

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21560

(13) С1

(46) 2018.02.28

(51) МПК

B 01J 23/92 (2006.01)

C 01G 31/00 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

(21) Номер заявки: а 20140566

(22) 2014.10.28

(43) 2016.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Крышилович Елена Владимировна; Курило Ирина Иосифовна; Жарский Иван Михайлович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2155638 С1, 2000.

ЖАРСКИЙ И.М. и др. Свиридовские чтения. - Вып. 7. - Минск: БГУ, 2011. - С. 50-57.

ЖАРСКИЙ И.М. и др. Труды БГТУ: Серия 3. Химия и технология неорганических веществ. - Минск, 2013. - С. 3-8.

ВУ 17007 С1, 2013.

RU 2110478 С1, 1998.

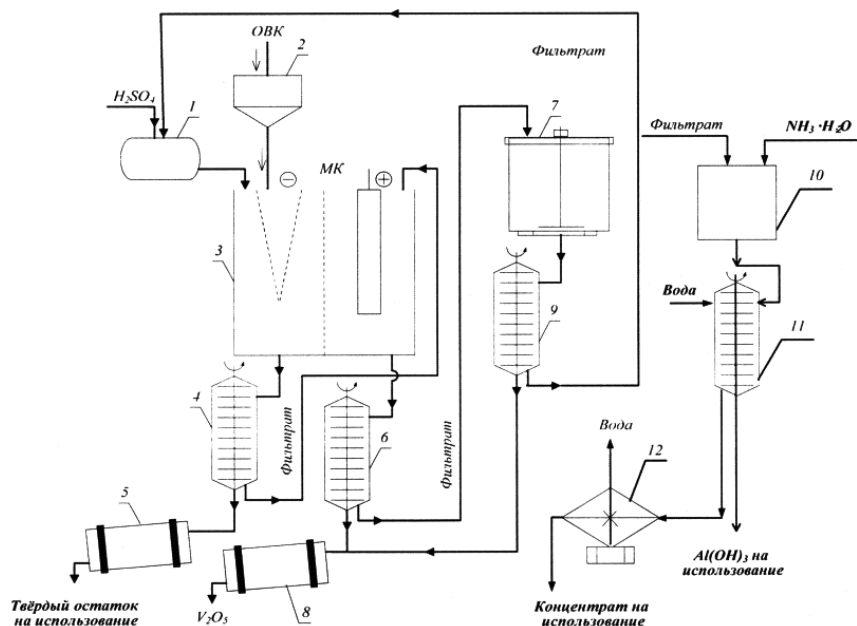
SU 1162093 А1, 1990.

UA 66406 С2, 2004.

БЕЗРУКОВ И.Я. и др. Известия высших учебных заведений // Горный журнал. - 1997. - № 11-12. - С. 244-249.

(57)

Способ переработки отработанного ванадиевого катализатора, включающий выщелачивание ванадийсодержащих соединений с последующим их окислением и выделением из раствора, отличающийся тем, что выщелачивание проводят раствором серной кислоты при рН, равном 1,2-1,3, при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж = 1:5 при комнатной



ВУ 21560 С1 2018.02.28

температуре в катодном пространстве диафрагменного электролизера с насыпным стальным катодом, графитовым анодом и катионообменной мембраной при катодной плотности тока 5 А/дм^2 , осадок отфильтровывают и сушат, фильтрат после выщелачивания подают в анодное пространство электролизера и окисляют при анодной плотности тока 5 А/дм^2 , после чего проводят термогидролитическое выделение ванадийсодержащих соединений.

Изобретение относится к химической и металлургической областям промышленности, использующим ванадиевые катализаторы, а также к переработке и обезвреживанию твердых токсичных ванадийсодержащих отходов.

Известен способ извлечения ванадия [1], включающий выщелачивание отработанного ванадиевого катализатора сернокислотного производства с получением кислого раствора, окисление соединений ванадия и их выделение из раствора, отличающийся тем, что перед окислением раствор нейтрализуют щелочным реагентом до рН выше 6,5, окисление осуществляют пропусканием воздуха через раствор, а ванадий выделяют добавлением кислоты до рН 4,8-6,3. Недостатками данного способа является сложность в аппаратном оформлении, переизбыток реагентов, связанный с использованием щелочи для нейтрализации, низкое содержание V_2O_5 в получаемом продукте (69 %).

