

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ УНОСА ТЭС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

С. Л. Фукс, С. В. Хитрин, Ю. С. Михалицына

*ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»,
г. Киров, Россия*

Рецензент д-р биолог. наук, профессор Л. В. Кондакова

Ключевые слова: зола уноса; износостойкость; композиционное электрохимическое покрытие; коррозионная стойкость; магнитная фракция; никель; упорядоченные частицы углерода.

Аннотация: Разработано новое направление использования отходов золы уноса, массово образующихся при сжигании каменного угля марки СС Кузнецкого угольного бассейна в котлах ТЭС, для получения композиционных электрохимических покрытий на основе никеля.

Изучение катодных процессов потенциостатическим методом показало, что при внесении в электролиты золы уноса механизм разряда не претерпевает изменений, но снижается перенапряжение процесса за счет дополнительного механического переноса ионов никеля в зону реакции, сорбированных на дисперсных частицах.

Введение

Зола уноса, представляющая серьезную геоэкологическую проблему и переводимая в отходы от переработки твердых ископаемых топлив в тепловую и электрическую энергии в котлах ТЭС, является многотоннажным вторичным ресурсом, который применяется в настоящее время в основном в строительстве [1, 2]. Небольшая доля зольных отходов применяется для создания композитных материалов на основе полимеров и металлов, обладающих улучшенными свойствами, а также для создания различных сорбентов [3 – 6]. Общее использование золы не превышает 25 %.

Фукс Софья Лейвиковна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной и прикладной экологии; Хитрин Сергей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры промышленной и прикладной экологии, e-mail: ikhitrina@mail.ru; Михалицына Юлия Сайтжановна – аспирант кафедры промышленной и прикладной экологии, ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров, Россия.

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) «никель – зола уноса», включающие частицы золы уноса, обладают повышенными по сравнению с никелевым покрытием микротвердостью – более чем в 2 раза, коррозионной стойкостью – примерно в 30 раз и пассивирующей способностью – в 3 раза [4]. При включении в КЭП «никель – зола уноса» частиц золы уноса с размерами до 10 мкм повышается износостойкость покрытий по сравнению с чистым никелем, особенно при высоких нагрузках [5].

Низкое значение коэффициента трения могут обеспечить углеродные нанотрубки и фуллерены при включении их в никелевую матрицу [7, 8]. При этом в золе уноса обнаруживаются комплексы фуллеренов с оксидами металлов, являющиеся ферромагнетиками и обладающие химической, термической и износостойкостью [9 – 11]. Наличие углерода на поверхности алюмосиликатных сфер золы уноса в виде нанопокрyтия с сажеподобной и фуллереноподобной структурами показано в работе [10]. Отмечено, что данные структуры содержат наноразмерные металлические включения.

Цель проведенных исследований – разработать новое направление применения магнитной части золы уноса, образующейся при сжигании каменного угля марки СС (самоспекающийся) Кузнецкого угольного бассейна в котлах ТЭС, для получения КЭП на основе никеля.

Цель работы – анализ морфологии и состава исходных и получаемых материалов, а также физико-химических свойств полученных КЭП «никель – зола уноса»; изучение влияния частиц золы уноса на катодные процессы при осаждении данного покрытия.

Объекты и методы исследования

Для получения КЭП на основе никеля использовалась зола уноса, получаемая от сжигания каменного угля марки СС Кузнецкого угольного бассейна в котлах ТЭЦ-5 г. Кирова (Кировская область) и относящаяся к кислым золам.

Зола подвергалась разделению на фракции по размерам гранул с помощью четырехпозиционного виброрассева ВР-1. Затем с помощью постоянного магнита отделялась фракция золы.

Структура и элементный состав материалов определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6510 LV, оснащенного системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) Oxford.

Покрытия получали электрохимическим способом на установке, состоящей из пластиковой ванны, в которую наливали электролит и помещали катод (покрываемая металлическая пластина) и никелевые аноды, подключаемые к источнику постоянного тока Matrix MPS-3003LK-1. Материал покрываемых пластин – сталь 30ХГСА.

