

Е.В. Крышилович, С.Е. Орехова

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА
ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

Белорусский государственный технологический университет, Минск

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. Введение в сталь небольших количеств ванадия значительно увеличивает её упругость, прочность на истирание и сопротивление к разрыву. Увеличение спроса на ванадиевую продукцию повысило интерес к нетрадиционным источникам его получения, таким как ванадийсодержащие промышленные отходы. Основными ванадийсодержащими отходами являются отходы теплоэлектростанций, образующиеся при сжигании мазута, и отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Содержание оксида ванадия (V) в отходах ТЭС составляет в среднем 5–15%, а в ОВК – 5–10%.

Ванадиевые катализаторы широко используются в химической промышленности, так как они сочетают способность увеличивать скорость получения весьма ценных продуктов со стойкостью к большинству контактных ядов. Ежегодно в мире производят более 200 млн. тонн серной кислоты, на которые расходуется около 40 тыс. тонн катализаторов. Срок службы катализаторов составляет 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет – на нижних полках.

Главным источником ванадия являются железные руды, в которых содержание ванадия колеблется от 0,1 до 0,2%. Содержание V_2O_5 в отходах значительно и превышает содержание ванадия в природных соединениях. Затраты на переработку ОВК и выделение содержащихся в них ванадийсодержащих компонентов в 2–3 раза меньше затрат на их добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку [1]. Для этого вида отходов не требуются затраты на добычу и обогащение, что необходимо при переработке минерального сырья. Расход топлива на переработку снижается на 10–40%, а удельные капиталовложения – на 30–50%. В целом это огромный резерв повышения эффективности добычи ценного сырья. Кроме того, использование традиционных технологий добычи и переработки рудного сырья приводит к образованию огромных объемом вторичных ресурсов и отходов производства, являющихся техногенными загрязнителями окружающей среды соединениями ванадия. Всё это обуславливает актуальность разработки высокоэффективного комплексного способа переработки и утилизации ОВК.

Классификация ванадийсодержащих отходов по содержанию в них ванадия:

- отходы ТЭС, образующиеся при сжигании мазута: зольные остатки – содержание оксида ванадия (V) в среднем составляет 15–20%; шламы, полученные после нейтрализации образовавшихся на поверхности воздухонагревателя твёрдых продуктов сгорания, – содержание оксида ванадия (V) в среднем составляет 1,5–15%;

- отработанные ванадиевые катализаторы – содержание оксида ванадия (V) в среднем составляет 5–10%.

Классификация ванадийсодержащих отходов по количеству образующихся отходов:

- отходы ТЭС – многотонажные;

- отработанные ванадиевые катализаторы – ежегодно на сернокислотных заводах образуется сотни тонн ОВК.

Цель работы – изучение процессов восстановления и окисления в процессе переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) гидролитическим и электрохимическим методами.

Актуальность работы обусловлена тем, что в настоящее время в Республике Беларусь отсутствуют предприятия, занимающиеся переработкой ОВК. При этом предприятия, использующие ванадиевые катализаторы, вывозят их в РФ за собственный счет. Компоненты, входящие в ОВК, представляют ценность и могут быть использованы в ряде технологических процессов на предприятиях РБ, с одной стороны, а, с другой стороны, накопление и хранение ОВК перед вывозом представляет угрозу окружающей среде, так как соединения ванадия ядовиты.

Научная новизна работы определяется выбором конкретных восстановителей и окислителей, условий их эффективного использования для более полного выделения V_2O_5 из ОВК, а также определением характеристик используемых для выделения процессов, отсутствующих в литературе.

Практическая значимость определяется возможностью выделения оксида ванадия (V) из ОВК достаточно простыми и эффективными методами и возможностью его дальнейшего использования. Стоимость регенерации соединений ванадия значительно ниже стоимости добычи аналогичных соединений из природного сырья.