Известен способ выщелачивания соединений ванадия [2], который включает выщелачивание соединений ванадия в среде минеральной кислоты при рН 1-2 при соотношении жидкой и твердой фазы около 1:1-3:1 с постепенным добавлением пероксида водорода. Остаток отделяют, а раствор отправляют на извлечение соединений ванадия известными способами. Указанный метод позволяет сократить время выщелачивания до 60 мин, повысить степень выщелачивания соединений ванадия до 99 %, степень использования пероксида водорода до 80 %. Недостатками данного способа являются широкий интервал рН, поскольку экспериментально установлено, что при рН = 2 растворимость V_2O_5 составляет менее 1 г/л, в то время как при рН = 1 - около 5,5 г/л, а также необходимость продолжительного поддержания определенных температур (от 30 до 70 °С).

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ переработки отработанного ванадиевого катализатора [3], включающий выщелачивание соединений ванадия, очистку раствора от мышьяка, окисление полученного раствора и последующее осаждение пентаоксида ванадия. Выщелачивание проводят водой в две стадии при 90 °С, затем полученный раствор подвергают окислению в электролизере с ионитовой мембраной, с последующим кипячением его и осаждением пентаоксида ванадия. Анодом служит платинированный титан, катодами - нержавеющая сталь, католитом - 5 %-ный раствор K_2SO_4 . В анодное пространство помещают раствор, полученный при водном выщелачивании отработанного ванадиевого катализатора. При кипячении окисленного раствора в течение 1,5 ч оксид ванадия (V) осаждается на 85 %, а твердый продукт содержит 90 % V_2O_5 . Недостатками данного способа является сложность в аппаратном оформлении, высокая стоимость анодного материала, переизбыток реагентов, связанный с использованием щелочи для нейтрализации, а также необходимость продолжительного поддержания определенной температуры на обеих стадиях выщелачивания (90 °С).

Задачей, на решение которой направлен заявляемый способ, является комплексная переработка отработанного ванадиевого катализатора при снижении потребления реагентов и энергии, сокращении времени переработки, упрощение процесса переработки.

Поставленная задача решается тем, что способ переработки отработанного ванадиевого катализатора, включающий выщелачивание ванадийсодержащих соединений с последующим их окислением и выделением из раствора, отличается тем, что выщелачивание проводят раствором серной кислоты при рН, равном 1,2-1,3, при соотношении твердой и

BY 21560 C1 2018.02.28

жидкой фаз Т:Ж = 1:5 при комнатной температуре в катодном пространстве диафрагменного электролизера с насыпным стальным катодом, графитовым анодом и катионообменной мембраной при катодной плотности тока 5 А/дм^2 , осадок отфильтровывают и сушат, фильтрат после выщелачивания подают в анодное пространство электролизера и окисляют при анодной плотности тока 5 А/дм^2 , после чего проводят термогидролитическое выделение ванадийсодержащих соединений.

Схема переработки отработанного ванадиевого катализатора показана на фигуре, где 1 - емкость; 2 - бункер; 3 - диафрагменный электролизер с насыпным стальной катодом и графитовым анодом; 4, 6, 9, 11 - фильтры; 5, 8 - барабанная сушилка; 7 - емкость для термогидролиза; 10 - емкость для нейтрализации фильтрата; 12 - испаритель.

Изобретение поясняется примером.

Переработку проводят при комнатной температуре в диафрагменном электролизере с железным насыпным катодом и графитовым плоским анодом.

Отработанный ванадиевый катализатор из бункера 2 и раствор серной кислоты ($\text{pH} = 1,2-1,3$) из емкости 1 поступают в катодное пространство электролизера 3. При катодной поляризации раствора электрохимического выщелачивания в диафрагменном электролизере на катоде образуется осадок, содержащий (мас. %): $\text{Na}_2\text{O} - 1,29$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,83$; $\text{SO}_3 - 10,50$; $\text{K}_2\text{O} - 8,39$; $\text{V}_2\text{O}_5 - 69,58$. Твердый остаток после катодного выщелачивания содержит (мас. %): $\text{SiO}_2 - 93,00$; $\text{SO}_3 - 3,90$; $\text{K}_2\text{O} - 2,01$; $\text{V}_2\text{O}_5 - 1,19$. Образующийся катодный осадок отфильтровывается на фильтре 4, сушится в барабанной сушилке 5 и направляется на использование.

