

ВОЗМОЖНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

С. В. Орехова, И. А. Левицкий, С. Л. Радченко, Ю. С. Радченко

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск

В Республике Беларусь предприятиями ОАО «Гродно Азот», ОАО «Гомельский химический завод» и другими при получении серной кислоты на стадии окисления SO_2 в SO_3 применяются ванадиевые катализаторы (ВК) на носителе из кремнезема. Ежегодно 20 % используемых катализаторов теряют свою активность и подлежат замене.

В настоящее время в нашей стране переработка отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) не производится. Деактивированные ВК вывозятся на переработку в Россию за счет собственных средств предприятий. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 соединения ванадия относятся ко второму и третьему классам опасности. Из-за достаточно высокой растворимости компонентов ОВК его долгосрочное хранение перед вывозом создает возможность загрязнения окружающей природной среды химически опасными веществами.

Соединения ванадия, входящие в состав ОВК, имеют высокую стоимость, их производство относится к энергоемким. Таким образом, высокая ценность ОВК и их экологическая опасность обуславливают необходимость разработки высокоэффективной ресурсосберегающей экологически безопасной технологии переработки и утилизации ванадийсодержащих отходов.

ОВК представляют собой серо-желтые искаженные цилиндры высотой около 2 см и диаметром порядка 0,6 см, которые перед исследованием измельчают на планетарной мельнице до размеров частиц 300 – 1000 нм, и удельной поверхности – 40 м²/г.

Согласно данным, полученным методом сканирующей электронной микроскопии, исследуемые ОВК имеют следующий элементный состав, %: O – 43,39; Si – 18,90; C – 10,30; S – 10,20; K – 9,09; V – 4,20; Na – 2,01; а также Al, Ca, Fe, Cu, Zn (менее 1).

Рентгенофазовый анализ показывает, что фазовый состав исследуемого отхода представлен α -кварцем, а также сульфатами, полисульфатами и оксидами вышеперечисленных металлов.

Согласно данным дифференциально-термического анализа установлено, что при температурной обработке ОВК 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 эндоэффекта в области температур 540 – 820 °С, вероятно, связано с разложением сульфатов. Потеря массы – 16 %. При дальнейшем повышении температуры никаких превращений не зафиксировано.

В пересчете на оксиды химический состав ОВК выражается следующим образом, %: 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 – С.

Одним из путей утилизации ванадийсодержащих отходов предлагается их использование в составе цветных стекол и глазурей для декорирования керамических изделий. Проведем анализ химического состава ОВК с точки зрения стекловарения [1].

SiO_2 является стеклообразователем и используется как основной компонент силикагных стекол, повышающий их химическую и термическую устойчивость.

Оксиды K_2O , Na_2O , CaO , V_2O_5 , FeO , ZnO , CuO , SO_3 в той или иной степени выполняют роль плавней, понижая температуру плавления. Одновременное присутствие в составе ОВК K_2O и Na_2O обеспечивает полищелочной эффект, что приводит к улучшению технологических и эксплуатационных показателей.

V_2O_5 снижает вязкость и поверхностное натяжение силикатных расплавов, выполняет роль глушителя, является типичным красителем стекол, вызывает яркую люминесценцию, чистый V_2O_5 является полупроводником причем не только в твердом, но и жидком состоянии и обладает электронной проводимостью.

Al_2O_3 способствует стабилизации стеклообразного состояния.

С (углерод) во время варки цветного стекла окисляется, восстанавливая другие компоненты расплава, либо не позволяет им окисляться.

Таким образом, исследуемый материал можно представить в виде стеклообразующей системы $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (где $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, $\text{RO} = \text{FeO}+\text{ZnO}+\text{CuO}+\text{CaO}$), которая представляет определенный научный интерес вследствие значительного содержания в составе ОВК оксида ванадия (V) и, тем самым, обуславливает возможность синтеза окрашенных стекол и стекловидных покрытий с разнообразными физико-химическими характеристиками.

Известные в литературе данные свидетельствуют о достаточно широком применении соединений ванадия при получении глазурей и пигментов [2, 3], однако не содержат данных по использованию ОВК с этой целью.

Поэтому целью данной работы является исследование возможности применения отработанных ванадиевых катализаторов при синтезе фриттованных цветных глазурей для керамических изделий.

Как известно [2], глазурное покрытие, наносимое на поверхность керамических изделий, способствует их долговечности, предохраняет керамическую основу от загрязнения и придает ей высокие декоративно-эстетические свойства. Именно при получении глазурей с высокой декоративностью известно применение соединений ванадия [1, 2]. Во-первых, это спектр цветных покрытий, окраска в которых достигается за счет введения жаростойких ванадийсодержащих пигментов. Во-вторых, это группа кристаллических глазурей, которые характеризуются развитием на поверхности покрытия крупных кристаллов, хорошо различимых невооруженным глазом. Лучшие цветные кристаллические глазури получены на основе композиций $V_2O_5-TiO_2-CoO$, $V_2O_5-MoO_3$, $V_2O_5-TiO_2-ZnO$ при введении ванадиево-цинковых пигментов. Однако более предпочтительными являются глазури, сплавленные с красящими оксидами, так как получаемое в данном случае покрытие имеет более интенсивный блеск, характеризуется повышенной яркостью и чистотой цветового тона [2].

В соединениях с кислородом (оксидах) ванадий проявляет степени окисления от +2 до +5, причем все оксиды интенсивно окрашены [4]:

+5	V_2O_5	оранжевый;
+4	VO_2	темно-синий;
+3	V_2O_3	черный;
+2	VO	серый.

Соединения ванадия более сложного химического состава имеют окраску от зеленого до фиолетового цветов, а пигменты и глазури – от зеленого до синего.

Синтез глазурных фритт осуществлен в боросиликатной системе (количество вводимого ОВК – 40 – 55 %).

В качестве боросодержащего компонента вводили ортоборную кислоту, которая при нагревании обезвоживается и переходит в метаборную, а затем в оксид бора.

В указанной системе оксид бора проявляет стеклообразующее действие, обладает флюсующей способностью за счет образования легкоплавких эвтектических расплавов, снижает ТКП стекол и вязкость расплава, что

придает глазурям сильный блеск и разлив. Кроме того, известно [3], что V_2O_5 оказывает положительное влияние на окрашивающие свойства некоторых химических соединений.

Получение глазурных фритт проведено путем сплавления шихт в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л в пламенной газовой печи при температуре 1350 – 1400 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч.

Синтезированные боросиликатные расплавы не агрессивны. Кристаллизующих и опалесцирующих стекол при выработке не обнаружено. Стекла окрашены в черно-зеленый цвет, поверхность блестящая.

Приготовление глазури проводилось методом мокрого помола составляющих компонентов в агатовой ступке. Полученный глазурный шликер наносился на обожженную на утиль керамическую подложку методом полива.

В результате проведенного эксперимента получены декоративные глазурные покрытия преимущественно серо-зеленых тонов матовой и полуматовой фактуры. Оптимальный температурный интервал обжига покрытий составляет 950 – 1000 °С, ТКЛР – $(73 - 85) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, твердость по Моосу – более 5.

Проведенные исследования свидетельствуют о принципиальной возможности использования ОВК при синтезе цветных глазури, предназначенных для декорирования печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики. Применение глазури, синтезированных с использованием отработанных ванадиевых катализаторов, обеспечит снижение затрат на сырьевые материалы за счет отказа от дорогостоящих импортируемых красящих компонентов и позволит частично решить проблему утилизации ОВК.

Очевидно, что проведение дальнейших исследований в данной области, направленных на получение более качественных глазурных покрытий в широкой цветовой гамме, включающих корректировку составов, синтез глазури и изучение их физико-химических характеристик, является необходимым и целесообразным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л. : Химия, 1974. – 350 с.
2. Левицкий, И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. А. Левицкий. – Минск : БГТУ, 1999. – 396 с.
3. Пищ, И. В. Керамические пигменты / И. В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск : Выш. шк., 1987. – 132 с.
4. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск : Университетское, 1987. – 501 с.