В Республике Беларусь основным потребителем ванадиевого катализатора является ОАО «Гродно Азот». Ежегодная потребность этого предприятия в катализаторах типа сульфованадата на силикагеле (СВС–5, марка А) составляет порядка 100 тонн. ОВК представляет собой серо-желтые искаженные цилиндры высотой около 2 см и диаметром порядка 0,6 см. Удельный вес ОВК от 500 до 700 кг/м³.

Ванадий в ОВК может присутствовать в степени окисления как +4, так и +5.

Согласно данным [2], полученным методом сканирующей электронной микроскопии EDX, исследуемый ОВК имеет следующий усредненный элементный состав (массовый %): О – 43,39; Si – 18,90; С – 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 так же сульфатами, полисульфатами и ванадатами вышеперечисленных металлов.

В пересчете на оксиды состав ОВК выражается следующим образом (массовый %): 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. Установлено, что содержание V_2O_5 в ОВК может варьироваться от 7,5 до 10,5%.

Технические условия ТУ-14-5-92-90: содержание оксида ванадия (V) в техническом оксиде ванадия (V) должно быть не менее 72 %.

Упрощенно схему переработки ОВК можно представить следующим образом (рисунок) [3]:

- 1) измельчение ОВК
- 2) растворение ОВК в воде при Т:Ж=1:5;
- 3) восстановительное выщелачивание при Т:Ж=1:5;
- 4) отделение твердого остатка после выщелачивания;
- 5) термогидролитическое выделение V_2O_5 из растворов;
- 6) отделение V_2O_5 от раствора.

Отработанные ванадиевые катализаторы из полиэтиленовых мешков засыпают в мельницу и пропускают через магнит для удаления из смеси железа. Далее выщелачивают ванадийсодержащие соединения из ОВК. Первичное выщелачивание протекает при пониженном pH (1,2–1,3) и наложении ультразвукового поля. Это способствует увеличению скорости растворения более чем в 40 раз. Для оптимизации водопотребления процесс целесообразно проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т:Ж) от 1:5 до 1:6. Отфильтрованный осадок отправляют на вторичное выщелачивание, а фильтрат – на термогидролиз.



Рисунок 1 – Принципиальная схема переработки ОВК

Восстановительное выщелачивание протекает в растворах сульфата натрия [4].

Отфильтрованный невосстановленный V_2O_5 промывают, высушивают. Полученный товарный продукт можно использовать для синтеза фриттованных цветных глазурей, окрашенных стекол и в качестве модифицирующей добавки, снижающей температуру спекания при получении форстеритовой керамики. Твердые остатки после выщелачивания соединений ванадия из ОВК могут быть использованы для варки стекол.

Литературные источники

1 Жуковский, Т. Ф. Ресурсосберегающая технология получения ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства / Т. Ф. Жуковский // Экология – образование, наука и промышленность: материалы международной научно-методической конференц., 23 – 25 января 2002 г. / БГТУ им. В. Г. Шухова – Белгород, 2002. – С. 58 – 67.

2 Крышилович, Е.В. Выделение соединений ванадия из ванадийсодержащих отходов / Е.В. Крышилович, С.Е. Орехова // Актуальные проблемы экологии и природопользования: сб. науч. тр. Всероссийской научной конференции, Москва, 21–22 апреля 2011 в 2 ч. – Москва: РУДН, 2011. – Вып. 13. – Ч. 1. – С. 402–408.

3 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: Белапуть, МПК (2011) C22B 34/22 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011.

4 Крышилович, Е.В. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов / Е.В. Крышилович, С.Е. Орехова, И.И. Курило // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – Мн.: «Беларуская навука», 2011. – № 3. – С. 32–36.

E.V. Kryshilovich, S.E. Orekhova

PROCESSING OF SULFURIC ACID PRODUCTION SPENT VANADIC CATALYSTS BY CHEMICAL METHOD

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

In work the urgency, the importance and scientific novelty of the chosen direction of researches is designated. Data of experimental researches on structure of spent vanadic catalysts (SPC) of type SVS of mark A, used on production association «AZOT» Grodno are presented. The scheme of SPC processing and a number of parameters for its realization, received experimentally is offered. Possibility of vanadium containing extracted product use in various industries is specified.