

И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук,

С.Е. Орехова, доц., канд. хим. наук,

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук,

С.Л. Радченко, ст. преп., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

В настоящее время мировое потребление ванадия достигает около 50 тыс. т в год. Наиболее широко (до 90%) ванадий используют в металлургии в качестве легирующей добавки при производстве высокопрочных, быстрорежущих, инструментальных и конструкционных сталей и чугунов. Благодаря его легирующим, раскисляющим и карбидообразующим свойствам повышается качество и эксплуатационные характеристики материалов. Ванадий применяют для получения сплавов на нежелезной основе. Перспективно использование чистого ванадия и его сплавов в ядерной энергетике, в авиакосмической промышленности. 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 сернокислотных катализаторов. Хотя запасы ванадия в мире достаточно высоки — 4,26 млн. т по содержанию чистого ванадия, он считается редким металлом. Это объясняется отсутствием рудных месторождений, содержащих более 1–2 % ванадия и обеспечивающих рентабельность его добычи. В странах СНГ основным природным сырьем для ванадиевой продукции являются титаномагнетитовые руды Качканарского месторождения (Россия), где концентрация оксида ванадия (V) составляет 0,14–0,17 %, а также руды Керченского месторождения содержащие около 0,07 %  $V_2O_5$ .

При отсутствии 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 оксида ванадия (V) в отходах ТЭС в среднем составляет 5–15 %, а в отработанных катализаторах 5–10 %. Для этого вида сырья не требуются затраты на добычу и его обогащение, что необходимо при переработке мине-

риального сырья. 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. Расход топлива снижается на 10–40 %, а удельные капиталовложения – на 30–50 % [1]. В целом это огромный резерв повышения эффективности. Кроме того, использование традиционных технологий добычи и переработки рудного сырья приводит к образованию огромных объемов вторичных ресурсов и отходов производства, являющихся техногенными загрязнителями окружающей среды соединениями ванадия. Ванадийсодержащие вещества весьма токсичны: токсическая доза для человека составляет 0,25 мг, летальная – 2–4 мг, для  $V_2O_5$  предельно допустимая концентрация в воздухе – 0,1–0,5 мг/м<sup>3</sup>. Соединения ванадия могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалительные и аллергические заболевания кожи.

Разработка и внедрение в Республике Беларусь высокоэффективной комплексной технологии утилизации и переработки ОВК позволит предусмотреть рециркуляцию всех их основных составляющих и получать около 2 т чистого  $V_2O_5$  в год, а также решить экологические проблемы, связанные с опасностью вторичного загрязнения окружающей среды при долгосрочным хранением дезактивированных ванадиевых катализаторов.

Анализ составов ОВК, проведенный методами EDX, РФА, дифференциально-термического анализа показал, что на предприятиях РБ используются одинаковые по основным, но различающиеся по сопутствующим компонентам катализаторы. Состав ОВК зависит от типа использованного катализатора, состава перерабатываемого сырья, качества газоочистки, места и длительности пребывания в контактном аппарате, длительности и условий хранения после выгрузки из контактного аппарата. В зависимости от различных параметров содержание  $V_2O_5$  в ОВК может варьироваться от 7,5 до 10,5%.

Использовать ОВК в основных ванадиевых производствах невозможно: в пиromеталлургии из-за высокого содержания серы и калия, а в гидрометаллургии — из-за очень большой кислотности. Кроме того, при переработке указанными методами безвозвратно утрачиваются соли калия и почти готовый носитель — кремнезем. Существенное различие по растворимости в воде электролитах основных компонентов обуславливает целесообразность использования гидрометаллургического метода для утилизации и регенерации ОВК. Применение гидрометаллургических методов позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступ-

ные, экологически безопасные рабочие растворы, организовать практически безотходный рецикл «регенерация – изготовление ВК».

Проведенные исследования позволили предложить схему двухэтапного выщелачивания ОВК, которая включает: 1) стадию первичного выщелачивания водой всех водорастворимых компонентов ОВК; 2) стадию восстановительного выщелачивания.

Максимальное количество оксида ванадия (V) (до 85 %) извлекается на первом этапе. Для оптимизации водопотребления и интенсификации процесса выщелачивание целесообразно проводить при соотношениях твердой и жидкой фаз (Т:Ж) от 1:5 до 1:6 и температуре до 50 °С. На втором этапе вымывается 8,5 % от общего количества и 56 % от массы  $V_2O_5$ , оставшейся в ОВК. Общая потеря массы образца по результатам трех этапов выщелачивания – 64,4 %. Суммарное извлечение  $V_2O_5$  составляет 94,35 % от общего его количества в навеске ОВК. Использование восстановителей ( $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $N_2H_5^+$ , восстановителей на основе природных материалов) в количестве 0,01–0,2 моль/л позволяет получать соединения  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ , а также полианионы смешанной валентности, которые более растворимы в водных растворах. Степень извлечения соединений ванадия при этом повышается в 2–3 раза. Проведенные исследования показали, что растворы первичного и восстановительного выщелачивания ОВК (рН 1,1–2,8) содержат сульфаты и ванадаты  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$ , сульфаты ванадия в различных степенях окисления, а также непрореагировавшие восстановители и продукты их окисления. Содержание ванадия в растворах первичного выщелачивания составляет около 0,172 моль/л; в растворах вторичного водного и восстановительного выщелачивания – 0,002 и 0,024 моль/л соответственно.