Электролиз проводили в течение 20 минут при плотности тока 2,5 А/дм² и температуре 40...50 °С в растворах следующих составов, г/л, в которые вносилось 20 г/л отобранной фракции золы уноса:

1) NiSO₄ · 7 H₂O – 280, NiCl₂ · 6 H₂O – 45, H₃BO₃ – 30, сахарин – 1, рН 4,0...4,5 (сульфатный – № 1);

2) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} - 300$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 20$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 20$, pH 3,5...4,0 (хлоридный – № 2).

Выход по току определяли путем взвешивания пластин до и после покрытия на аналитических электронных весах марки ViBRA серии НТ.

Испытание покрытий на коррозионную стойкость проводили путем выдерживания образцов при температуре 18...25 °С в среде 3%-го NaCl в течение 1...300 ч и определения изменения массы.

Значения микротвердости устанавливались по методу Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3М.

Исследование влияния частиц золя уноса на катодные процессы проводилось с помощью потенциостата «Р-30» в трехэлектродной электрохимической ячейке. Потенциалы регистрировали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ($E = -0,2 \text{ В}$). В качестве вспомогательного использовался платиновый электрод.

Рабочий электрод представлял собой плоскую медную пластину площадью 1 см^2 , изолированную с одной стороны. Перед измерениями поверхность рабочего электрода проходила подготовительные операции: шлифование, обезжиривание, активирование. Рабочий электрод жестко закреплялся в держателе и размещался неизолированной стороной на расстоянии примерно 1 мм от кончика капилляра Луггина.

Условия снятия поляризационных кривых: $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость развертки потенциала – 10...30 мВ/с, число параллельных измерений – 3. Графики строили по средним значениям. Полученные значения потенциалов приведены относительно водородного электрода.

Результаты и их обсуждение

Из данных микроскопии (рис. 1) видно, что магнитные частицы золя с размерами менее 90 мкм в основном представляют собой заполненные и полые сферы (ценосферы) с достаточно тонкими стенками (до 10 мкм) [12]. Частицы пористые, с точечными наростами на поверхности.

Химический состав отобранной для нанесения КЭП магнитной фракции золя уноса с размерами частиц менее 90 мкм представлен в табл. 1.

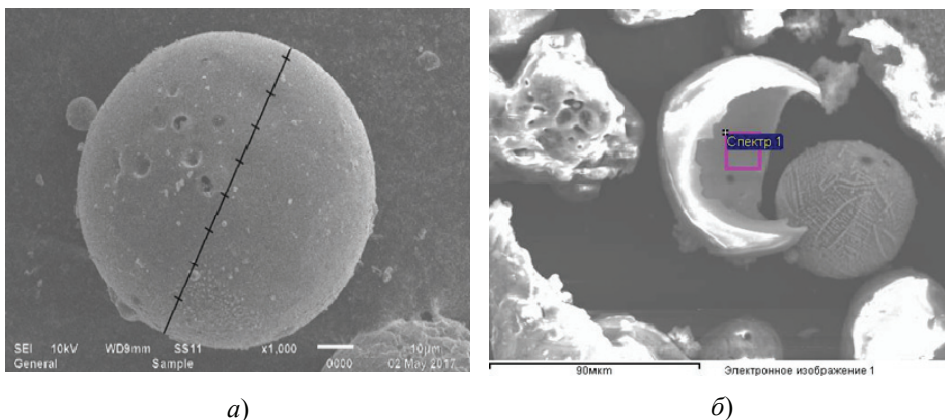


Рис. 1. Структура частиц магнитной фракции золя:

$a - \times 1000$; $b - \times 350$

Таблица 1

Элементный состав поверхности магнитных сфер золы уноса

Поверхность сфер	Содержание элемента, масс.%										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Внешняя	5,57	38,25	0,26	2,95	3,37	7,55	0,18	8,24	0,14	1,12	32,37
Внутренняя	9,60	38,13	0,70	0,47	6,41	11,41	1,25	3,35	0,49	1,40	26,80

Выделенная фракция золы содержит до 30 и более масс.% железа, которое в виде оксидов представляет магнетитовую и гематитовую фазы [12]. Также фракция включает алюмосиликаты, щелочные и щелочноземельные металлы, примеси титана и марганца. Заметное количество углерода как на внешней, так и внутренней поверхностях сфер золы уноса (более 5 и более 9 масс.% соответственно) может свидетельствовать о присутствии в них самоорганизующихся углеродсодержащих структур [9, 10] с участием железа и других компонентов.

Большее количество углерода на внутренней поверхности сфер золы может быть связано с воздействием содержащихся в золе переходных металлов (Fe, Ti, Mn), которые применяются в качестве катализаторов роста одностенных углеродных нанотрубок. Наибольший эффект дает применение Fe-катализаторов и биметаллических систем [11]. В работе [10] также отмечено наличие на поверхности сфер золы уноса ассоциаций алюмосиликатов с фуллереноподобным наноуглеродом, включающим переходные металлы, в основном Fe, а также следы Ti и др.

Морфология полученных КЭП «никель – зола уноса» представлена на рис. 2. Наблюдается рост кристаллитов никеля и зарастивание частиц золы уноса в КЭП. На поверхности наблюдаются точки роста. В сульфатном и хлоридном электролитах зарастивание частиц золы уноса слоем никеля происходит с образованием кристаллитов, растущих пирамидально (см. рис. 2). Наиболее полное зарастивание осаждаемых частиц золы никелем происходит при использовании хлоридного электролита. Проведен спектральный анализ составов поверхностей полученных КЭП «никель – зола уноса» (табл. 2).

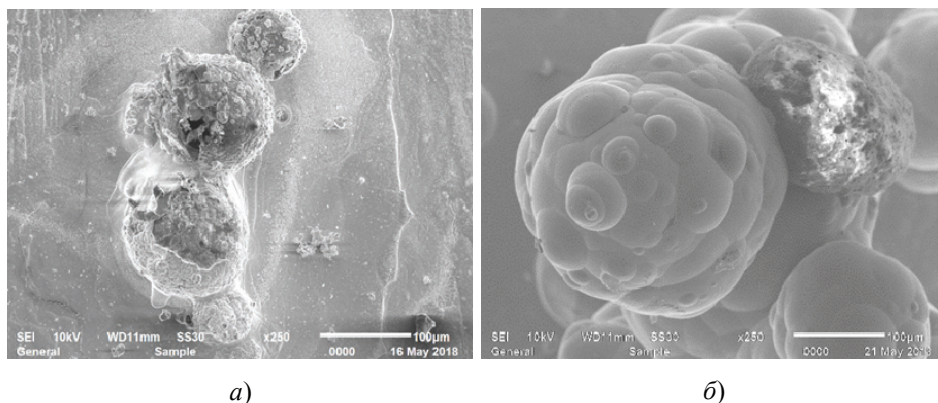


Рис. 2. Морфология КЭП «никель – зола уноса», полученных из сульфатного (а) и хлоридного (б) электролитов (×250)

Таблица 2

Состав поверхности покрытий (ЭРМ-спектр)

Электролит	Содержание элемента, масс.%												
	C	O	S	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ti	Mn	Fe	Zn	Ni
№ 1	15,94	3,75	–	1,95	0,12	–	–	0,50	–	–	–	–	77,74
№ 1 + зола уноса	20,65	21,67	0,11	0,55	0,54	4,07	6,49	0,03	0,21	–	0,64	–	45,06
№ 2	5,20	2,49	–	0,10	0,06	–	0,06	–	–	0,02	0,11	0,03	91,94
№ 2 + зола уноса	6,71	6,10	–	0,13	0,11	0,31	0,92	–	–	0,06	19,69	0,01	65,96

При добавлении дисперсной фазы в состав электролитов на поверхности образцов происходит уменьшение содержания никеля, растет содержание железа, алюминия, кремния, магния, кальция, кислорода и углерода, что подтверждает включение частиц золы в покрытие.

Значения коррозионной стойкости Э, превышающей 99 %, и микротвердости *HV* полученных покрытий представлены в табл. 3.

Пониженная твердость КЭП, полученных при одинаковых с никелевыми покрытиями условиях, объясняется образованием рыхлой надстройки над включениями мягкого γ -железа из магнитной фракции золы. Кроме того, при включении в такие покрытия частиц золы уноса визуально наблюдалась питтинговая коррозия.

Повышение времени электролиза привело к устранению питтинговой коррозии и незначительному повышению коррозионной стойкости при значительном увеличении твердости покрытия вследствие полного зарастивания осаждаемой дисперсной фазы и каркасности пирамидального никеля.

Присутствие золы уноса в КЭП обеспечивает их лучшую стойкость к износу по сравнению с никелевыми покрытиями [5, 7], в том числе за счет наличия в составе частиц золы уноса в основном упорядоченных углеродсодержащих структур. На примере полученных покрытий наблюдается кратное увеличение износостойкости при испытаниях на истирание.

Таблица 3

Коррозионная устойчивость* и микротвердость покрытий

Электролит	Э, %	<i>HV</i> , кгс/мм ²
№ 1	99,73 ± 0,02	230 ± 10
№ 1 + зола уноса	99,31 ± 0,03	150 ± 17
№ 2	99,81 ± 0,02	335 ± 12
№ 2 + зола уноса	99,68 ± 0,04	296 ± 27
№ 1 + зола уноса (время электролиза – 110 мин.)	99,82 ± 0,03	410 ± 15

*Значения получены выдерживанием образца при 25 °С в течение 300 ч

При изучении процесса нанесения КЭП «никель – зола уноса» получены зависимости выхода по току никеля $B_{T, Ni}$ от катодной плотности тока i_k (рис. 3). Выход по току никеля для исследованных электролитов возрастает при увеличении плотности тока в диапазоне $0,5 \dots 2,5 \text{ А/дм}^2$, при плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$ выходит на максимум, а затем начинает снижаться, что может объясняться пассивированием никелевых анодов и уменьшением концентрации ионов никеля в электролите. Также сняты катодные поляризационные кривые (КПК) со скоростями развертки потенциала 10 и 30 мВ/с соответственно в сульфатном и хлоридном электролитах, содержащих золу уноса.

По данным, с учетом $B_{T, Ni}$, построены парциальные КПК выделения никеля. Оказалось, что с увеличением плотности тока на КПК выделения никеля из сульфатного и хлоридного электролитов отсутствуют предельные токи – ток монотонно возрастает с увеличением потенциала. Стационарные потенциалы выделения никеля на катоде из сульфатного и хлоридного электролитов составляют примерно « $-0,50 \text{ В}$ » и « $-0,35 \text{ В}$ » соответственно.

Внесение золы уноса в электролиты никелирования практически не оказывает влияния на величину стационарного потенциала выделения никеля, который составляет « $-0,49 \text{ В}$ » и « $-0,34 \text{ В}$ » соответственно для сульфатного и хлоридного электролитов с добавлением золы уноса.

Полученные константы уравнения Тафеля a и b приведены в табл. 4. Экспериментальные величины a и b выделения никеля из хлоридного и сульфатного электролитов свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией является стадия разряда Ni^{2+} до Ni^+ .

Добавление золы уноса в электролиты никелирования практически не влияет на величину b , механизм разряда остается прежним.

Величина a , равная перенапряжению выделения никеля на катоде при плотности тока 1 А/см^2 , для электролитов никелирования № 1 и № 2 значительно отличается: при одинаковой скорости развертки потенциала $v_{p,л}$ для сульфатного электролита a равняется « $-0,69 \text{ В}$ », хлоридного – « $-0,53 \text{ В}$ », что объясняется различием в составах.

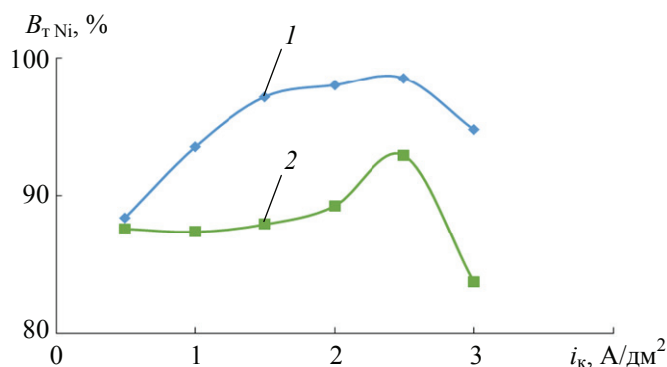


Рис. 3. Зависимости $B_{T, Ni}$ от катодной плотности тока i_k для сульфатного (1) и хлоридного (2) электролитов

Константы уравнения Тафеля для выделения ионов никеля

Электролит	$v_{p,л}$, мВ/с	Константа уравнения Тафеля	
		$-a$, В	b
№ 1	10	0,69	0,11
	30	0,66	
№ 1 + зола уноса	10	0,63	0,12
	30	0,62	
№ 2	10	0,53	0,10
	30	0,53	
№ 2 + зола уноса	10	0,56	0,12
	30	0,56	0,11

При увеличении $v_{p,л}$ величина a снижается для сульфатного электролита. Следовательно, возрастает скорость подвода ионов никеля к катоду. При использовании хлоридного электролита, а также в присутствии в электролитах золы уноса, отношение константы a при 30 мВ/с к константе a при 10 мВ/с равно 1, что свидетельствует о дополнительном подводе ионов никеля в зону реакции. Воздействие дисперсных частиц обусловлено заполненностью их поверхности сорбированными ионами никеля.

При одинаковой $v_{p,л}$ величина a для сульфатного электролита снижается при добавлении золы уноса, что также свидетельствует о дополнительном подводе ионов никеля в зону реакции.

Для хлоридного электролита при одинаковой $v_{p,л}$ величина a при добавлении золы уноса увеличивается, следовательно, происходит активное внедрение дисперсных частиц золы уноса и их зарастивание.

Заключение

Фракция золы уноса, получаемой при сжигании каменного угля Кузбасского угольного бассейна, пригодная для нанесения коррозионно- и износостойких композиционных электрохимических покрытий на основе никеля на сталь, должна иметь размеры частиц менее 90 мкм и содержать достаточное количество железа (30 масс.%), углерода (9 масс.%), кремния (11 масс.%), алюминия (6 масс.%), кальция (8 масс.%), магния (3 масс.%). Для выделения требуемой фракции золу уноса необходимо подвергать тщательной магнитной обработке по завершению фракционирования по размерам частиц.

Для получения композиционных электрохимических покрытий «никель – зола уноса», обладающих высокой износостойкостью, и предупреждения их питтинговой коррозии требуется полное зарастивание дисперсной фазы никелем.

Внесение золы уноса в хлоридный и сульфатный электролиты никелирования практически не оказывает влияния на величину стационарного потенциала выделения никеля и не меняет механизм разряда, но снижает

перенапряжение процесса, то есть облегчает выделение никеля на катоде за счет дополнительного механического переноса ионов в зону двойного электрического слоя.

Список литературы

1. Казакова, Е. В. Получение новых сорбентов из отходов различных производств / Е. В. Казакова, С. Л. Фукс // *Успехи современной науки*. – 2016. – Т. 5, № 9. – С. 79 – 81.
2. Энтин, З. Б. Золы ТЭС – сырье для цемента и бетона / З. Б. Энтин, Л. С. Неведова, Н. В. Стржалковская // *Цемент и его применение*. – 2012. – № 2. – С. 40 – 46.
3. Khoshnoud, P. Kinetics of Thermal Decomposition of PVC/Fly Ash Composites / P. Khoshnoud, N. Abu-Zahra // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2017. – Vol. 23, No. 2. – P. 170 – 180.
4. Nickel Composite Plating with Fly Ash as Inert Particle / N. Viet Hue, Tuyet Ngo Thi Anh, Hong Hanh Pham [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – Vol. 23, No. 8. – P. 2348 – 2353.
5. Ramesh, C. S. Wear Resistance of Nickel-Fly Ash Composite Coatings / C. S. Ramesh, S. K. Seshadri, K. J. L. Iyer // *Wear*. – 1991. – Vol. 145, No. 1. – P. 189 – 195.
6. Methylene Blue Adsorption Properties of Mechanochemistry Modified Coal Fly Ash / Hui Li, Dai Mingwei, Dai Shunli [et al.] // *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*. – 2018. – Vol. 24, No. 8. – P. 2133 – 2141.
7. Jothi, S. Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings – A Critical Review / S. Jothi, J. Lian, W. Sha // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 571. – P. 183 – 204.
8. Целуйкин, В. Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства / В. Н. Целуйкин // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 287 – 301.
9. Environmental Evaluation and Nano-Mineralogical Study of Fresh and Unsaturated Weathered Coal Fly Ashes / S. A. Akinyemi, W. M. Gitari, L. F. Petrik [et al.] // *The Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 663. – P. 177 – 188. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.308
10. Fullerenes and Metallofullerenes in Coal-Fired Stocked Fly Ash / L. F. O. Silva, K. DaBoit, C. Serra [et al.] // *Coal Combustion and Gasification Products*. – 2010. – Vol. 2. – P. 66 – 79.
11. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии : учеб. пособие / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк [и др.]. – Харьков : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.
12. Получение ценосфер из энергетических зол стабилизированного состава и их свойства / Т. А. Верещагина, Н. Н. Аншиц, И. Д. Зыкова [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – Т. 9, № 3. – С. 379 – 391.

References

1. Kazakova Ye.V., Fuks S.L. [Obtaining new sorbents from waste from various industries], *Uspekhi sovremennoy nauki* [Successes in modern science], 2016, vol. 5, no. 9, pp. 79-81. (In Russ.)
2. Entin Z.B., Nefedova L.S., Strzhalkovskaya N.V. [Ash TPP - raw materials for cement and concrete], *Tsement i yego primeneniye* [Cement and its application], 2012, no. 2, pp. 40-46. (In Russ., abstract in Eng.)
3. Khoshnoud P., Abu-Zahra N. Kinetics of Thermal Decomposition of PVC/Fly Ash Composites, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2017, vol. 23, no. 2, pp. 170-180.

4. Viet Hue N., Tuyet Ngo Thi Anh, Hong Hanh Pham, Ngoc Phong Nguyen Nickel Composite Plating with Fly Ash as Inert Particle, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, no. 8, pp. 2348-2353.
5. Ramesh C.S., Seshadri S.K., Iyer K.J.L. Wear Resistance of Nickel-Fly Ash Composite Coatings, *Wear*, 1991, vol. 145, no. 1, pp. 189-195.
6. Li Hui, Dai Mingwei, Dai Shunli, Dong Xinju, Li Feng. Methylene Blue Adsorption Properties of Mechanochemistry Modified Coal Fly Ash, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2018, vol. 24, no. 8, pp. 2133-2141.
7. Jothi S., Lian J., Sha W. Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings – A Critical Review, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 571, pp. 183-204.
8. Tseluykin V.N. [Composite electrochemical coatings: preparation, structure, properties], *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Physicochemistry of the surface and protection of materials], 2009, vol. 45, no. 3, pp. 287-301. (In Russ.)
9. Akinyemi S.A., Gitari W.M., Petrik L.F., Nyakuma B.B., Hower J.C., Ward C.R., Oliveira M.L.S., Silva L.F.O. Environmental Evaluation and Nano-Mineralogical Study of Fresh and Unsaturated Weathered Coal Fly Ashes, *The Science of the Total Environment*, 2019, vol. 663, pp. 177-188, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.308
10. Silva L.F.O., DaBoit K., Serra C., Mardon S.M., Hower J.C. Fullerenes and Metallofullerenes in Coal-Fired Stocked Fly Ash, *Coal Combustion and Gasification Products*, 2010, vol. 2, pp. 66-79.
11. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Malikov L.V., Turbin P.V. *Nanomaterialy, nanopokrytiya, nanotekhnologii: uchebnoye posobiye* [Nanomaterials, nanocoatings, nanotechnologies: a training manual], Kharkov: Khar'kovskiy natsional'nyy universitet im. V. N. Karazina, 2009, 209 p. (In Russ.)
12. Vereshchagina T.A., Anshits N.N., Zykova I.D., Salanov A.N., Tretyakov A.A., Anshits A.G. [Obtaining cenospheres from stabilized energy evils and their properties], *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry in the interests of sustainable development], 2001, vol. 9, no. 3, pp. 379-391. (In Russ., abstract in Eng.)

The Use of Fly Ash at Combined Heat and Power Stations to Produce Nickel-Based Composite Electrochemical Coatings

S. L. Fuks, S. V. Khitrin, Yu. S. Mikhailitsyna

Vyatka State University, Kirov, Russia

Keywords: fly ash; wear resistance; composite electrochemical coating; corrosion resistance; magnetic fraction; nickel; ordered carbon particles.

Abstract: A new direction has been developed for the use of fly ash from wastes massively generated during the combustion of coal of the SS grade of the Kuznetsk coal basin in combined heat and power station boilers for the production of nickel-based composite electrochemical coatings.

A study of the cathode processes by the potentiostatic method showed that when the fly ash is introduced into the electrolytes, the discharge mechanism does not change, but the process overvoltage decreases due to the additional mechanical transfer of nickel ions to the reaction zone sorbed on dispersed particles.

© С. Л. Фукс, С. В. Хитрин, Ю. С. Михалицына, 2020