Фильтрат после катодного выщелачивания поступает в анодное пространство электролизера 3, где происходит окисление соединений ванадия (III, IV) и выделение осадка, содержащего V_2O_5 . Осадок промывается и отфильтровывается на фильтре 6, сушится в барабанной сушилке 8 и направляется на использование. Фильтрат поступает в емкость 7, кипятится, отделяется образовавшийся осадок V_2O_5 , фильтрат после корректировки по pH в емкости 1 возвращается в катодное пространство электролизера 3. Отфильтрованный на фильтре 9 осадок V_2O_5 промывают, высушивают в сушилке барабанного типа 8.

В растворе выщелачивания постепенно накапливаются ионы K^+ , Na^+ и Al^{3+} , поэтому в схему переработки ОВК введена стадия периодической нейтрализации раствора выщелачивания раствором $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Раствор аммиака дозируется к раствору выщелачивания в емкости 10 в количестве, необходимом для увеличения pH до 5-6. При этом образуется коагулянт $\text{Al}(\text{OH})_3$, который отделяется на фильтре 11. Раствор после отделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпаривается в испарителе 12 до концентрации ионов K^+ , равной 20 г/дм^3 .

Электролизер производительностью 1 кг/сут работает при токовой нагрузке 120 А и напряжении $4,0 \text{ В}$ (катодная и анодная плотности тока - 5 А/дм^2), удельные энергозатраты составляют $14,04 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$.

Преимуществами заявляемого способа являются комплексная переработка отработанного ванадиевого катализатора, сокращение количества используемых реагентов и расхода энергии на измельчение и сокращение времени выщелачивания, что достигается катодным восстановлением ванадийсодержащих компонентов. Предлагаемый способ позволяет извлекать до 95 % соединений ванадия из ОВК с содержанием V_2O_5 в готовом продукте до 87 %. Растворы, полученные после термогидролитического выделения соединений ванадия, используются повторно на стадии кислотного выщелачивания ОВК, что позволяет снизить себестоимость продукции и увеличить экологическую безопасность производства. Содержание соединений ванадия в твердых остатках выщелачивания составляет до 1,0 %, что позволяет использовать их для изготовления цветных глазурей.

Способ переработки отработанного ванадиевого катализатора с выщелачиванием ванадийсодержащих соединений и окислением предгидролизных растворов в двухкамерном электролизере с насыпным железным катодом и графитовым анодом позволяет решить поставленную задачу, а именно обеспечить комплексную переработку отработанного ва-

ВУ 21560 С1 2018.02.28

надиевого катализатора при снижении потребления реагентов и энергии, сокращении времени переработки, упрощение процесса переработки.

Данное изобретение может быть использовано на предприятиях по производству серной кислоты, в частности на ОАО "Гродно-Азот", ОАО "Гомельский химический завод".

Выделенный катодный осадок, твердый остаток после выщелачивания и V_2O_5 может быть использован в качестве коммерческого продукта на предприятиях, выпускающих строительные керамические изделия: ОАО "Керамика". г. Витебск, Минский кирпичный завод ОАО "Керамин", "Завод керамический Радошковичский", г. Радошковичи, ОАО "Минский завод строительных материалов". Концентрат, полученный в результате нейтрализации фильтрата и содержащий 20 г/дм^3 ионов K^+ , можно использовать для приготовления жидких комплексных удобрений, а гидроксид алюминия - в качестве коагулянта для очистки сточных вод.

Источники информации:

1. Патент России 2110478, МПК С 01G 31/00.
2. Патент Украины 66406, МПК⁷ С 22В 34/22, С 01G 31/00.
3. Патент России 2110478, МПК⁸ В 01J 23/00 (прототип).