктів господарчої діяльності, проблема відходів