Так как гидролитическое осаждение соединений V(V) при кипячении или длительном хранении происходит при значениях рН 2,3–4,0 для выделения и концентрирования соединений ванадия из растворов выщелачивания был использован термогидролитический метод. Установлено, что предварительное химическое (окислители –  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ;  $H_2S_2O_8$ ) или электрохимическое анодное окисление предгидролизных растворов увеличивает скорость выделения гидрата оксида ванадия (V) в процессе термогидролиза на 60% по сравнению со скоростью термогидролиза неокисленных растворов. Исследования состава образовавшегося осадка методом EDX показало, что оксидный состав осадка представлен  $V_2O_5$  и  $K_2O$  в соотношении 93,19 : 6,81 мас.%. Проведенные расчеты показали, что в образовавшемся осадке 23,6% ванадия приходится на  $K_6V_{10}O_{28}$ , а 76,4% ванадия

на  $V_2O_5$  (требования ТУ-14-5-92-90 на технический оксид ванадия (V) не менее 72%  $V_2O_5$  и не более 0,5%  $S_{общ.}$ ).

Потенциостатическим и потенциодинамическим методами исследования платинового, графитового и диоксидсвинцового электродов в модельных растворах, содержащих соединения ванадия в различных степенях окисления, а также в растворах первичного и восстановительного выщелачивания ОВК определены области потенциалов, соответствующие процессам стадийного окисления различных форм V(II-IV) до V(V) в сернокислых электролитах. Установлено, что подкисление электролита за счет окисления воды приводит к интенсификации процесса гидролиза, в результате чего в анодном пространстве наблюдается образование осадка, содержащего около 95 мас.%  $V_2O_5$ .

Анализ катодных поляризационных кривых показал что для платины в области потенциалов 0,1–0,2 В, –0,4–(–0,3) В и –0,5–(–0,6) В, а для графита 0,4–0,5 В, –0,1–0,2 и –0,4–(–0,3) протекают процессы восстановления катионов металлов и окисленных форм ванадия. Установлено, что при катодной поляризации наблюдается интенсификация процессов гидролиза соединений, содержащихся в растворах выщелачивания, что приводит к образованию в катодном пространстве электролизера осадка малорастворимых соединений, содержащих около 40 мас.% ванадия. Увеличение катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> приводит к увеличению скорости образования ванадий-содержащего осадка в 9 раз.

Анализ составов твердых остатков (ТО), полученных после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК, проведенный методами EDX, РФА, дифференциально-термического анализа показал возможность их использования в качестве основного и одновременно красящего компонента при получении цветных сткол (цвет – черный) и цветных глазурей (цвет – серый, фактура – блестящая и полуматовая). В пересчете на оксиды химический состав ТО выражается следующим образом, мас. %:  $SiO_2$  – 88,68;  $SO_3$  – 4,93;  $K_2O$  – 2,13;  $V_2O_5$  – 3,65;  $Al_2O_3$  – 0,61. Потери при прокаливании ТО составляют 4,93% (за счет улетучивания оксидов серы). Согласно данным РФА в ТО оксид кремния находится в рентгеноаморфном состоянии, что положительно влияет на процессы стеклообразования: понижается температура синтеза стекловидных материалов и вязкость силикатных расплавов, изменяется их кристаллизационная способность. Проведен синтез окрашенных стекол в боросиликатной системе и цветных глазурей для декорирования керамики. Изучены их физико-химические

характеристики. Определены режимы варки стекольных шихт и термообработки образцов с глазурными покрытиями.

Экспериментальные составы стекол рекомендуется использовать для получения декоративных окрашенных стеклоизделий (стекла для витражей, вазы, пепельницы), глазурных покрытий – для декорирования печных изразцов, майолики, изделий художественной керамики. Таким образом, на основании проведенных исследований предложен метод комплексной переработки ОВК, позволяющий выделить ванадийсодержащие компоненты с высоким содержанием  $V_2O_5$ , отвечающие требованиям ТУ на данный реагент. Изучена возможность использования выделенных ванадийсодержащих компонентов, а также утилизации твердых остатков после выщелачивания ОВК в качестве импортзамещающих материалов при изготовлении цветных стекол и глазурей.

УДК 544.02/.03:546.654 – 3

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук; Г.С.Петров, доц, канд.хим.наук;  
Н.Н. Лубинский, мл. науч. сотр., И.Н. Кандидатова, студ.;  
И.А.Величко, студ. (БГТУ, г. Минск)

## НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В последние годы возобновился интерес к изучению физико-химических свойств кобальтитов редкоземельных элементов (далее РЗЭ) типа  $LnCoO_3$  (где  $Ln$  – редкоземельный элемент), что обусловлено наличием у этих соединений особых свойств (магнитных, электрофизических, каталитических и др.) [1-5] с целью расширения областей их практического использования. При этом наиболее изученными являются индивидуальные кобальтиты РЗЭ, а твердые растворы и нестехиометрические по катиону кобальтиты исследованы в гораздо меньшей степени.

Целью настоящей работы является изучение магнитных и электрофизических свойств ряда твердых растворов кобальтитов лантана, неодима  $LnCo_{1-x}Ga_xO_3$ , а также нестехиометричных по кобальту кобальтитов этих же РЗЭ  $LnCo_{1+x}O_3$ .

Образцы индивидуальных кобальтитов празсодима, твердых растворов  $PrCo_{1+x}O_3$ , ( $x = 0,00; 0,05; 0,1; 0,15$ ), а также кобальтитов-галлатов лантана  $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$  ( $x = 0 \div 1,0$ ), являющихся предметом исследования, синтезировали твердофазным методом из оксидов лантана, кобальта ( $Co_3O_4$ ), галлия. Все реактивы имели квалификацию "х.ч.". Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных