

# НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ВЕЩЕСТВ

УДК 541.138:669.691

И. М. Жарский, профессор (БГТУ); С. Е. Орехова, доцент (БГТУ); И. И. Курило, доцент (БГТУ)

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

В Республике Беларусь отсутствуют производства по утилизации и регенерации отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК), которые используются на ряде предприятий, производящих серную кислоту. Высокая стоимость и экологическая опасность основных компонентов ОВК обуславливают необходимость разработки высокоэффективных технологий их переработки. С использованием ряда электрохимических методов изучены термодинамические и кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих в кислых электролитах, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления. Установлена целесообразность использования электрохимического метода для разработки технологии утилизации и регенерации ОВК.

In the Republic of Belarus regeneration and recycling of the worked-out vanadic catalysts (WVC), used in the production of sulfuric acid at a number of enterprises is not made. High cost and ecological danger of their basic components cause the necessity of the development of highly effective technologies of their processing. Using a number of electrochemical techniques studied the thermodynamic and kinetic characteristics of oxidation-reduction processes in acidic electrolyte containing vanadium compounds in different oxidation states are studied. The data obtained showed the feasibility of using electrochemical method in the development of technology of regeneration and recycling of the WVC.

**Введение.** В настоящее время мировое потребление ванадия достигает около 50 тыс. т в год. До 90% общего потребления ванадия приходится на металлургию. Соединения ванадия, обладающие ценными каталитическими, люминесцентными, полупроводниковыми и другими свойствами, находят все большее применение в радиоэлектронной, лакокрасочной, текстильной, керамической, а также химической промышленности, в частности, при производстве катализаторов для синтеза  $H_2SO_4$ . Хотя запасы ванадия в мире достаточно высоки – 4,26 млн. т, он относится к редким металлам. Это объясняется отсутствием рудных месторождений, содержащих более 1–2% ванадия и обеспечивающих рентабельность его добычи.

Из-за отсутствия в Республике Беларусь ванадийсодержащих руд приоритетное значение приобретает использование вторичных ресурсов. Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают твердые отходы

сжигания мазутов на энергетических установках ТЭС, а также отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Содержание  $V_2O_5$  в отходах ТЭС в среднем составляет 5–15%, а в отработанных катализаторах 5–10% [1]. Затраты на переработку ОВК и выделение содержащихся в них ванадийсодержащих компонентов в 2–3 раза меньше, чем затраты на их добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку.

Разработка и внедрение высокоэффективной комплексной технологии утилизации и переработки ОВК позволит предусмотреть рециркуляцию всех основных составляющих, а также решить экологические проблемы, связанные с опасностью вторичного загрязнения окружающей среды ванадийсодержащими веществами при долгосрочном хранении дезактивированных катализаторов перед их вывозом на переработку за рубеж.

Целью работы является исследование процессов выделения  $V_2O_5$  из ОВК сернокислот-

ного производства типа сульфованадата на силикагеле, которые используются на ОАО «Гродно Азот».

**Основная часть.** Поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. Потенциостатические поляризационные кривые снимали с шагом 50 мВ в анодную и катодную область. В качестве рабочих использовали платиновый, графитовый и диоксидсвинцовый электроды площадью 1,0 см<sup>2</sup>. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с использованием термостата марки U2<sup>C</sup> с точностью ±0,1°C. Составы электролитов и условия проведения исследований приведены в тексте и подрисуночных подписях.

Элементный состав ОВК, установленный на сканирующем электронном микроскопе JOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201, показал, что содержание ванадия в ОВК в десятки раз превосходит его количество в традиционном рудном сырье – титаномagnetитовых рудах – и в пересчете на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет в среднем 7–10%. Рентгенофазовый анализ ОВК показывает, что фазовый состав ОВК представлен α-кварцем, а также сульфатами, полисульфатами и ванадатами калия, натрия, алюминия, железа, меди.

Основные компоненты ОВК существенно отличаются по своей растворимости в водных растворах. Поэтому наиболее перспективными являются гидрометаллургические методы их переработки, сущность которых состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей, солей с последующим выделением основных компонентов из растворов выщелачивания. Применение гидрометаллургических методов позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные рабочие растворы, организовать практически безотходный рецикл «регенерация – изготовление ВК».

Проведенные в этом направлении исследования позволили предложить схему переработки ОВК, которая включает [2]:

- стадию измельчения ОВК;
- стадию выщелачивания водой всех водорастворимых компонентов ОВК. Для оптимизации водопотребления процесс целесообразно

проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз 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;

– стадию восстановительного выщелачивания. Использование восстановителей (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> и др.) позволяет получать соединения V<sup>3+</sup> и VO<sup>2+</sup>, более растворимые в водных растворах, а также полианионы смешанной валентности. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2–3 раза;

– термогидролитическое осаждение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из растворов выщелачивания.

Предложенная схема позволяет извлекать до 98 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащегося в ОВК.

С целью интенсификации стадий предлагаемого способа, включающих окислительно-восстановительные процессы, были проведены электрохимические исследования модельных кислых электролитов, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления, а также электролитов первичного и восстановительного выщелачивания ОВК.

Для изучения кинетических параметров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных ванадийсодержащих электролитах, были проведены потенциодинамические исследования модельных кислых растворов на основе соединений ванадия, а также растворов выщелачивания ОВК (рис. 1, 2).

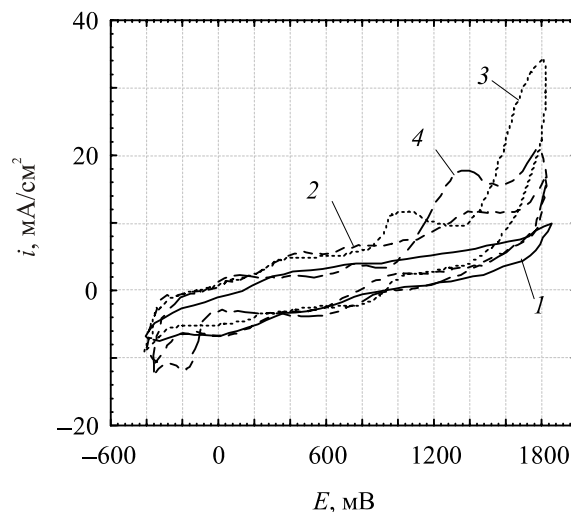


Рис. 1. Потенциодинамические  $i$ -,  $E$ -кривые для графитового электрода в модельных ванадийсодержащих электролитах.

Состав электролита, моль/дм<sup>3</sup>:

- 1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1; 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,001;
- 3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,001 + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,002;
- 4 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,001 + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,002.

Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

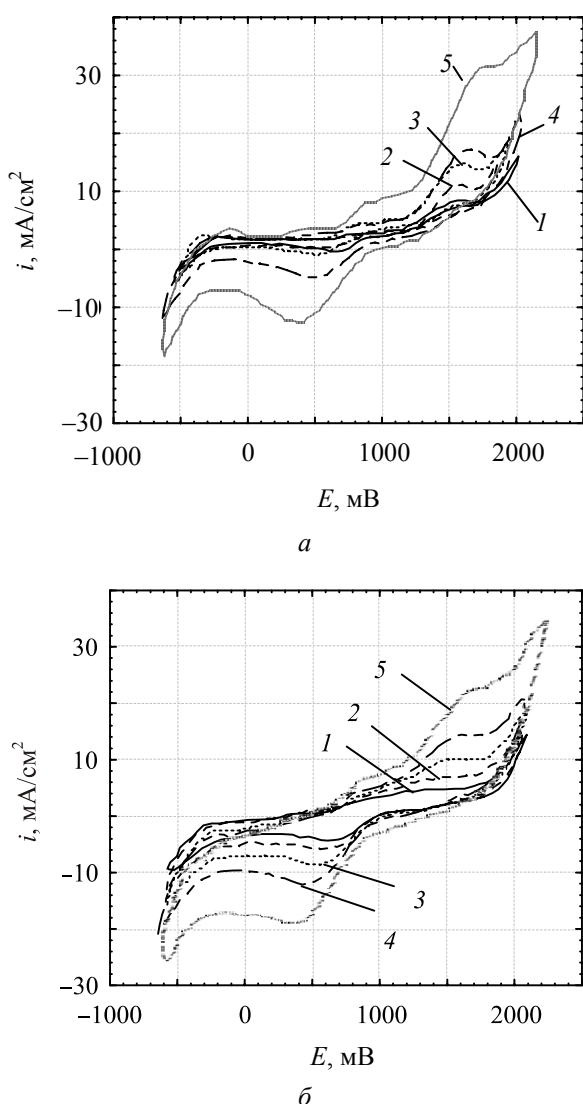
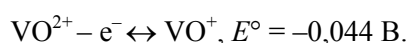
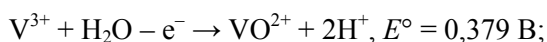
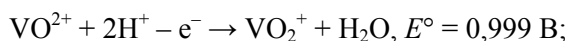


Рис. 2. Потенциодинамические  $i$ - $E$ -кривые для графитового электрода в электролитах первичного (а) и восстановительного выщелачивания (б).

Скорость развертки потенциала, мВ/с:  
1 – 25; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 500

Осуществленные исследования показали, что для ванадийсодержащих электролитов пики анодного тока, наблюдаемые на анодной ветви поляризационной кривой в области потенциалов  $-200$ – $(-300)$  мВ,  $300$ – $400$  мВ,  $1000$ – $1100$  мВ и  $1300$ – $1400$  мВ, соответствуют процессам стадийного окисления соединений ванадия (III–IV) до соединений ванадия в более высоких степенях окисления в соответствии с реакциями:



В случае использования модельных растворов, содержащих восстановители, в анодной области можно зафиксировать пики тока, соответствующие процессам окисления восстановителей.

Проведенные ранее исследования термодинамической вероятности образования и устойчивости различных валентных форм ванадия в сернокислых электролитах выщелачивания показали, что в равновесных системах на основе различных ионизированных валентных форм ванадия равновесие смещено в сторону образования соединений ванадия (IV) [3]. Поэтому при анодной поляризации графитового и платинового электродов в растворах, длительно хранившихся на воздухе, анодные пики, соответствующие процессам окисления  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$ , постепенно сглаживаются.

Из анализа полученных анодных поляризационных кривых установлено, что наиболее оптимальным диапазоном рабочих потенциалов и плотностей тока для проведения электрохимического окисления соединений ванадия из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов является потенциал от  $1,1$ – $1,3$  В и плотность тока  $2$ – $10$  А/дм<sup>2</sup>.

Потенциостатические зависимости, полученные для графитового электрода в модельных ванадийсодержащих электролитах, были обработаны в полулогарифмических координатах, и на основании полученных данных были рассчитаны значения коэффициентов  $b$  уравнения Тафеля, приведенные в таблице.

#### Коэффициенты $b$ уравнения Тафеля

Состав электролита, моль/дм <sup>3</sup>	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	
	$i \leq 2$	$i \geq 2$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1	0,060	0,077
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 + $\text{V}_2\text{O}_5$ 0,001	0,055	0,072
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 + $\text{V}_2\text{O}_5$ 0,001 + + $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0,002	0,053	0,061
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 + $\text{V}_2\text{O}_5$ 0,001 + + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,002	0,048	0,057

Как видно из представленных данных, для всех случаев коэффициент  $b$  уравнения Тафеля близок к  $0,059$  В. Это позволяет сделать вывод, что в процессе анодного окисления лимитирующей является электрохимическая стадия с участием одного электрона.

С целью установления лимитирующих стадий и природы факторов, тормозящих окислительно-восстановительные процессы, протекающие в электролитах выщелачивания ОВК, были проведены исследования на вращающемся дисковом электроде.

Циклические вольтамперограммы, снятые в растворе первичного выщелачивания ОВК при

различных скоростях вращения дискового электрода для скорости развертки потенциала 100 мВ/с, представлены на рис. 3.

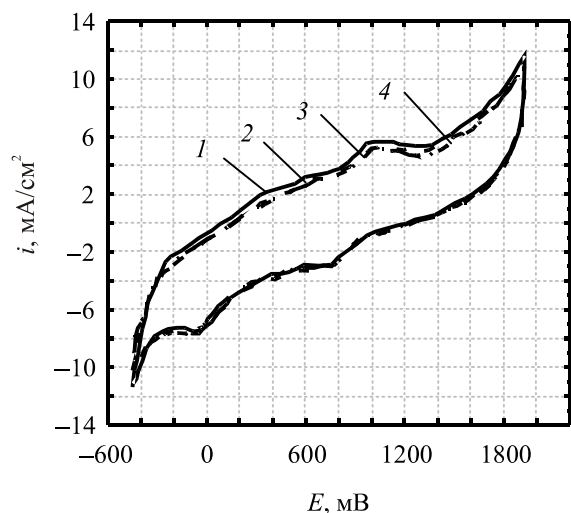


Рис. 3. Потенциодинамические  $i$ -,  $E$ -кривые в электролите первичного выщелачивания. Скорость вращения дискового электрода, об/мин: 1 – 0; 2 – 1000; 3 – 2000; 4 – 6000. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с

Как следует из рисунка, для всех исследуемых электролитов увеличение скорости вращения дискового электрода не оказывает существенного влияния на вид поляризационных кривых. Такой эффект может служить доказательством того, что лимитирующей стадией окислительно-восстановительных процессов является электрохимическая стадия переноса заряда. Однако данная зависимость также наблюдается и в случае, если лимитирующей стадией является химическая реакция, которая предшествует электрохимической стадии либо следует за ней.

Значения эффективной энергии активации анодных процессов ( $A_{эф}$ ), рассчитанные с использованием температурно-кинетического метода, а также установленная зависимость между величинами  $A_{эф}$  и электродным потенциалом (рис. 4) подтверждают данное предположение.

Анализ полтерм анодных и катодных процессов показал, что повышение температуры для всех типов электродов ведет к росту скорости электродного процесса, но это увеличение скорости различно для разных областей потенциалов. Значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что для всех типов электродов в сернокислых ванадийсодержащих электролитах в области до 2000 мВ процесс лимитируется электрохимической стадией. Экстремальная зависимость  $A_{эф}$  от потенциала поляризации свидетельствует об участии в анодном процессе воды или присутствующих в растворе анионов. На-

большей каталитической активностью в анодном процессе обладает платина, наименьшей – диоксид свинца.

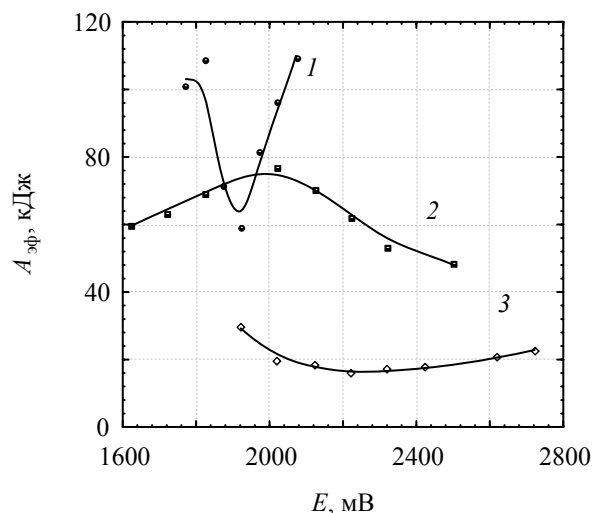
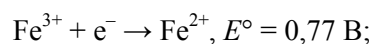


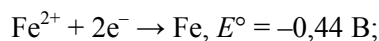
Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации анодных процессов от потенциала поляризации. Состав электролита, моль/дм<sup>3</sup>: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,001. Материал электрода: 1 – платина; 2 – графит; 3 – диоксид свинца

Определение порядка реакций по V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и констант скоростей электродных реакций при потенциалах 0,36 и 1,30 В проводили дифференциальным способом. При расчетах этим способом использовали данные потенциостатических исследований, полученные для платинового электрода в сернокислых модельных растворах, содержащих различное количество оксида ванадия (V). На основании анализа кинетических кривых установлена линейная зависимость между  $\ln(-i_k)$  и  $\ln(c(V_2O_5))$ , где  $i_k$  – катодная плотность тока (рис. 5).

Как видно из представленных данных, константы скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих на платине в области потенциалов 0,36 и 1,30 В, равны 4,82 и 2,06, а порядок этих реакций по V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,15 и 0,22 соответственно. Нецелочисленные значения порядка реакций по V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> могут свидетельствовать о протекании при этих потенциалах побочных химических и электрохимических процессов.

Потенциодинамические исследования (рис. 1–3) показали, что на катодной ветви поляризационной кривой в области потенциалов 0,1–0,2 и 0,7–1,0 В наблюдаются пики катодного тока, а также небольшие площадки предельного тока, соответствующие процессам восстановления окисленных форм ванадия и катионов металлов, входящих в состав ОВК:





Катодная поляризация ОВК в электролизере с донным катодом при первичном выщелачивании приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора – более 60% от его исходной массы, что соответствует содержанию ванадия в носителе.

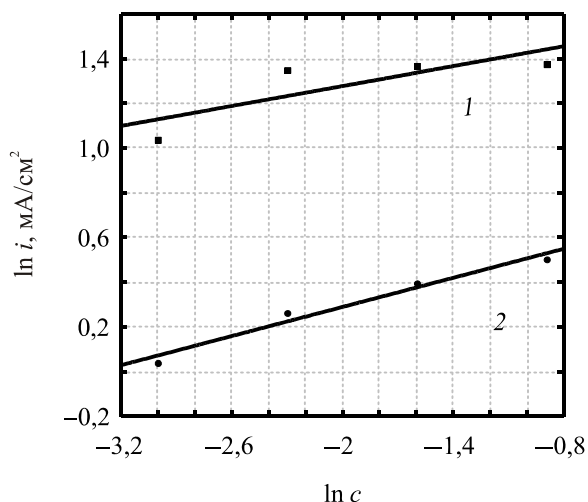


Рис. 5. Зависимости логарифма скорости электрохимического процесса от логарифма концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$  в растворе.

Электродный потенциал, В:

1 – 0,36; 2 – 1,3.

Для изучения возможности исключения стадии измельчения ОВК и совмещения стадий первичного и восстановительного выщелачивания были изучены процессы катодного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из измельченного и гранулированного ОВК. Проведенные исследования выявили, что при катодной поляризации в течение одного часа содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  в электролите уменьшилось от 0,05 до 0 моль/дм<sup>3</sup>, а масса твердого осадка снизилась на 55%. Это существенно больше, чем потеря массы при растворении измельченного ОВК в воде.

Анализ элементного состава нерастворимого остатка ОВК после катодного выщелачивания показал, что с учетом потери массы степень извлечения  $\text{V}_2\text{O}_5$  из ОВК в процессе катодного выщелачивания составляет около 95%, что сопоставимо с результатами двухэтапного (водного и восстановительного) химического выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК.

При катодной поляризации раствора электрохимического выщелачивания в диафрагменном электролизере при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> на катоде наблюдается процесс активного выделения водорода и существенное подщелачи-

вание раствора в прикатодной области. При этом происходит образование дендритообразного осадка продуктов катодного восстановления и гидролиза компонентов электролита. Анализ элементного состава осадков, полученных в прикатодной области при электрохимической поляризации раствора в течение 1 ч, показал, что в состав осадка входит около 40% ванадия.

Процесс анодного окисления компонентов раствора катодного выщелачивания проводили в электролизере с донным графитовым анодом при плотностях тока 1 и 5 А/дм<sup>2</sup>. Результаты изменения концентрации ванадия (V) в процессе электролиза представлены на рис. 6.

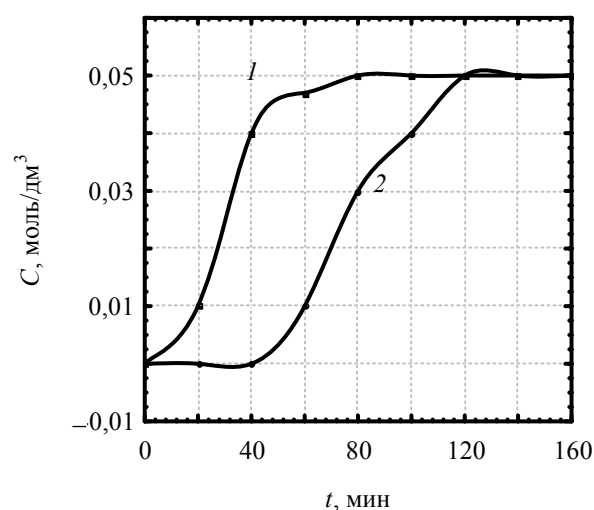


Рис. 6. Изменение концентрации ванадия (V) в процессе анодного окисления раствора катодного выщелачивания ОВК

Как видно из представленных зависимостей, при анодной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> в течение первых 40 мин электролиза концентрация  $\text{V}_2\text{O}_5$  практически не изменялась, что можно объяснить низким содержанием соединений ванадия в растворе и сопоставимостью скоростей катодного восстановления и анодного окисления при этой плотности тока. При дальнейшей анодной поляризации начинают протекать процессы анодного окисления соединений ванадия (III–IV) до ванадия (V), а также химическое окисление этих соединений выделяющимся при электролизе кислородом.

Увеличение плотности тока до 5 А/дм<sup>2</sup> позволяет существенно интенсифицировать анодный процесс. При плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> увеличение содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдается уже в начальный период электролиза. Максимальное содержание пентавалентного ванадия достигается после одного часа анодной поляризации. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к интенсификации процессов гидролиза и выделению в прианодной области осадка  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Анализ элементного состава показал, что в процессе электрохимического окисления ванадийсодержащих



кислых электролитов выщелачивания на аноде формируется осадок, содержащий около 85%  $V_2O_5$ . При этом требования ТУ-14-5-92-90 на технический оксид ванадия (V) следующие: не менее 72%  $V_2O_5$  и не более 0,5%  $S_{\text{общ}}$ .

**Заключение.** Методами хроновольтамперометрии, стационарной вольтамперометрии, вращающегося дискового электрода изучены кинетические характеристики окислительно-восстановительных процессов, протекающих на платиновом, графитовом и модифицированном диоксидсвинцовом электродах в модельных кислых электролитах, содержащих различные валентные формы ванадия, а также в растворах первичного и восстановительного выщелачивания ОВК. Установлены области потенциалов, соответствующие процессам стадийного окисления ванадийсодержащих компонентов в низких степенях окисления до  $V_2O_5$ , а также процессам стадийного восстановления соединений ванадия (V) до соединений ванадия (III–IV). Определены порядки анодных реакций по  $V_2O_5$ . Рассчитаны значения коэффициентов  $b$  уравнения Тафеля. Установлена зависимость между величиной эффективной энергии активации анодных процессов от значения электродного потенциала и сделан вывод о природе лимитирующих факторов для различных типов электродных материалов.

Полученные данные показали возможность использования электрохимических методов в процессе комплексной переработки ОВК для решения следующих задач:

– совмещения стадий первичного и восстановительного выщелачивания и увеличения степени извлечения ванадийсодержащих компонентов в процессе электрохимического выщелачивания ОВК;

– катодного восстановления ванадийсодержащих компонентов из рабочих электролитов непосредственно в процессе выщелачивания;

– электрохимического окисления предгидролизных растворов;

– анодного выделения  $V_2O_5$  из растворов выщелачивания ОВК.

Проведенные исследования представляют существенный практический интерес для оптимизации стадии выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК, увеличения степени извлечения соединений ванадия, уменьшения расхода реагентов, оптимизации водопотребления, разработки замкнутого рецикла «выщелачивание – регенерация рабочих растворов», обеспечения экологической безопасности процесса переработки ОВК.

### Литература

1. Жуковский, Т. Ф. Ресурсосберегающая технология получения ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства / Т. Ф. Жуковский // Экология – образование, наука и промышленность: материалы Междунар. науч.-метод. конф., 23–25 янв. 2002 г. / БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород, 2002. – С. 58–67.

2. Регенерация  $V_2O_5$  из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сб. статей. – 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.

3. Электрохимические свойства окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия / И. М. Жарский [и др.] // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 2. – С. 29–33.

*Поступила 31.03.2010*