

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.138:669.691

И. М. Жарский, кандидат химических наук, профессор, ректор (БГТУ);

С. Е. Орехова, кандидат химических наук, доцент,
декан факультета химической технологии и техники (БГТУ);

И. И. Курило, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **Е. В. Крышилович**, аспирант (БГТУ)

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Спрос на ванадий и его соединения в промышленности возрос, что повысило интерес к способам переработки вторичного сырья, таким как переработка отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства и твердых продуктов сгорания мазутов на тепловых электростанциях. С целью интенсификации процессов выщелачивания и увеличения степени извлечения соединений ванадия из отходов производства изучены процессы восстановительного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК в кислых растворах, содержащих восстановители. Определены оптимальные концентрации восстановителей в растворах выщелачивания. Установлено, что катодная поляризация ОВК позволяет существенно интенсифицировать процесс выщелачивания.

Demand for vanadium and its compounds increases. This leads to an increase in interest in the processing of spent vanadic catalysts (SVC) of sulfuric acid production and solid combustion products of fuel oil in thermal power plants. In order to intensify the leaching stage and increase the degree of vanadium compounds extraction the processes of the reduction leaching of vanadium components from the SVC in acid solutions containing reducing agents have been studied. Optimal concentrations of reductions in the leaching solutions have been determined. It was found that cathodic polarization of the SVC can significantly intensify the leaching process.

Введение. Ванадий и его соединения находят широкое применение в различных областях промышленности: металлургической, химической, текстильной, лакокрасочной, резинотехнической, керамической, стекольной, радиоэлектронной, в сельском хозяйстве и медицине, в фото- и кинопромышленности. Увеличение спроса на ванадиевую продукцию повысило интерес к нетрадиционным источникам его получения, в частности к переработке отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства и твердых продуктов сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях. С точки зрения экономики это обусловлено тем, что содержание ванадия в промышленных отходах составляет в пересчете на V_2O_5 2–15%, что в 10–100 раз превышает его содержание в сырье природного происхождения (0,1–0,2% V_2O_5) [1]. Кроме того, складирование ванадийсодержащих промышленных отходов, представляющих опасность для окружающей

среды, сопряжено с изъятием земель под шламо- и хвостохранилища, загрязнением поверхностных стоков и подземных вод, а также приземной атмосферы и почв токсичными компонентами, распространяющимися на значительные расстояния и представляющими серьезную экологическую опасность.

В настоящее время в Республике Беларусь при производстве серной кислоты используются ванадиевые катализаторы типа сульфованадата на силикагеле. Содержание ванадия в ОВК в пересчете на V_2O_5 составляет в среднем 7–10%. Производства по переработке ванадийсодержащих отходов в нашей стране отсутствуют. Поэтому разработка научных основ химических и электрохимических методов переработки ванадийсодержащих отходов, изучение влияния способов переработки на физико-химические свойства ванадийсодержащих продуктов актуальны.

Анализ литературных данных показал, что для выделения V_2O_5 из ОВК используются

главным образом гидрометаллургические методы, включающие стадию измельчения ОБК, стадию выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОБК в электролитах различного состава, выделение V_2O_5 из растворов выщелачивания [2]. Основной целью представленной работы была разработка методов выщелачивания основных компонентов дезактивированных ванадиевых катализаторов типа сульфованадата на силикагеле.

Основная часть. Рентгенофазовый анализ показывает, что фазовый состав ОБК представлен α -кварцем, а также сульфатами, полисульфатами и ванадатами K, Na, Al, Ca, Fe, Cu, Zn. Так как основные компоненты дезактивированных катализаторов существенно отличаются по своей растворимости в водных растворах, наиболее перспективным для выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОБК является использование водных растворов. Наличие в составе катализатора дисульфатов приводит к образованию в водном растворе серной кислоты, присутствие которой способствует переходу в раствор как сульфата ванадила, так и V_2O_5 . Одновременно в составе катализатора могут содержаться соединения ванадия в различных степенях окисления.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс водного выщелачивания целесообразно проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж) от 1 : 5 до 1 : 6. При этом в раствор переходит до 85% ванадийсодержащих соединений. Повышение температуры до 50°C приводит к образованию новых гидратированных в различной степени форм ванадия (V) и увеличению скорости его извлечения [2].

Для извлечения ванадия из растворов в виде товарного продукта – пентаоксида ванадия или солей ванадия – необходимо обеспечить окисление соединений ванадия до форм, содержащих V^{5+} . Далее выделение пентаоксида ванадия из растворов осуществляется достаточно полно при термогидролизе его насыщенных растворов. Окисление различных валентных форм ванадия до ванадия (V) осуществляется достаточно просто. Основной проблемой при выделении пентаоксида ванадия из ОБК является его полное выделение из композиции катализатора, что затруднено из-за ограниченной растворимости V_2O_5 .

Перевод ванадия в другие, более растворимые соединения со степенью окисления ванадия <5 приводит к интенсификации процесса выщелачивания, в связи с чем проводилось изучение процессов восстановительного выщелачивания соединений ванадия из ОБК в

растворах, содержащих восстановители. Восстановители, используемые в процессе выщелачивания ОБК, должны отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать высокую степень и скорость извлечения ванадийсодержащих компонентов;
- обеспечивать реализацию процесса выщелачивания при невысоких температурах;
- не содержать дополнительных трудноутилизуемых компонентов;
- обеспечивать возможность регенерации соединений ванадия;
- обеспечивать возможность регенерации и многократного использования растворов выщелачивания.

При этом в процессах выщелачивания не должны образовываться экологически опасные побочные продукты, затрудняющие регенерацию раствора выщелачивания и утилизацию твердого осадка.

В соответствии с изложенными выше требованиями были изучены процессы восстановительного выщелачивания соединений ванадия из ОБК в растворах, содержащих восстановители ($Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 , $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, щавелевая кислота $H_2C_2O_4$), а также процессы катодного выщелачивания ОБК.

Исследование процессов восстановительного выщелачивания ОБК проводили при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 20. В этих условиях обеспечивается переход в раствор всех хорошо растворимых компонентов, входящих в состав ОБК. Изменение общей растворимости ОБК с увеличением концентрации восстановителя обусловлено протеканием процессов окисления-восстановления и комплексообразования и переходом в раствор менее растворимых форм, в том числе и соединений ванадия.

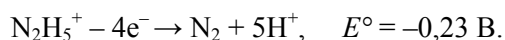
Поскольку химия ванадия характеризуется многообразием валентных форм, изучение их состава в растворах представляет собой сложную самостоятельную задачу. Поэтому преимущественное содержание той или иной валентной формы качественно устанавливается путем сравнения окраски раствора с известными аналогами.

В растворах, содержащих гидразин и щавелевую кислоту, с ростом концентрации восстановителя от 0,05 до 1,0 моль/л наблюдается увеличение общей растворимости ОБК на 3–4%, что можно объяснить высокой восстановительной способностью $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и $H_2C_2O_4$, а также комплексообразованием в растворах.

Полученные закономерности согласуются с данными об изменении растворимости V_2O_5

в этих средах. В присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ насыщенный раствор V_2O_5 окрашивается в ярко-голубой цвет, и наблюдается выделение газообразных продуктов, что свидетельствует об окислении щавелевой кислоты ($E^\circ(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{CO}_2, \text{H}^+) = -0,49 \text{ В}$) и образовании соединений V (IV). Образование устойчивых оксалатокомплексов $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3] приводит к существенному увеличению растворимости V_2O_5 от 3,3 до 22,8 г/л при увеличении содержания щавелевой кислоты от 0,05 до 1,0 моль/л. Однако, как показали исследования, образование устойчивых в кислых средах комплексных соединений затрудняет процесс извлечения ванадия из растворов выщелачивания, и поэтому использование щавелевой кислоты в качестве восстановителя в процессе переработки отработанных ванадиевых катализаторов нецелесообразно, так как при этом для выделения соединений ванадия необходимы дополнительные стадии и реагенты.

При введении в растворы выщелачивания соединений ванадия из ОБК солей гидразония наблюдается процесс активного окисления ионов N_2H_5^+ , сопровождающийся выделением газообразных продуктов в соответствии с реакцией

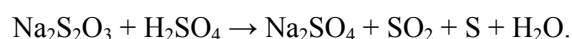


Высокие восстановительные свойства гидразина приводят к образованию в растворах соединений V (II), о чем свидетельствуют данные химического анализа, изменение окраски фонового электролита до фиолетовой, а также образование плохо растворимого черного осадка VO. Однако соединения V (II) неустойчивы и на воздухе быстро окисляются до V (III) и V (IV), что приводит к изменению окраски растворов и осадков до зеленого и синего цветов. Увеличение концентрации сульфата гидразония в растворе от 0,05 до 0,5 моль/л приводит к росту растворимости V_2O_5 в 4,5 раза и достигает 18,7 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации восстановителя растворимость оксида ванадия (V) не изменяется, что можно объяснить насыщением раствора, а также образованием различных валентных форм ванадия. Так, установлено, что в 0,05 и 0,01 М растворах $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ преимущественно образуются соединения V (III), окрашенные в ярко-зеленый цвет, а в 0,05 и 1,0 М растворах $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ – окрашенные в синий цвет соединения V (IV).

Использование сульфата гидразония в качестве восстановителя в растворах выщелачивания позволяет достичь наиболее высокой степени выделения соединений ванадия из ОБК по

сравнению с другими восстановителями. Однако из-за высокой токсичности гидразина и его соединений не рекомендуется их использование в промышленных масштабах.

В присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и Na_2SO_3 растворы выщелачивания приобретают ярко-голубое окрасивание, что характерно для соединений ванадия (IV). Результаты исследований показали, что введение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворы выщелачивания приводит к уменьшению общей растворимости ОБК, что можно объяснить протеканием процесса образования серы в соответствии с реакцией



Неустойчивость тиосульфата натрия в кислых средах приводит к перерасходу реагентов и загрязнению твердого остатка побочным продуктом, что обуславливает нецелесообразность использования этого восстановителя в процессах выщелачивания.

Сульфит натрия является самым предпочтительным восстановителем в процессе переработки ОБК, поскольку стоимость его невелика, введение его в растворы выщелачивания не изменяет состава растворов, и среди исследованных восстановителей он является наиболее экологически безопасным. При введении в фоновый электролит ионов SO_3^{2-} в количестве 0,05–1,0 моль/л окраска раствора изменяется до темно-зеленого цвета, что объясняется образованием V (III). Кроме того, в этих средах также возможно образование полианионов смешанной валентности, имеющих светло-зеленую окраску. При увеличении концентрации восстановителя от 0,05 до 0,5 моль/л растворимость V_2O_5 увеличивается от 2,3 до 6,3 г/л.

Оптимальным для проведения процесса восстановительного выщелачивания является содержание SO_3^{2-} в растворе в количестве 0,01 моль/л. Увеличение содержания восстановителя в растворе не приводит к росту растворимости, что объясняется процессом комплексообразования.

Было установлено, что в процессе первичного выщелачивания существенное влияние на степень выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания ОБК оказывает значение pH. Поэтому было проведено исследование влияния pH растворов восстановительного выщелачивания на растворимость ОБК и степень выделения V_2O_5 из растворов выщелачивания.

Как показали проведенные исследования, pH растворов вторичного выщелачивания не оказывает значительного влияния на степень выделения V_2O_5 , которая колеблется в пределах 21–44%. Строгой зависимости растворимости

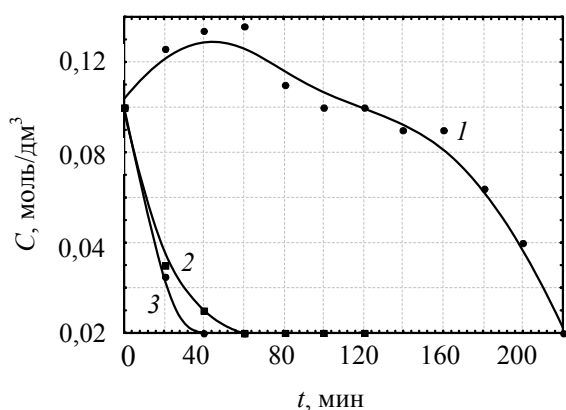
ОВК от pH растворов вторичного выщелачивания не установлено. Можно только отметить, что в сильноокислых средах ($\text{pH} < 0,5$) растворимость ОВК достигает минимальных значений.

С целью интенсификации процесса выделения соединений ванадия из ОВК были изучены процессы водного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов при катодной поляризации ОВК.

Исследование процесса электрохимического выщелачивания ОВК проводилось в электролизере с донным катодом. В электролизер загружали предварительно измельченный или гранулированный катализатор из расчета 20 г на 100 см³ воды. Электролиз проводили при катодных плотностях тока 1 и 5 А/дм². В процессе электролиза проводили титриметрическое определение содержания ванадия (V) в растворе.

Проведенные исследования показали, что катодная поляризация ОВК в процессе первичного выщелачивания приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора – более 60% от массы исходной навески.

На начальном этапе катодного выделения при плотности тока 1 А/дм² наблюдается возрастание содержания соединений ванадия (V) в католите от 0,10 до 0,136 моль/дм³ (рисунок) в 4,5 раза быстрее, чем в отсутствие тока. Это можно объяснить существенной интенсификацией гидродинамического режима в процессе катодного выделения водорода, а также диффузией ванадат-анионов из прикатодной области.



Изменение содержания соединений ванадия (V) в растворе в процессе катодного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК:
1, 2 – предварительно измельченного;
3 – гранулированного
(плотность тока, А/дм²: 1 – 1; 2, 3 – 5)

При дальнейшей катодной поляризации наблюдается уменьшение содержания соединений ванадия (V) в объеме электролита, что объясняется протеканием процессов его катодного восстановления до соединений ванадия (III, IV). Следует отметить, что при плотности тока 1 А/дм² скорости восстановления соединений ванадия (V) и окисления его восстановленных форм соизмеримы, и процесс катодного выделения протекает достаточно долго (3,5–4,0 ч).

При увеличении катодной плотности тока до 5 А/дм² наблюдается существенная интенсификация процесса восстановления ванадия (V) до ванадия (III, IV). Катодная поляризация при этой плотности тока в течение одного часа приводит к полному восстановлению соединений ванадия (V). При этом установлено, что при использовании более высоких плотностей тока происходит существенное увеличение скорости процесса выделения водорода и образование в прикатодной области продуктов гидролиза ванадия (III, IV) и ионов металлов, входящих в состав ОВК.

Для изучения возможности исключения стадии измельчения ОВК был изучен процесс катодного выделения ванадийсодержащих компонентов непосредственно из гранулированного ОВК (рисунок). Проведенные исследования показали, что катодная поляризация при плотности тока 5 А/дм² в течение одного часа приводит к полному восстановлению V₂O₅ в католите. Масса твердого осадка при этом уменьшается на 55%, что превышает результаты растворимости измельченного ОВК в воде в отсутствие тока.

Элементный состав нерастворимого остатка ОВК после катодного выщелачивания, установленный на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой элементного анализа EDX JED-2201, представлен в таблице.

Состав твердого остатка, полученного после катодного выщелачивания ОВК при плотности тока 5 А/дм²

Элемент	мас. %	Соединение	мас. %
O	52,65	–	–
Si	43,51	SiO ₂	93,00
S	1,56	SO ₃	3,90
K	1,67	K ₂ O	2,01
V	0,69	V ₂ O ₅	1,19

Как видно из представленных данных, степень извлечения ванадийсодержащих компо-

нентов из ОВК в процессе катодного выделения составляет около 95%, что сопоставимо с результатами двухэтапного (водного и восстановительного) химического выделения ванадийсодержащих компонентов из дезактивированных катализаторов (до 98%).

Заключение. Проведенные исследования показали, что в процессе восстановительного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов в водных растворах, содержащих восстановители, а также при катодной поляризации ОВК степени извлечения ванадийсодержащих соединений из дезактивированных катализаторов возросли до 95%, что объясняется образованием более растворимых в воде соединений ванадия (II, III, IV). Электрохимическая обработка позволяет в 9 раз интенсифицировать процесс выделения ванадийсодержащих компонентов, совместить процесс первичного и восстанови-

тельного выделения, а также исключить стадию предварительного измельчения ОВК.

Литература

1. Зайцев, А. Н. Переработка и утилизация ванадийсодержащих шламов тепловых энергетических станций / А. Н. Зайцев, М. Н. Русакова // Новое в российской электроэнергетике. – 2002. – № 9. – С. 21–24.
2. Жарский, И. М. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сборник статей. – Минск, 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.
3. Курбатова, Л. Д. Комплексы ванадия в растворах серной кислоты / Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов // ЖНХ. – 2006. – Т. 51, № 5. – С. 908–910.

Поступила 28.02.2011